

REDAKTIONS-KOMITEE — COMITÉ DE RÉDACTION — COMITATO DI REDAZIONE

E. BRINER, Labor. de Chimie techn. et de
Chimie théorique de l'Université, Genève.

M. DUBOUX, Laboratoires de Chimie phys.
et d'Electrochimie de l'Université, Lausanne.

FR. FICHTER, Président
Chemische Anstalt der Universität, Basel.

P. KARRER, Chem. Institut der Universität,
Zürich.

A. PICTET, Vice-président, Laboratoire
de Chimie organique de l'Université, Genève.

H. RUPE, Chemische Anstalt der Universität,
Basel.

L. RUZICKA, Labor. für allg. und analyt.
Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

W. D. TREADWELL, Lab. f. allg. u. anal.
Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Sekretär: P. RUGGLI, Basel. — Secrétaire: G. BONHOTE, Bâle.

Schweizerische chemische Gesellschaft, Basel.
Copyright 1932 by: Société suisse de chimie, Bâle.
Società svizzera di chimica, Basilea.

Nachdruck verboten — Tous droits réservés.

Druck von Emil Birkhäuser & Cie., Basel.

Polyterpene und Polyterpenoide LXIII¹⁾.
 Über eine neue Synthese des Bisabolens

von L. Ruzicka und M. Liguori.

(10. XI. 31.)

In früheren Arbeiten wurde auf Grund des Abbaus²⁾ und der Bildung bei der Einwirkung von Säuren auf Nerolidol³⁾ für Bisabolen die Formel I aufgestellt. Letztere Bildungsweise ist zwar als Total-synthese zu bewerten, besitzt aber keine volle Beweiskraft für die Konstitution des Bisabolens, da sie in saurer Lösung vor sich geht, wobei man zur Beurteilung der stattgefundenen Isomerisierung auf Vergleiche mit analogen Fällen angewiesen ist³⁾. Da diese aus der Monoterpenreihe stammen, so wäre zum Beweis der Geltung der gleichen Prinzipien in der Sesquiterpenreihe eine einwandfrei-ere Synthese des Bisabolens sehr erwünscht. Dabei war noch zu berücksichtigen, dass sowohl das aus verschiedenen ätherischen Ölen wie das synthetisch zugängliche Bisabolen aus einem Gemische Isomerer



mit verschiedener Lage der Doppelbindungen an den drei Kohlenstoffatome 1, 8 und 13 bestehen, die im Bisabolen-trichlorhydrat (II) die Chloratome tragen. Und da man die verschiedenen Bisabolene ausschliesslich mit Hilfe des krystallisierten Trichlorhydrats miteinander zuverlässig vergleichen kann, so ist nur eine solche Synthese als „einwandfrei“ zu bezeichnen, die keine Zweifel über die Bindungs-orte der drei Chloratome im Bisabolen-trichlorhydrat offen lässt. Besonderes Augenmerk ist dabei auf das Chlor 8 zu richten, da vorläufig dessen Lage nur auf Grund der analogen Bildung von Dipenten-dichlorhydrat aus Terpinolen⁴⁾ gefolgert werden kann.

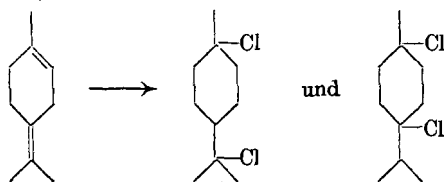
¹⁾ LXII. Mitt. Helv. 14, 1336 (1931).

²⁾ Ruzicka und van Veen, A. 468, 133 (1929).

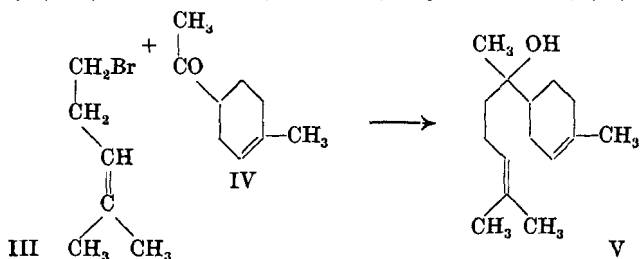
³⁾ Ruzicka und Capato, Helv. 8, 259 (1925).

⁴⁾ Wallach, A 239, 1 (1887).

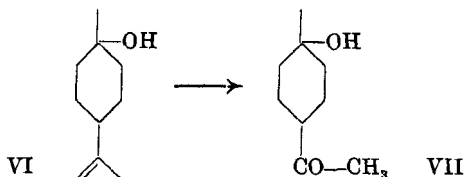
Da jedoch bei letzterer Reaktion auch Terpinen-dichlorhydrat beobachtet wurde¹⁾, so wäre der Bindungsort 4 für das eine Chlor



in II nicht ganz ausgeschlossen. Wir haben daher bei der Wahl der Synthese besonders diesen Punkt berücksichtigt, indem wir zunächst die Bildung eines Bisabolols (V) anstreben durch Einwirkung der Grignard'schen Verbindung aus 2-Methyl-5-brom-penten-(2) (III) auf 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) (IV):



Das Keton IV wurde von *Wallach* und *Rahn*²⁾ bei der Oxydation von p-Menthan-1,8,9-triol mit Chromsäure hergestellt. Wir haben es in einfacherer Weise gewonnen durch Einwirkung von Ozon auf β -Terpineol (VI):



Das dabei zuerst gebildete 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanol-(1) (Formel VII), das schon *Stephan* und *Helle*³⁾ als zweites Produkt bei der erwähnten Oxydation von p-Menthan-1,8,9-triol beobachteten, geht beim Spalten des Semicarbazons mit Oxalsäure unter Wasserabspaltung ins Keton IV über.

Das so gewonnene Bisabolol gab ein bei 79—80° schmelzendes Trichlorhydrat, das sich nach dem Mischschmelzpunkt als identisch mit dem des Bisabolens erwies. Erwähnt sei noch, dass die Daten⁴⁾ dieses synthetischen Bisabolols von denen eines früher bei der Ein-

¹⁾ *Wallach*, Terpene und Campher, Leipzig 1909, S. 311.

²⁾ A. 324, 89 (1902).

³⁾ B. 35, 2152 (1902).

⁴⁾ Die unten angegebenen Werte sind umgerechnet aus den beobachteten.

wirkung von Ameisensäure auf Nerolidol¹⁾ gewonnenen Sesquiterpenalkohols nur wenig abweichen; die etwas geringere Dichte des letzteren dürfte wohl auf die Beimengung geringer Mengen des aliphatischen Isomeren zurückzuführen sein.

$$\text{Bisabolol synthetisch } d_4^{20} = 0,924, n_D^{20} = 1,493$$

$$\text{aus Nerolidol } d_4^{20} = 0,920, n_D^{20} = 1,493.$$

Experimenteller Teil.

Herstellung des 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1).

Das als Ausgangsmaterial benützte β -Terpineol wurde bereitet durch fraktionierte Destillation des flüssigen Terpeneols des Handels. Die Daten waren:

$$\text{Sdp. } 92-94^\circ \text{ (12 mm), } d_4^{24} = 0,9184, n_D^{17} = 1,4788$$

Dieses Produkt zeigte auch bei langem Stehen keine Neigung zur Krystallisation. 100 g desselben wurden in 1 Liter käuflichen Hexans gelöst und mit Ozon unter Eiskühlung gesättigt. Nach dem Versetzen mit Wasser destillierte man das Lösungsmittel ab, neutralisierte mit Soda und zog das Gemisch erschöpfend mit Äther aus. Bei der fraktionierten Destillation (unter 12 mm) der so isolierten neutralen Spaltprodukte des Ozonids wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

1) 60—110°, 25 g, 2) 110—150°, 50 g, 3) 150—180°, 15 g

Aus der Fraktion 2 konnten 25 g Semicarbazon erhalten werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 195—196° schmolz.

3,720 mg Subst. gaben 7,65 mg CO₂ und 2,895 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O ₂ N ₃	Ber. C 56,40	H 8,90%
Gef. „	56,09	„ 8,71%

Es liegt hier also das Semicarbazon des 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanol-(1) vor.

Beim Regenerieren des Ketons wird gleichzeitig grösstenteils Wasser abgespalten. 25 g Semicarbazon erhitzte man mit 50 g Oxalsäure und 25 g Wasser 3 Stunden am kochenden Wasserbade und destillierte darauf mit Wasserdampf. Das Destillat wurde mit Soda alkalisch gemacht und nach dem Sättigen mit Kochsalz mehrmals mit Äther ausgezogen. Bei der Destillation des erhaltenen Öles sott die Hauptmenge (fast 11 g) bei 88—89° (12 mm) und zeigte folgende Daten:

$$d_4^{20} = 0,9385, n_D^{20} = 1,4710, M_D \text{ Ber. für } C_9H_{14}O \overline{I} = 41,10, \text{ Gef.} = 41,13$$

3,698 mg Subst. gaben 10,69 mg CO₂ und 3,44 mg H₂O

C ₉ H ₁₄ O	Ber. C 78,20	H 10,10%
Gef. „	78,41	„ 10,41%

¹⁾ Vgl. Anm. 3 auf S. 3.

Diese Fraktion bestand also aus dem Methyl-acetyl-cyclohexen. Neben einer kleinen Zwischenfraktion wurden bei der Destillation noch 3 g eines bei 137—142° (12 mm) siedenden Nachlaufes erhalten, der nach seinen Konstanten

$$d_4^{20} = 1,0238, n_D^{18} = 1,4755$$

aus Methyl-acetyl-cyclohexanol bestand und bei 1-stündigem Erhitzen mit Naphtalin- β -sulfosäure auf 160—180° unter Wasserabspaltung vollständig ins ungesättigte Keton überging.

Herstellung des 2-Methyl-5-brom-pentens-(2).

Der Aceto-propylalkohol wurde nach den bekannten Literaturangaben hergestellt. Die Verseifung des Bromäthyl-acetessigesters geschah durch 5-stündiges Kochen mit 200 cm³ Wasser und 40 cm³ konz. Salzsäure. Die saure Lösung wurde mit Pottasche gesättigt; das ausgeschiedene Öl behandelten wir mit wasserfreier Pottasche und erhitzen es dann zur Befreiung von Äthylalkohol auf 130°. Durch Aufnahmen im sechsfachen Volumen absoluten Äthers wurde das Produkt von der gelösten Pottasche getrennt und dann im Vakuum destilliert. Aus dem so erhaltenen Aceto-propylalkohol stellten wir nach den Angaben von *Franke, Kohn* und *Kovacevic*¹⁾ durch Einwirkung von 3 Mol Methyl-magnesiumjodid das 2-Methyl-pentan-2,5-diol her. Aus 31 g Aceto-propylalkohol wurden 24 g desselben vom Sdp. 118—120° (12 mm) erhalten, die zur Überführung ins Dibromid mit 120 cm³ bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt wurden. Es findet dabei Erwärmung statt und die Flüssigkeit färbt sich braunrot. Nach 12-stündigem Stehen goss man das Gemisch ins 6-fache Volumen Eiswasser und nahm das abgeschiedene Dibromid in Äther auf. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde die Substanz im Vakuum destilliert. Man erhielt dabei 39 g eines bei 82—90° (15 mm) siedenden Öls. Beim Rektifizieren siedet die Hauptmenge bei 82—85° (12 mm) als stark lichtbrechendes Öl, das sich beim Stehen allmählich dunkel färbt.

$$\begin{array}{l} 57,42 \text{ mg Subst. gaben } 37,98 \text{ mg AgBr} \\ \text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2 \quad \text{Ber. Br } 65,57 \quad \text{Gef. Br } 66,14\% \end{array}$$

Zur partiellen Bromwasserstoffabspaltung wurden 15 g des Dibromids mit 10 cm³ Eisessig und 10 g benzoesaurem Kalium $\frac{1}{2}$ Stunde am kochenden Wasserbade erwärmt, wobei sich reichlich Kaliumbromid abscheidet. Nach dem Versetzen mit Wasser und Abstumpfen der Essigsäure durch Soda wurde mit Äther ausgezogen. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes siedet bei 75—82° (55 bis 60 mm), während etwa ein Viertel bei 127—130° (55—60 mm) siedet und aus noch unverändertem Dibromid bestand, das durch eine noch-

¹⁾ M. 28, 1006 (1907).

malige Behandlung mit benzoesaurem Kalium ins Monobromid übergeführt werden konnte. Eine bei 75—78° (60 mm) siedende Mittelfraktion wurde genauer untersucht.

$$d_4^{25} = 1,220, n_D^{25} 1,471, M_D \text{ Ber. für } C_8H_{11}Br \overline{1} = 37,20, \text{ Gef.} = 37,40$$

4,512 mg Subst. gaben	7,35 mg CO ₂	und	2,81 mg H ₂ O
4,313 mg Subst. gaben	4,940 mg AgBr		
C ₈ H ₁₁ Br	Ber. C 44,20	H 6,80	Br 49,08%
	Gef. „ 44,42	„ 6,97	„ 49,04%

Herstellung des Bisabolols.

0,65 g gut mit Jod aktiviertes Magnesium wurden noch heiss allmählich mit einer Lösung von 4 g 2-Methyl-5-brom-penten-(2) in 20 cm³ absolutem Äther versetzt. Die Reaktion begann sofort und wurde durch gelindes Sieden am Wasserbade beendet. Nach 2-stündigem Stehen wurde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 3,3 g 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) in 10 cm³ absolutem Äther zugetropft. Die Umsetzung ging dabei nur langsam vor sich, so dass Kühlung nicht nötig war. Nach 12-stündigem Stehen wurde 3 Stunden am Rückfluss gekocht und dann durch Giessen auf Eis und Ansäuern mit Salzsäure aufgearbeitet.

Bei der Destillation des Reaktionsgemisches konnte etwa ein Drittel des Ketons unverändert zurückgewonnen werden. Die Hauptmenge bestand aus dem nach zweimaligem Fraktionieren bei 155–163° (12 mm) siedenden Bisabolol (3 g). Eine Mittelfraktion vom Sdp. 118–120° (0,5 mm), bzw. 155–157° (12 mm), besass folgende Daten:

$$d_4^{23} = 0,9223, n_D^{23} = 1,4917, M_D \text{ Ber. für } C_{15}H_{26}O \overline{2} = 69,86, \text{ Gef.} = 69,87$$

3,681 mg Subst. gaben	10,99 mg CO ₂	und	3,82 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₆ O	Ber. C 81,10	H 11,70%	
	Gef. „ 81,43	„ 11,61%	

Bisabolen-trichlorhydrat. Eine Lösung von 1 g Bisabolol in 20 cm³ absolutem Äther wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach 1-tägigem Stehen entfernte man das Lösungsmittel durch Evakuieren. Der zum grossen Teil fest werdende Rückstand wurde durch Aufstreichen auf Ton von flüssigen Anteilen befreit und dann einige Mal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 79–80° und blieb beim Mischen mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Bisabolen-trichlorhydrat anderer Herkunft unverändert.

3,677 mg Subst. gaben	4,912 mg AgCl
C ₁₅ H ₂₇ Cl ₃	Ber. Cl 33,70 Gef. Cl 33,12%

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XVIII¹⁾.
Über den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit cyclischer und
analoger aliphatischer Ketone mit Hydroxylamin

von L. Ruzicka und J. B. Buijs.

(21. XI. 31.)

*Petrenko-Kritschenko*²⁾ hat zusammen mit verschiedenen Mitarbeitern die Reaktionsgeschwindigkeit der 5- bis 7-gliedrigen Ringketone mit der von einigen aliphatischen Analoga verglichen. Von den zahlreichen Untersuchungen in dieser Richtung haben wir hier einige besonders typische Beispiele in Form einer Tabelle zusammengestellt (Tabelle 1).

Die angeführten Zahlen geben die nach einer Stunde umgesetzten Mengen der Ketone in Prozenten an beim Arbeiten bei 15° in 0,01-proz. Lösung in 50-proz. Alkohol.

Tabelle 1.

Umgesetzte Mengen der Ketone in Prozenten nach *Petrenko-Kritschenko*.

Keton	Anzahl C	Mit NH ₂ OH	Mit C ₆ H ₅ NHNH ₂	Mit KHSO ₃
Aceton	3	82	66	22
Methyl-äthyl-keton .	4	79,2	52	14
Methyl-propyl-keton .	5	74,6	38	12,4
Methyl-hexyl-keton	8	67,6	31	5,7
Diäthyl-keton . . .	5	37,9	11	1,8
Äthyl-propyl-keton .	6	36,8	10	2
Dipropyl-keton . .	7	31,4	7,5	0
Cyclo-pentanon . .	5	61,8	42,3	7
Cyclo-hexanon . . .	6	92,0	39,7	35
Cyclo-heptanon . .	7	44,2	26,9	4,8

Man ersieht daraus, dass die Reaktionsfähigkeit aliphatischer Ketone sehr von der Lage der Ketogruppe in der Kette abhängig ist. Methylketone reagieren wesentlich leichter als die Isomeren mit zentraler Lage des Carbonyls. Die cyclischen Ketone reagieren durchwegs rascher als die analogen aliphatischen Ketone mit gleicher Kohlenstoffzahl und zentral gelagertem Carbonyl. Abgesehen von

¹⁾ XVII. Mitt. Helv. 14, 1319 (1931).

²⁾ B. 34, 1702 (1901); A. 341, 150 (1907); B. 39, 1452 (1906).

der Ausnahmestellung des Cyclo-hexanons, das das reaktionsfähigste¹⁾ der drei untersuchten cyclischen Ketone ist, nimmt sonst bei analog gebauten Ketonen die Reaktionsleichtigkeit mit steigendem Molekulargewicht ab. *Petrenko-Kritschenko* zog aus diesem Verhalten die Schlussfolgerung, dass die aliphatischen Ketone nicht den Bau starrer offener Ringe besitzen können, wie es früher *Krafft*²⁾ annahm. Gerade die Tatsache, dass die Methyl-ketone besonders reaktionsfähig sind und die Umsetzung mit zunehmender Länge der an der Ketogruppe gebundenen Ketten kontinuierlich abnimmt, deutet auf sterische Hinderung hin, hervorgerufen durch die Beweglichkeit dieser Ketten.

Cyclo-hexanderivate zeigen aber nicht unter allen Umständen eine höhere Reaktionsfähigkeit als die analogen Abkömmlinge des Cyclopentanringes. So fand z. B. *Menschutkin*³⁾ eine Abnahme der Geschwindigkeit der Esterbildung cyclischer sekundärer Alkohole vom Fünf- über den Sechs- zum Sieben-ring. Sonst sind aber noch einige Fälle eines besonderen Verhaltens der Cyclohexanderivate bekannt geworden, wie z. B. bei der Aufspaltung der Bisulfitverbindungen der Ketone⁴⁾ und bei verschiedenen Umsetzungen der cyclischen Bromide, wobei sich das Cyclo-hexylbromid durchwegs reaktionsträger erwies als das Cyclo-pentyl- und das Cyclo-heptylbromid⁵⁾. Bestimmte Schlussfolgerungen aus solchen Beobachtungen zu ziehen ist nicht gut möglich, besonders wenn man noch den merkwürdigen Einfluss des Lösungsmittels in den wenigen daraufhin genauer untersuchten Fällen¹⁾ berücksichtigt.

Wir haben nun auch die Reaktionsfähigkeit einiger höhergliedrigen Ringketone untersuchen wollen, wobei wir uns zunächst auf die Oximbildung beschränken mussten, da schon Cyclo-octanon mit Bisulfit kaum mehr reagiert⁶⁾ und die Messung der Reaktion mit Phenylhydrazin nicht sehr einwandfrei zu sein scheint⁷⁾. Da wir die

¹⁾ Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin ist die Reaktionsfähigkeit zwar etwas geringer als bei Cyclo-pentanon; *Petrenko-Kritschenko* und *Konschin*, *Ж.* **35**, 404 (1903) (*C.* **1903**, I. 491) fanden aber, dass gerade die Reaktionsgeschwindigkeit der cyclischen Ketone bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin ausserordentlich stark vom Lösungsmittel beeinflusst wird; so reagiert Cyclo-hexanon in Benzol-, Nitrobenzol- und Petrolätherlösung wesentlich rascher als Cyclo-pentanon und Cyclo-heptanon, während in Eisessiglösung die Verhältnisse wieder umgekehrt liegen.

²⁾ *Krafft*, Lehrbuch der organischen Chemie, 390 (1897).

³⁾ *C.* **1906**, II. 1402.

⁴⁾ *Petrenko-Kritschenko*, *A.* **341**, 164 (1907).

⁵⁾ *Loevenich*, *Utsch*, *Moldrickx* und *Schaefer*, *B.* **62**, 3084 (1929).

⁶⁾ *Ruzicka* und *Brugger*, *Helv.* **9**, 396 (1926).

⁷⁾ Man sollte bei der einzigen in Betracht kommenden Bestimmungsmethode für das Phenylhydrazin nach *E. v. Meyer*, *J. pr.* [2] **36**, 115 (1887), die jodometrisch ausgeführt wird, keinen Überschuss von Jod anwenden, da dieses auch die Phenylhydrazone angreift.

Messungen bei den höhermolekularen Verbindungen infolge geringer Löslichkeit¹⁾ in absolutem Alkohol ausführen mussten, so waren zur Ermöglichung zuverlässiger Vergleiche genötigt, auch die von *Petrenko-Kritschenko* ausgeführten Messungen nochmals in diesem Lösungsmittel zu wiederholen.

Vorbereitung der zu den Bestimmungen nötigen Chemikalien.

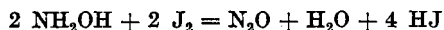
Die zu untersuchenden Ketone wurden grösstenteils über die durch Umkrystallisieren bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt gereinigten Semicarbazone gewonnen. Die Spaltung der letzteren geschah durch Erhitzen mit 2 Mol Oxalsäure in konzentrierter wässriger Lösung am Wasserbade. Für die Messungen wurde eine nach mindestens zweimaliger Destillation abgetrennte Mittelfraktion der Ketone genommen. Nur das Aceton wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt und das Diheptyl-keton durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, wonach es bei 43° schmolz.

Das käufliche Hydroxylamin-chlorhydrat wurde durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Der als Lösungsmittel benützte Alkohol wurde durch Kochen mit Zinkstaub und Kaliumhydroxyd von Aldehyd und Säure befreit.

Über die quantitative Bestimmung des Hydroxylamins.

*Ölander*²⁾ hat unter Benützung der älteren bei der jodometrischen Bestimmung des Hydroxylamins gemachten Erfahrungen eine verbesserte empirische Schnellmethode ausgearbeitet, die von den drei Fehlerquellen, die mit der Umsetzung



verbunden sind, nämlich 1) unvollständiger Verlauf, 2) Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, 3) teilweise Bildung von Nitrit, die ersten zwei ausschaltet, indem man die Bestimmung unter Durchleiten von Kohlendioxyd und Zusatz eines Phosphatpuffers ausführt. Um die nicht zu vermeidende Bildung von Nitrit in Rechnung ziehen zu können, führte *Ölander* eine ganze Serie von Bestimmungen mit Hydroxylaminlösungen von bekanntem Gehalt aus und erhielt so die nötigen Korrektionsfaktoren.

Wir mussten nun solche Korrektionsfaktoren für die von uns bei den Messungen eingehaltenen Bedingungen neu bestimmen. In einem mit Kohlendioxyd gefüllten *Erlenmeyer*-Kolben wurden 10 cm³ 0,03-n. Jodlösung, 50 cm³ Phosphatpuffer von p_H = 7,5 (9,968 g Na₂HPO₄ · 12 H₂O und 1,452 g KH₂PO₄ pro Liter) und die alko-

¹⁾ Die höchstgliedrigen Ringketone konnten allerdings nicht miteinbezogen werden, da man z. B. beim Cyclo-triakontanon genötigt sein würde, in so kleinen Konzentrationen zu arbeiten, dass die Genauigkeit der Bestimmungen ungenügend geworden wäre.

²⁾ Z. physikal. Ch. 129, 1 (1927).

liche Hydroxylaminlösung gebracht, worauf man den Jodüberschuss mit 0,02-n. Thiosulfatlösung zurücktitrierte unter Einhaltung einer konstanten Temperatur von 15°. In der Tabelle 2 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die Mengen des Hydroxylamins sind in 10⁻⁶ Mol und das Jod in cm³ 0,01-n. Lösung angegeben.

Die Hydroxylaminlösung wurde in folgender Weise bereitet. 50 cm³ 0,08-molarer Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat in absolutem Alkohol wurden in einem Messkolben von 100 cm³ unter andauerndem Schütteln mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge neutralisiert, dann mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und von abgeschiedenem Kaliumchlorid durch ein Jenaer Glasfilter filtriert. Bei diesen Operationen wurde die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, wodurch man gleichzeitig kleine Mengen überschüssigen Natriumhydroxyds als Bicarbonat ausfällte. Diese Lösung wurde dann bei 0° aufbewahrt.

Tabelle 2.
Zur jodometrischen Bestimmung von Hydroxylamin.

NH ₂ OH 10 ⁻⁶ Mol	Jod cm ³ 0,01-n.	$\frac{J}{\text{NH}_2\text{OH}}$	NH ₂ OH 10 ⁻⁶ Mol	Jod cm ³ 0,01-n.	$\frac{J}{\text{NH}_2\text{OH}}$
2	0,63	3,15	32	8,45	2,64
4	1,25	3,13	36	9,48	2,63
6	1,72	2,87	40	10,50	2,63
8	2,28	2,85	44	11,52	2,62
10	2,82	2,82	48	12,55	2,61
12	3,34	2,78	56	14,60	2,61
14	3,82	2,73	64	16,66	2,60
16	4,30	2,70	72	18,71	2,60
18	4,81	2,69	80	20,75	2,59
20	5,36	2,68	88	22,69	2,58
24	6,40	2,67	100	25,33	2,53
28	7,43	2,65			

Die Beständigkeit der Hydroxylaminlösung bei 0° wurde messend verfolgt. Nach einer Stunde waren noch 99,7% jodometrisch nachweisbar und nach 20 Stunden 87,9%.

Um anzudeuten, wie gross die Fehler sind, wenn man die für eine Hydroxylaminlösung bestimmter Konzentration verbrauchte Jodmenge nicht empirisch bestimmen, sondern einfach die aus der obigen Gleichung berechnete Menge annehmen würde, ist die Tabelle 3 aufgestellt, worin wieder der Gehalt der Hydroxylaminlösung in 10⁻⁶ Molen, ferner die empirisch gefundenen und die aus der Gleichung berechneten Mengen Jodlösung in cm³ 0,01-n. und schliesslich der Unterschied in Prozenten des berechneten Wertes angegeben sind.

Tabelle 3.

Unterschied im berechneten und gefundenen Jodverbrauch.

NH ₂ OH 10 ⁻⁶ Mol	Jod gefunden cm ³ 0,01-n.	Jod berechnet cm ³ 0,01-n.	Fehler in % der ber. Menge
100	25,33	25,33	—
80	20,75	20,23	2,6
60	15,63	15,20	2,8
40	10,50	10,13	3,7
20	5,36	5,07	5,7
10	2,82	2,53	11,5

Da man es bei den Messungen der Oximbildung gerade mit relativ kleinen nicht in Reaktion getretenen Mengen Hydroxylamins zu tun hat, würden die Fehler bei der Vernachlässigung der Korrektur ziemlich beträchtlich werden.

Ausführung der Bestimmungen des Umsatzes zwischen Hydroxylamin und den Ketonen.

Alle Bestimmungen wurden bei 0° in Kohlendioxyd ausgeführt. Es wurden 25 cm³ einer 0,04-molaren Lösung eines Ketons in absolutem Alkohol und 50 cm³ des gleichen Lösungsmittels in einem *Erlenmeyer*-Kolben auf 0° gekühlt und dann dazu 25 cm³ auf 0° gekühlter 0,04-molarer Hydroxylaminlösung zugegeben und kräftig umgeschüttelt. Zu den gewünschten Zeiten wurden dann 10 cm³ der Reaktionslösung in 50 cm³ der Phosphatlösung einpipettiert und in der beschriebenen Weise titriert. Die Pufferlösung kühlten wir nicht auf 0°. *Petrenko-Kritschenko*¹⁾ hat schon auf den sehr geringen Temperaturkoeffizienten der Reaktion hingewiesen. Gegenüber der so in Betracht kommenden kleinen Fehlerquelle steht als Kompensation die schneller verlaufende Reduktion des Hydroxylamins bei der etwa 15° betragenden Temperatur während der Titration.

Überblick über die ausgeführten Messungen.

Zunächst wurden zwei Gruppen von je drei Ketonen untersucht, die die gleiche oder fast gleiche Zahl von Kohlenstoffatomen aufweisen bei sonst verschiedener Konstitution: das cyclische Keton, das aliphatische mit der Ketogruppe in der Mitte der Kette, und das aliphatische Methylketon. In den beiden Tabellen 4 und 5 ist die Reaktionsdauer in Minuten und der Umsatz in Prozenten angegeben, und zwar jeweils von zwei gleichzeitig ausgeführten Bestimmungen mit den gleichen Vorratslösungen.

¹⁾ A. 341, 150 (1907).

Tabelle 4.

Oximbildung in Prozenten von Ketonen mit 8 Kohlenstoffatomen.

Umsetzung nach	30 Min.		60 Min.	
Methyl-hexyl-keton	85,3	84,8	95,5	96,0
Propyl-butyl-keton.	35,5	35,9	51,1	51,2
Cyclo-octanon . . .	41,0	41,1	50,6	50,9

Tabelle 5.

Oximbildung in Prozenten von Ketonen mit 15—16 Kohlenstoffatomen.

Umsetzung nach	20 Min.		40 Min.		60 Min.	
Methyl-tetradecyl-keton ¹⁾ .	37,8	38,2	56,1	56,0	66,0	67,0
Diheptyl-keton	18,6	18,3	33,4	33,0	45,5	45,3
Cyclo-pentadecanon . . .	36,0	35,4	54,5	54,9	64,4	64,4

Während die Unterschiede zwischen den aliphatischen Ketonen in beiden Reihen gleichartig sind, ist dies bei den cyclischen nicht der Fall, denn das Cyclo-octanon zeigt den gleichen Umsatz wie das aliphatische Keton mit mittelständiger Ketogruppe und das Cyclo-pentadecanon wie das analoge aliphatische Methyl-keton.

Es wurde dann die Umsetzung einer grösseren Zahl von Ketonen genauer untersucht. Zunächst bestimmte man bei einigen Ketonen die bimolekulare Reaktionskonstante nach der Formel

$$k = \frac{x}{A \cdot t (A - x)}$$

Tabelle 6.

Oximbildung in Prozenten bei verschiedenen Ketonen.

Umsetzung nach Min.	2	5	10	15	20	25	30	40	50	60
Aceton . . .	5,1	13,8	25,2	33,9	41,0	46,3	54,7	56,0	60,8	64,9
	5,2	14,2	25,4	34,2	41,4	46,4	54,8	56,6	61,0	65,1
Äthyl-propyl-keton . .	3,3	8,4	17,0	21,8	26,6	30,3	35,1	41,7	48,9	56,7
	3,1	8,4	17,2	22,2	26,4	30,0	34,9	42,3	49,3	57,0
Propyl-butyl-keton . .	—	3,8	8,6	13,0	16,7	20,1	23,3	30,4	36,0	41,9
	—	4,0	8,7	13,0	16,9	20,4	23,6	30,8	36,4	42,2
Diheptyl-keton . . .	—	4,4	10,0	13,4	17,9	21,5	25,0	32,3	37,4	42,6
	—	4,5	9,9	13,6	18,2	21,6	25,3	32,7	37,7	42,8
Cyclo-heptanon	5,0	11,9	22,6	31,4	37,1	42,5	47,3	54,9	60,1	64,5
	5,2	12,1	23,0	31,6	37,5	42,9	47,6	55,1	60,4	64,9
Cyclo-octanon	3,0	6,0	11,9	17,8	23,5	26,7	29,4	34,2	38,5	42,5
	3,1	6,2	12,2	18,2	23,6	27,0	29,7	34,6	38,6	42,9
Cyclo-pentadecanon .	—	9,9	19,4	28,0	35,5	41,5	46,9	54,3	59,0	64,4
	—	9,9	19,7	28,2	35,9	41,8	47,1	54,9	59,2	64,2

¹⁾ Es wurde dieses Keton statt des Methyl-tridecyl-ketons genommen, da wir es vorrätig hatten und beide wohl kaum einen nennenswerten Unterschied in der Reaktionsfähigkeit aufweisen werden.

Bei jedem Keton wurden zwei Bestimmungen ausgeführt und die Konstante aus dem Mittel ausgerechnet. Diese beiden Bestimmungen wurden mit den gleichen Vorratslösungen des Ketons und des Hydroxylamins ausgeführt, dagegen kam bei jedem Keton eine andere Hydroxylaminlösung in Anwendung. In Tabelle 6 sind die umgesetzten Mengen in Prozenten und in Tabelle 7 die Reaktionskonstanten angegeben.

Tabelle 7.

Reaktionskonstanten der Oximbildung
(berechnet aus den Werten der Tabelle 6).

Umsetzung nach Min.	2	5	10	15	20	25	30	40	50	60
Aceton . . .	2,71	3,21	3,39	3,44	3,50	3,46	3,37	3,22	3,11	3,09
Äthyl-propylketon . .	1,74	1,84	1,88	1,88	1,87	1,84	1,86	1,84	1,80	1,75
Propyl-butylketon . .	—	0,81	0,95	0,98	1,02	1,01	1,06	1,11	1,18	1,21
Diheptylketon . .	—	0,93	1,00	1,04	1,08	1,12	1,16	1,24	1,36	1,50
Cyclo-heptanon . . .	2,70	2,73	2,90	2,93	2,98	2,98	3,01	3,06	3,04	3,06
Cyclo-octanon	1,35	1,46	1,61	1,60	1,61	1,54	1,44	1,37	1,30	1,25
Cyclo-pentadecanon .	—	2,20	2,43	2,61	2,78	2,85	2,96	3,01	2,99	3,00

Die Reaktionskonstanten nehmen also durchwegs mit fortlaufender Umsetzung zu, um dann entweder wieder abzunehmen oder aber im Verlauf der ersten Stunde in steigender Linie zu bleiben. Es ist möglich, dass dieses Verhalten durch das Auftreten eines Zwischenproduktes von nicht immer gleichartiger Beständigkeit bedingt ist. Die Konstanten stimmen übrigens genügend überein, um einen Vergleich der Umsetzungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ketone miteinander zu erlauben.

Wiederholungen der ausgeführten Messungen zeigten uns, dass man bei Anwendung von anderen Lösungen der gleichen Ketone und von anderen Lösungen des Hydroxylamins, die immer mit dem gleichen Präparat von Hydroxylamin-chlorhydrat und dem gleichen Alkohol bereitet waren, verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet. Übrigens hat auch *Petrenko-Kritschenko* auf die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch geringe Änderungen, so z. B. bei Anwendung von Alkohol, der von verschiedenen Vorbereitungsoperationen herrührte, aufmerksam gemacht. Bei uns handelt es sich um nicht näher kontrollierbare kleine Abweichungen in der Zusammensetzung der angewandten Reagentien, vielleicht u. a. des

Alkaligehaltes der Hydroxylaminlösungen. Wegen der Zersetzlichkeit der Hydroxylaminlösungen auch bei 0° wurden dieselben für alle Bestimmungen immer wieder neu hergestellt und möglichst bald für die Messung in Prozenten nach einer Stunde bei 0° angegeben, und zwar wurden hier von der ganzen Reihe der Ketone immer zwei Bestimmungen nebeneinander und in allen Fällen der gleichen vertikalen Reihe mit der gleichen Hydroxylaminlösung ausgeführt. Diese Bestimmung wurde dann mit der gleichen Hydroxylaminlösung und einer neuen Ketonlösung wiederholt, und dann noch zweimal mit jeweils neu hergestellter Ketonlösung und Hydroxylaminlösung, aber immer wieder unter Anwendung ein und derselben Hydroxylaminlösung durch eine ganze vertikale Versuchsreihe aller Ketone. In der Tabelle 8 sind die Hydroxylaminlösungen mit A—C und die Ketonlösungen mit I—IV bezeichnet.

Tabelle 8.

Oximbildung in Prozenten bei Anwendung verschiedener Lösungen von Hydroxylamin und der Ketone.

Hydroxylaminlösung Ketonlösung	A I	A I	A II	A II	B III	B III	C IV	C IV
Aceton	76,3	77,0	72,9	73,5				
Methyl-hexyl-keton.	81,3	80,8	87,0	87,1	61,0	61,2	82,8	83,4
Methyl-tetradecyl- keton	73,7	73,4	69,0	70,0	60,1		79,6	80,2
Diäthyl-keton . . .	40,3	40,8			54,7	54,0		
Äthyl-propyl-keton.	40,2	39,8	55,5	55,9	46,1	46,3		36,0
Dipropyl-keton . .	30,9	30,0	33,0	33,3	40,6	41,6	28,5	28,9
Propyl-butyl-keton.	32,4	32,6	36,7	37,0	43,8	44,4	31,5	31,7
Diheptyl-keton . .	38,0	38,5	42,9	43,4	48,2	48,4	38,4	39,4
Cyclo-pentanon . .	85,0	85,5	82,0	82,7	70,0	70,6	86,9	87,1
Cyclo-hexanon . . .	99,2	99,9	98,7	99,4	97,6	98,3	99,2	99,8
Cyclo-heptanon . .	70,2	69,8	74,0	74,3	61,5	62,0	63,0	63,5
Cyclo-octanon . . .	32,1	32,6	36,1	36,3	43,5	44,1	31,9	32,2
Cyclo-pentadecanon	72,0	72,4	76,3	76,7	68,2	69,2	77,2	77,4

Aus diesen Zahlen folgt deutlich, dass kleine und nicht immer bekannte Unterschiede in der Zusammensetzung der Reaktionsansätze die Reaktionsgeschwindigkeit empfindlich beeinflussen. Während man bei Verwendung der gleichen Ketonlösung und Hydroxylaminlösung stets sehr gut übereinstimmende Werte erhält, ist dies weit weniger der Fall, wenn man eine neue Ketonlösung nimmt und noch weniger nach dem Wechsel der Hydroxylaminlösung. Trotz gelegentlich starker Abweichungen in den Einzelwerten, bleibt dennoch im allgemeinen die Reihenfolge der Ketone bei verschiedenen Ansätzen erhalten. Es ist dies z. B. aus Figur 1 ohne weiteres ersicht-

lich, wo die bei unseren verschiedenen Versuchen beobachteten Beträge der Umsetzungen nach einer Stunde an den 5 bisher untersuchten cyclischen Ketonen graphisch dargestellt sind. Auch die oberen und unteren Grenzwerte passen sich dem allgemeinen typischen Verlauf der mittleren Kurven gut an.

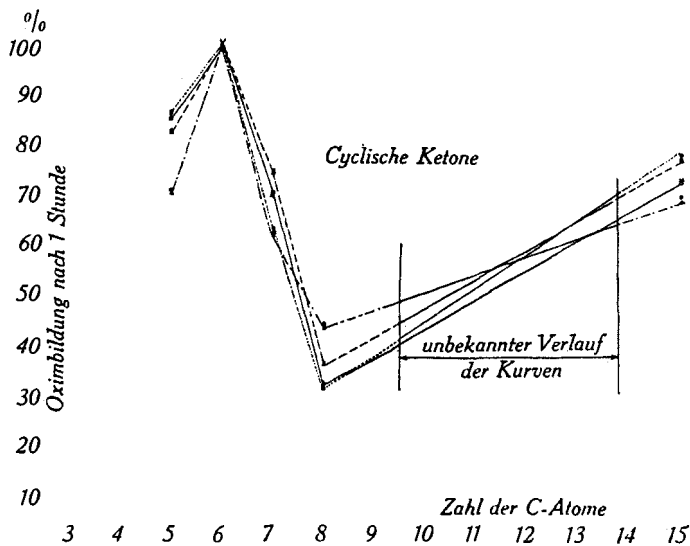


Fig. 1. Oximbildung bei cyclischen Ketonen nach 1 Stunde (verschiedene Ansätze).

Tabelle 9.

Mittelwerte der Oximbildung nach einer Stunde
(nach Petrenko-Kritschenko und aus dieser Arbeit).

Zahl der C-Atome	Keton	% nach 1 Stunde
3	Aceton	76
4	Methyl-äthyl-keton	79
5	Methyl-propyl-keton	75
8	Methyl-hexyl-keton	76
16	Methyl-tetradecyl-keton	70
5	Diäthyl-keton	44
6	Äthyl-propyl-keton	44
7	Dipropyl-keton	33
8	Propyl-butyl-keton	37
15	Diheptyl-keton	43
5	Cyclo-pentanon	77
6	Cyclo-hexanon	98
7	Cyclo-heptanon	63
8	Cyclo-octanon	40
15	Cyclo-pentadecanon	70

Um die Reaktionsfähigkeit der die gleiche Zahl Kohlenstoffatome aufweisenden Ketone aus den drei verschiedenen Gruppen mit einander einfach vergleichen zu können, haben wir in Figur 2 das Mittel aller bisher von *Petrenko-Kritschenko* ausgeführten und der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche graphisch dargestellt. Die darin enthaltenen Mittelwerte der Umsetzungen der einzelnen Ketone mit Hydroxylamin nach einer Stunde sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

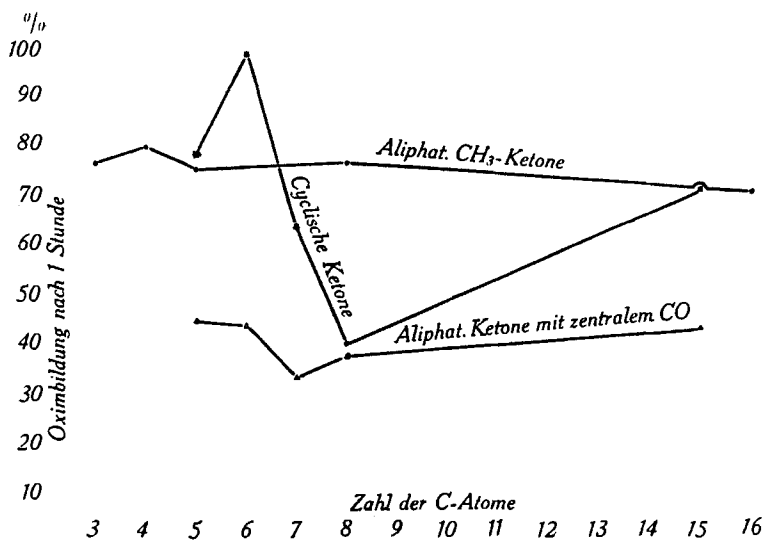


Fig. 2.

Oximierung nach 1 Stunde.

Die aliphatischen Methyl-ketone und die Isomeren mit zentraler Lage der Carbonylgruppe zeigen durch jede dieser Reihen hindurch nur wenig voneinander abweichende Umsetzungsgeschwindigkeiten. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die vereinzelt kleinen Abweichungen vom kontinuierlichen Verlauf der diesen beiden Gruppen aliphatischer Ketone entsprechenden Kurven in Figur 2 vielleicht nur durch die Versuchsfehler der angewandten Methodik bedingt sind. Aber auch sonst würden sie am Gesamtergebnis nicht viel ändern.

Ganz auffallend ist dagegen das Verhalten der cyclischen Ketone, die nach dem schon von *Petrenko-Kritschenko* beobachteten Maximum beim Sechsering in der Reaktionsfähigkeit zunächst rasch abnehmen, um dann beim 15-Ring wieder die Reaktionsfähigkeit der aliphatischen Methylketone zu erreichen.

Schlussfolgerungen allgemeiner Art lassen sich aus solchen Messungen vorläufig nicht ziehen, da die bisherigen Beobachtungen deutlich darauf hinweisen, dass die Reihenfolge in der Reaktions-

fähigkeit homologer Verbindungen auch vom Reagens, das zur Messung benützt wurde, wesentlich abhängen kann. Übrigens sieht man, dass im Gegensatz zum Verhalten bei der Oximbildung im Falle der Umsetzung des Cyclo-pentadecanons und des aliphatischen Methylketons mit der gleichen Kohlenstoffzahl mit Natriumbisulfit starke Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit auftritt: das erstere setzt sich dabei überhaupt nicht um, während das letztere, wenn auch langsam, vollständig die Bisulfitverbindung liefert¹⁾.

Da starke Maxima und Minima im Verhalten der cyclischen Verbindungen, im Gegensatze zu dem mehr kontinuierlichen Verlaufe der Eigenschaften bei den aliphatischen Analoga, schon in einer Reihe von Fällen beobachtet wurde²⁾, wird uns die Kurve der Oximbildung der cyclischen Ketone veranlassen, auch noch andere Vertreter der hochgliedrigen Ringsysteme, sowohl Ketone wie auch Alkohole, in ihrer Reaktionsfähigkeit messend zu verfolgen.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht.

Pflanzenfarbstoffe XXXVIII³⁾.

Ein Farbstoff aus „rotem“ Reis, Monascin

von H. Salomon und P. Karrer.

(5. XII. 31.)

Der „rote“ Reis, der in Ostasien durch Züchtung eines Pilzes auf Reis hergestellt wird, enthält einen roten Farbstoff, welcher nach *A. G. Vordermann*⁴⁾ in China zum Rotfärben von Getränken und Esswaren dient.

Den roten Pilz, der nach *H. C. Prinsen Geerligs*⁵⁾ in der Sprache der chinesischen Bevölkerung Ang-khak heisst, hat *F. A. F. C. Went*⁶⁾ erstmals rein gezüchtet und ihm den Namen *Monascus purpureus (Wentii)* zuerteilt; er gehört zur Gruppe *Telebolae*.

H. C. Prinsen Geerligs bemühte sich, den roten Farbstoff zu isolieren; doch gelang es ihm nicht, ein krystallisiertes oder aschefreies Präparat darzustellen. Er hielt die Verbindung für ein Anthra-

¹⁾ *Ruzicka* und *Brugger*, *Helv.* **9**, 396 (1926).

²⁾ *Helv.* **9**, 504 (1926); **13**, 1152 (1930); siehe auch *M. Stoll* und *G. Stoll-Comte*, *Helv.* **13**, 1185 (1930).

³⁾ XXXVII. Mitteilung *Helv.* **14**, 1194 (1931).

⁴⁾ Siehe bei *Prinsen Geerligs*, *Ch. Z.* **19**, 1311 (1895).

⁵⁾ *Ch Z.* **19**, 1311 (1895).

⁶⁾ *Ann. d. Sci. Nat. Bot. Serie* [8] **1**, 1 (1895); vgl. ferner *Wehmer*, *Centr. Bakt. Parasitenk.* [II] **3**, 105 (1897).

fähigkeit homologer Verbindungen auch vom Reagens, das zur Messung benützt wurde, wesentlich abhängen kann. Übrigens sieht man, dass im Gegensatz zum Verhalten bei der Oximbildung im Falle der Umsetzung des Cyclo-pentadecanons und des aliphatischen Methylketons mit der gleichen Kohlenstoffzahl mit Natriumbisulfit starke Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit auftritt: das erstere setzt sich dabei überhaupt nicht um, während das letztere, wenn auch langsam, vollständig die Bisulfitverbindung liefert¹⁾.

Da starke Maxima und Minima im Verhalten der cyclischen Verbindungen, im Gegensatze zu dem mehr kontinuierlichen Verlaufe der Eigenschaften bei den aliphatischen Analoga, schon in einer Reihe von Fällen beobachtet wurde²⁾, wird uns die Kurve der Oximbildung der cyclischen Ketone veranlassen, auch noch andere Vertreter der hochgliedrigen Ringsysteme, sowohl Ketone wie auch Alkohole, in ihrer Reaktionsfähigkeit messend zu verfolgen.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht.

Pflanzenfarbstoffe XXXVIII³⁾.

Ein Farbstoff aus „rotem“ Reis, Monascin

von H. Salomon und P. Karrer.

(5. XII. 31.)

Der „rote“ Reis, der in Ostasien durch Züchtung eines Pilzes auf Reis hergestellt wird, enthält einen roten Farbstoff, welcher nach *A. G. Vordermann*⁴⁾ in China zum Rotfärben von Getränken und Esswaren dient.

Den roten Pilz, der nach *H. C. Prinsen Geerligs*⁵⁾ in der Sprache der chinesischen Bevölkerung Ang-khak heisst, hat *F. A. F. C. Went*⁶⁾ erstmals rein gezüchtet und ihm den Namen *Monascus purpureus (Wentii)* zuerteilt; er gehört zur Gruppe *Telebolae*.

H. C. Prinsen Geerligs bemühte sich, den roten Farbstoff zu isolieren; doch gelang es ihm nicht, ein krystallisiertes oder aschefreies Präparat darzustellen. Er hielt die Verbindung für ein Anthra-

¹⁾ *Ruzicka* und *Brugger*, *Helv.* **9**, 396 (1926).

²⁾ *Helv.* **9**, 504 (1926); **13**, 1152 (1930); siehe auch *M. Stoll* und *G. Stoll-Comte*, *Helv.* **13**, 1185 (1930).

³⁾ XXXVII. Mitteilung *Helv.* **14**, 1194 (1931).

⁴⁾ Siehe bei *Prinsen Geerligs*, *Ch. Z.* **19**, 1311 (1895).

⁵⁾ *Ch Z.* **19**, 1311 (1895).

⁶⁾ *Ann. d. Sci. Nat. Bot. Serie* [8] **1**, 1 (1895); vgl. ferner *Wehmer*, *Centr. Bakt. Parasitenk.* [II] **3**, 105 (1897).

chinonderivat. Auch eine Untersuchung von *Boorsma*¹⁾ brachte keine wesentlichen Fortschritte.

30 Jahre später beschäftigte sich *Shin-ichi Hibino*²⁾ mit dem roten Reis, insbesondere mit den Züchtungsbedingungen des roten Pilzes. Obwohl er auf die Chemie des färbenden Prinzips nicht eingeht, scheint es ihm doch wahrscheinlich, dass dieses aus Komponenten besteht, nämlich aus einem gelben und einem karminroten wasserlöslichen und aus einem gelben und einem karminroten wasserunlöslichen Anteil.

In eigenen Versuchen, die wir zur Isolierung der Pigmente unternommen haben, konnten wir bestätigen, dass nicht ein einzelner Farbstoff die Farbe des roten Reis bedingt. Die Krystallisation und Reindarstellung des tief braunroten Pigmentes, dem der rote Reis seine intensive Färbung hauptsächlich verdankt, ist uns bisher nicht geglückt, wohl aber konnte eine zweite, tief gelbe Komponente rein gefasst werden. Sie krystallisiert ausserordentlich schön in langen gelben Plättchen, die bei ca. 130° sintern und je nach der Schnelligkeit ihrer Erhitzung zwischen 135 und 140° geschmolzen sind.

Wir schlagen für den neuen Pilzfarbstoff den Namen *Monascin* vor.

Obwohl die Verbindung in krystallisiertem Zustand anscheinend unbeschränkt haltbar ist, handelt es sich doch um einen sehr empfindlichen Körper, welcher in Lösung sehr zur Zersetzung neigt. Die Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen stimmen am besten auf eine Bruttoformel $C_{24}H_{30}O_6$, aber wegen der Veränderlichkeit des Monascins in Lösung sind die Molekulargewichtsbestimmungen mit einer gewissen Unsicherheit belastet. Die Verbindung ist methoxylfrei, reduziert *Fehling'sche* Lösung nicht, gibt mit Eisen(III)chlorid keine Farbenreaktion und löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. In Wasser erweist sie sich praktisch unlöslich. Ihre alkoholische Lösung reagiert neutral.

In wässriger Natronlauge löst sich Monascin in der Kälte nur sehr langsam, und zwar unter Braunfärbung, beim Erwärmen der Flüssigkeit verschmiert die Substanz. Dagegen löst diese sich in alkoholischer Lauge leicht mit braunroter Farbe und wird auch einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit wässriger Natronlauge entzogen. Die alkalische Lösung zersetzt sich schnell. Wird sie aber sofort wieder angesäuert, so lässt sich die Hauptmenge des Farbstoffs unverändert zurückgewinnen. Aus alkoholisch-alkalischer Lösung wird Monascin durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt.

Eine Acetylierung des neuen Farbstoffs ist uns nicht geglückt. Mit Platin und Wasserstoff lässt er sich reduzieren, doch war es uns

1) C. 1896, I, 1130.

2) Proceed. kon. Akad. Amsterdam, 1925, Nr. 2 S. 182. Hier auch ältere Literatur.

nur möglich, ca. 20—30% des Reduktionsproduktes krystallisiert zu erhalten. Auch hier scheinen Zersetzungsprozesse nebenher zu gehen.

Zahlreiche Oxydationsversuche, die wir mit Salpetersäure, Permanganat, Chromsäure, Ozon und Wasserstoffperoxyd vornahmen, führten zu grossen Mengen Oxalsäure; andere definierte Abbauprodukte wurden noch nicht gefasst; doch scheinen niedere Fettsäuren beim Abbau gebildet zu werden, da die Oxydationsprodukte meistens starken Buttersäuregeruch besitzen.

Über die chemische Natur des Monascins lässt sich daher vorläufig lediglich soviel sagen, dass der neue Farbstoff grossenteils aliphatische Struktur besitzen muss.

Experimentelles.

Der rote Reis wurde solange mit Äther extrahiert, bis der abfliessende Äther nur noch schwach rosa gefärbt war. Die rote Farbe des extrahierten Reises blieb auch noch nach Beendigung der Extraktion erhalten, und es gelang auf keine Weise, durch andere Lösungsmittel dem Reis den Rest der Farbstoffe zu entziehen. Der Ätherextrakt von je ca. 15 kg Reis wurde auf ca. 1 Liter konzentriert und die schwarzrote Flüssigkeit bei ca. 6° eine Woche aufbewahrt. Dabei schied sich eine halbfeste, schwärzliche Masse ab, die auf einer geräumigen Nutsche abgesogen und abgepresst und mit kleinen Mengen eiskalten Äthers gewaschen wurde. Hierbei verschwindet die rotschwarze Farbe des Niederschlages allmählich und weicht einer violetten, schliesslich einer braunen. Dann wuschen wir den Nutscheninhalt noch gründlich mit Petroläther und trockneten ihn im Vakuum. Das Produkt enthält noch ziemlich viel anorganische Beimengungen. Sie lassen sich am besten dadurch entfernen, dass man mit möglichst wenig trockenem, kaltem Aceton verreibt, einige Zeit stehen lässt, abnutscht und solange auf der Nutsche mit Aceton in kleinen Portionen versetzt, bis der Rückstand grauweiss geworden ist und die gelbe Farbe verloren hat. Das Filtrat, eine braungelbe Lösung, wird im Vakuum bis zur Syrupkonsistenz konzentriert, der schnell erstarrende Rückstand mit siedendem absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht und die Lösung durch einen Heisswassertrichter filtriert.

Aus der Lösung scheidet sich alsbald ein gelber Körper, das Monascin, in glänzenden Blättchen ab, die noch zwei bis dreimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Lösung des reinen Monascins in Alkohol und anderen Lösungsmitteln ist rein gelb. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Die Verbindung sintert bei ca. 130° und ist je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 135—140° geschmolzen. Sie löst sich gut in siedendem Methyl- und Äthyl-

alkohol, ist aber bei Zimmertemperatur darin recht wenig löslich und krystallisiert daraus in glänzenden schwefelgelben Blättchen. Sie ist schwer löslich in kaltem Äther, etwas leichter in warmem; ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in kaltem, und krystallisiert daraus gleichfalls in Blättchen; sie ist unlöslich in Petroläther, aber leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester. Aus diesen Lösungen ist es schwer, die Substanz ohne Verlust wieder zu isolieren, da schon beim Verdunsten unter Braunfärbung Verharzung eintritt.

Aus 40 kg rotem Reis wurden ca. 40 g Monascin isoliert.

0,004516 g Subst. gaben	0,011555 g CO ₂ und	0,002920 g H ₂ O
0,00829 g Subst. gaben	0,02108 g CO ₂ und	0,00533 g H ₂ O
0,00882 g Subst. gaben	0,02258 g CO ₂ und	0,00560 g H ₂ O
C ₂₄ H ₃₀ O ₈	Ber. C 69,53	H 7,30%
	Gef. „ 69,78; 69,35; 69,82	„ 7,24; 7,15; 7,06%
0,457 g Subst.,	15,586 g Benzol,	Δ = 0,36°
0,51 g Subst.,	39,32 g Bromoform,	Δ = 0,464°
C ₂₄ H ₃₀ O ₈	Ber. Mol.-Gew. 414,24	
	Gef. „ 407; 403	

Acetylierung. Weder durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, noch durch Acetylchlorid und Pyridin gelang eine Acetylierung. In beiden Fällen wurde das Ausgangsprodukt zurückgewonnen, wobei allerdings infolge teilweiser Verharzung grosse Verluste auftraten. Mit Semicarbazid gibt Monascin anscheinend keine Reaktion, mit Phenylhydrazin wurde Zersetzung beobachtet.

Reduktion mit Platin und Wasserstoff. 1 g Substanz, in Eisessig gelöst, wurde mit Platinmohr bis zum Aufhören der Absorption geschüttelt. Diese kam erst nach einigen Stunden zum Stehen und die Menge des absorbierten Wasserstoffs entsprach ungefähr einem Mol. Die gelbe Farbe der Lösung war verschwunden und in ein missfarbiges Grünlichbraun übergegangen. Die Eisessig-Lösung wurde in Wasser gegossen, das Reduktionsprodukt mit Äther aufgenommen und von der Essigsäure durch Ausschütteln der Ätherschicht mit Wasser und Natriumcarbonatlösung getrennt. Hierauf trockneten wir die Ätherlösung mit Calciumchlorid. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein gelbes Öl, das im Vakuum teilweise erstarrte. Es wurde mit wenig Äther verrieben, abgenutscht und mit etwas Äther gewaschen. Die Ausbeute war schlecht; aus 1 g erhielt man nur 0,2 g noch nicht reines Reduktionsprodukt. Der Rest besteht aus braunen Schmierem, die Fettsäure (Buttersäure?)-Geruch haben. Die mit Äther gewaschene krystalline Substanz lässt sich aus 95-proz. Alkohol umkrystallisieren. Die sehr konz. alkoholische Lösung scheidet bei längerem Stehen verfilzte Nadeln ab.

Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren liegt der Schmelzpunkt bei 130—131°. Die Lösung des Reduktionsproduktes scheint sich sehr leicht zu zersetzen. Ein Reduktionsversuch in Essigester, in dem sich die Substanz besser löst, gab noch schlechtere Ausbeuten an Reduktionsprodukt.

Bei letzterem fanden wir folgende Analysenwerte:

0,00958 g Subst. gaben 0,02430 g CO₂ und 0,00660 g H₂O

C ₂₄ H ₃₂ O ₆	Ber. C 69,19	H 7,74%
	Gef. „ 69,18	„ 7,60%

Oxydation mit Salpetersäure. Hierbei entstehen grosse Mengen Oxalsäure und in geringer Menge eine Fettsäure, wahrscheinlich Buttersäure.

Oxydation mit Kaliumpermanganat und ebenso mit Chromsäure verlief unter reichlicher Kohlendioxydentwicklung und tiefgreifendem Abbau. Auch hier traten geringe Mengen Oxalsäure auf und auch anscheinend wieder in Spuren Buttersäure.

Ozonisierung in Chloroformlösung. Die gelbe Farbe verschwindet ziemlich schnell. Aus den Reaktionsprodukten liess sich aber wieder nur etwas Oxalsäure isolieren. 3-proz. Wasserstoffperoxyd baut in alkalischer Lösung gleichfalls weitgehend ab.

Diazomethan wirkt auf eine Chloroformlösung des Monascins im ersten Augenblick nicht, dann setzt eine Reaktion ein, die so stürmisch ist, dass gekühlt werden muss. Die Lösung färbt sich sehr dunkel und nimmt dann recht grosse Mengen Diazomethan auf, aber unter Verharzung der Verbindung.

Brom reagiert anscheinend sowohl unter Addition wie Substitution. In sehr schlechter Ausbeute konnte ein krystalliner Körper gewonnen werden, dessen Analysenzahlen sich aber beim Umkrystallisieren immer änderten, so dass wahrscheinlich ein schwer trennbares Gemisch vorlag.

Gegen Säuren erweist sich Monascin ziemlich beständig.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole

von Otto Wyler.

(9. XII. 31.)

Bei der Nitrierung von Nitrobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure entstehen neben dem Hauptprodukt, m-Dinitrobenzol, in beträchtlicher Menge die Isomeren, insbesondere die o-Verbindung und Spuren von farbigen Nebenprodukten. Naturgemäss hat die Technik, zum Teil mit Erfolg, schon lange versucht, vor der Weiterverarbeitung des Dinitrobenzols diese Isomeren zu entfernen, da sie einerseits ein unnützer Ballast sind, andererseits aber auch die Reinheit und vor allem die Haltbarkeit der Reaktionsprodukte (m-Phenylendiamin) beträchtlich herabsetzen. — Der Zweck vorliegender Arbeit war es nun, zu untersuchen, wie stark vor allem das rohe m-Dinitrobenzol mit Isomeren verunreinigt ist, dann, in welcher Weise sich diese Isomeren nachträglich auf eine technisch mögliche Art entfernen lassen und ob es möglich ist, die Nitrierung so zu leiten, dass der Gehalt an Isomeren auf ein Minimum reduziert wird. Aus diesem Grunde benötigten wir eine Analysenmethode, die uns den Gehalt an m-Dinitrobenzol und event. auch der übrigen Isomeren ermitteln lässt. Eine solche Methode auszuarbeiten war, mangels einer genügend einfachen und genauen, unsere erste Aufgabe.

I. Methode zur quantitativen Bestimmung von Gemischen der isomeren Dinitrobenzole.

A. Theoretisches.

Im Jahre 1925 hat *Donald H. Andrews*¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass sich die drei isomeren Dinitrobenzole gegenseitig ideal lösen, so dass die Schmelzkurven, bzw. das Schmelzkurvenmodell als Basis für die analytische Bestimmung irgendwelcher Mischungen der drei Dinitrobenzole gelten kann.

Diese Idee liegt denn auch der vorliegenden analytischen Methode zu Grunde:

Kennt man den Schmelzpunkt eines unbekanntes Gemisches der drei Dinitrobenzole, so wird dadurch eine Ebene durch das prismatische Schmelzdiagramm der Dinitrobenzole bestimmt. Diese schneidet aus dem Modell der Schmelzpunkte (nach dem Prinzip der Konzentrationsdreiecke hergestellt, vgl. später), je nach der Höhe der Temperatur geschlossene oder offene Linien heraus (Isothermen), auf welchen alle Punkte gleicher Schmelztemperatur, aber verschiedener Zusammensetzung liegen. — Nun liegen aber alle Punkte, die prozentual gleich viel von einem der Isomeren enthalten, auf einer Ebene parallel zu einer Seitenfläche des Schmelzprismas. Diese schneidet die Ebene gleicher Schmelzpunkte in einer Geraden und demgemäss die Isothermen in 1 oder 2 Punkten, (in gewissen Fällen, die für uns nicht in Frage kommen, auch mehrere Male).

¹⁾ J. Phys. Chem. 29, 1041 (1925).

Dadurch wird die Zusammensetzung eines solchen Gemisches ein- oder höchstens zweideutig bestimmt. Im Falle der Zweideutigkeit schneidet die oben erwähnte Gerade das Schmelzdiagramm einerseits im absteigenden, anderseits im aufsteigenden Ast. Zur eindeutigen Bestimmung ist es daher nur notwendig, etwas von einer Komponente hinzuzufügen und nachher zu sehen, ob der Schmelzpunkt tiefer oder höher als der zuerst beobachtete ist.

Es bleibt uns also zur endgültigen Bestimmung nur noch übrig, eine quantitative analytische Methode zur Ermittlung eines der drei Isomeren zu finden.

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode kam für unsern Zweck nicht in Betracht, da im allgemeinen die Rohprodukte stark gefärbt sind. Auch die Bestimmung des Brechungsindex der Schmelze eignet sich aus diesem Grunde nicht. Im weiteren ist auch die Methode von *Holleman*¹⁾, welcher die Dichte der alkoholischen Lösung der Dinitrobenzole benützt, für den technischen Gebrauch kaum anwendbar, da sie zu viel Arbeit erfordert und temperaturabhängig ist. Es lag hier deshalb nur der Weg der chemischen Reaktion offen.

Die Dinitrobenzole sind nun aber in saurem Milieu nur wenig reaktionsfähig, anderseits verlaufen die meisten Reaktionen in alkalischem Milieu uneinheitlich, aber untereinander doch zu ähnlich, um dadurch eine Trennung herbeiführen zu können. Insbesondere führt die Gegenwart von Wasser stets zu einer partiellen Phenolisierung. Auch in wasserfreier Lösung gibt es nur wenige Mittel, mit denen man eine einheitliche Reaktion erzielen kann. Die Literatur über diesbezügliche Untersuchungen ist gering.

Lobry de Bruyn hat sich eingehend mit dem Studium der Dinitrobenzole befasst und schlug vor, zur Trennung des o-Dinitrobenzols von den Isomeren das Gemisch in absolut alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid umzusetzen, hernach mit Salpetersäure zu oxydieren und das unveränderte o-Dinitrobenzol mit Wasserdampf überzutreiben²⁾. Unsere Versuche wurden mit reinem o-Dinitrobenzol ausgeführt, wobei sich aber zeigte, dass auch dieses von KCN angegriffen wird. Das dunkelbraune, noch unveränderte Dinitrobenzol enthaltende Reaktionsprodukt wurde nicht weiter untersucht.

Laubenheimer und *L. de Bruyn* fanden ferner, dass m-Dinitrobenzol in methylalkoholischem Ammoniak nicht oder nur spurenweise angegriffen wird; das o-Dinitrobenzol hingegen soll (gemäss letzterem Autor) quantitativ zu Nitro-anilin reduziert werden, beim p-Dinitrobenzol entstehen je zur Hälfte Nitro-anisol und p-Nitro-anilin³⁾. Auch hier wurde durch Diazotieren festgestellt, dass m-Dinitrobenzol nicht ganz unverändert bleibt und dass selbst das o-Dinitrobenzol bei weitem nicht quantitativ in Nitro-anilin übergeht, sondern noch Nitrophenole und -anisele entstehen, so dass keine Möglichkeit besteht, aus der Titration mit salpetriger Säure auf die Zusammensetzung schliessen zu können.

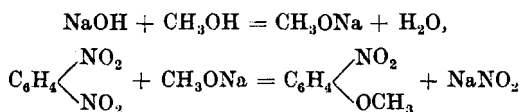
¹⁾ R. 18, 268 (1899); 19, 83 (1900).

²⁾ R. 2, 238 (1883); 23, 32, 36 (1904).

³⁾ B. 11, 1155 (1878); R. 13, 131 (1894).

Vor einiger Zeit hat nun *Blangey* (Zürich)¹⁾ gefunden, dass bei der Einwirkung einer konz. wässerigen Lösung von Ätznatron auf eine siedende Lösung von techn. Dinitrobenzol in Methylalkohol das m-Dinitrobenzol sozusagen unverändert bleibt. Er verwendete auf ein Mol Dinitrobenzol ½ Liter gewöhnlichen Methylalkohol und 20 cm³ Natronlauge von 40° Bé. Aus den o- und p-Isomeren wurden die entsprechenden Nitro-anisole gebildet, während das m-Dinitrobenzol beim Erkalten zu 75% rein auskrystallisierte, was für eine rationelle Reinigung des Dinitrobenzols verwendet werden kann.

Nach der Gleichung



wird dabei auf ein Mol o- oder p-Dinitrobenzol ein Mol Natronlauge verbraucht, was für die Analyse verwertet werden kann.

Zur quantitativen Prüfung dieses Vorganges wurden die reinen Komponenten o-, m- und p-Dinitrobenzol einzeln und gemischt nach *Blangey* behandelt und die überschüssige Lauge mit n. Salzsäure warm (um ein Auskrystallisieren zu vermeiden) zurücktitriert. Auf diese Weise waren nur 50—60% des vorhandenen o- und p-Dinitrobenzols feststellbar. Auch die Anwendung von mehr Methylalkohol und längeres Erhitzen verbesserte die Resultate nicht.

Die Vermutung lag nahe, dass wohl die Reaktion zu Ende gehe, dass aber aus irgend einem Grunde Lauge zurückgebildet werde. Eine Zersetzung des Nitrits kam, wie Versuche zeigten, nicht in Frage. Es stellte sich bald heraus, dass das in der Lauge enthaltene, sowie das während der Reaktion entstehende Wasser ungünstig wirkt. Daraufhin angestellte Versuche mit in Methylalkohol gelöstem Natron zeigten keine besseren Resultate, hingegen als zur Verwendung von absolutem Methylalkohol und Natriummethylat geschritten wurde, stimmten die erhaltenen Werte mit den angewandten Mengen genau überein.

Die gleichen Resultate ergaben sich auch bei Verwendung einer methylalkoholischen Lösung von Kaliummethylat, nur dass die Reaktion, wie zu erwarten war, sich bedeutend rascher vollzog. Es zeigte sich hier auch kein nachteiliger Einfluss des Luft-Kohlendioxyds; natürlich muss die Methylatlösung unter Natronkalkverschluss aufbewahrt werden. Ein Nachteil gegenüber dem Natriummethylat besteht in der Herstellung, indem das Kaliummetall nur äusserst sorgfältig und in kleinen Portionen in den Alkohol eingetragen werden darf, vorteilhaft in Stickstoff-Atmosphäre und unter Kühlung, um ein Entzünden des Alkohols zu vermeiden. Ein Vorteil gegenüber dem Natriummethylat besteht in der beinahe doppelt so schnellen Reaktion.

1) Privatmitteilung.

Hier mögen einige Zahlen die Genauigkeit der Analyse zeigen:

Tabelle I.

Reaktionsmittel	Angewandte Mengen				Gefunden o- + p-D.
	m-D.	o-D.	p-D.	o- + p-D.	
NaOH } wäss. }	15,120	1,344	0,336	1,680	0,873 (52%)
NaOH } Methyl. alk. }	—	—	0,840	0,840	0,521 (60%)
CH ₃ ONa	—	—	0,840	0,840	0,832 (99%)
CH ₃ ONa	—	0,420	0,420	0,840	0,836 (99,5%)
CH ₃ ONa	33,600	—	—	—	0,000 (0,0%)
CH ₃ ONa	15,120	1,008	0,672	1,680	1,658 (98%)
CH ₃ OK	16,800	—	—	—	0,000 (0,0%)
CH ₃ OK	15,950	—	0,850	0,850	0,850 (100%)

B. Experimentelles.

Herstellung des p-Dinitrobenzols.

Für die Herstellung des p-Dinitrobenzols wurde vorerst das *Meisenheimer'sche* Verfahren¹⁾ angewandt, welches das p-Nitranilin über das Diazoniumnitrat nach *Sandmeyer* aufarbeitet²⁾. Diese Methode erwies sich als ungeeignet, indem nur spurenweise Dinitrobenzol gebildet wurde, hingegen in beträchtlicher Menge Mononitrobenzol. Es beruht dies auf einer vollständigen Abspaltung von $-N=N-NO_2$, wahrscheinlich zufolge der grossen Acidität, die notwendig ist, um überhaupt zum Diazoniumnitrat zu gelangen. Diese Art der Reaktion steht übrigens nicht einzig da. Untersuchungen haben gezeigt, dass mit zunehmender Zahl von negativen Substituenten die Diazogruppe leichter durch Wasserstoff ersetzt wird³⁾.

In der Folge wurde die Herstellungsmethode von *Witt* und *Kopetschni*⁴⁾ benützt, die p-Nitranilin mit Ammoniumsulfat bei 45° C mit etwas AgNO₃ als Katalysator oxydieren. Das abfiltrierte Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert und hernach 2—3 mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Smp. korr. 174,0° C. Obige Autoren schlugen vor, zur Erreichung einer bessern Ausbeute die Temperatur zu steigern. Ich habe dies versucht, gelangte aber zum Resultat, dass sich über 45° C das Ammoniumsulfat spontan zu zersetzen beginnt, unter starker Wärmetönung, wobei das Nitroanilin verkohlt. Demgemäss war die Ausbeute maximal 32%.

Herstellung des o-Dinitrobenzols.

Für die vorliegende Arbeit wurden in zuvorkommender Weise von der *I. G. Farbenindustrie A. G.* 40 g o-Dinitrobenzol, rein, gratis zur Verfügung gestellt, was an dieser Stelle bestens verdankt sei.

¹⁾ B. 39, 2528 (1906).

²⁾ B. 20, 1494 (1887).

³⁾ *Houben*, Meth. org. Chem. Bd. 2, 429 (1925).

⁴⁾ B. 45, 1134 (1912).

Die Versuche, das o-Dinitrobenzol herzustellen, erfolgten daher nur des Interesses halber.

Versuche, das o-Dinitrobenzol nach *Sandmeyer*, in Analogie zur Methode von *Meisenheimer* zu gewinnen, schlugen fehl. Auch hier entstand, und dies noch in erhöhterem Masse, Nitrobenzol, mit einer Ausbeute von 50%. Beim Destillieren des mehrfachen Ätherauszuges aus dem Wasserdampfdestillat konnten freilich ganz wenige farblose Nadelchen im Rückstand beobachtet werden, die vermutlich aus Dinitrobenzol bestanden; sie genügten jedoch nicht für eine Schmelzpunktsbestimmung.

Hingegen konnten nach der etwas modifizierten Methode von *Witt* (vgl. oben) bessere Resultate erzielt werden:

Zu einer Lösung von 25 g o-Nitranilin in 80 cm³ konz. Schwefelsäure und 250 g Wasser wird unter ständigem Umrühren, bei Gegenwart von 0,2 g AgNO₃ als Katalysator, 90 g Ammoniumpersulfat eingetragen. Die Innentemperatur, durch ein 20-gradiges Wasserbad aufrecht erhalten, darf nicht über 20—22° C betragen. Eine höhere Temperatur führt unfehlbar zur Zersetzung (Verkohlung und Verharzung) des o-Nitranilins. — Das Gemisch wird darauf, zur Beendigung der Reaktion, noch 20 Stunden stehen gelassen und nach *Witt* und *Kopetschni* (siehe oben) aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt nach dem Umkrystallisieren nur 3—3,5 g o-Dinitrobenzol.

Die Konstruktion der Schmelzdiagramme.

Andrews hat gleichzeitig mit der gegenseitigen idealen Löslichkeit der drei Dinitrobenzole bewiesen, dass beim Erstarren ihrer Schmelze jederzeit eine vollständige Mischungslücke besteht. Aus diesem Grunde schien es auch gerechtfertigt, auf die Bestimmung der Erstarrungspunkte zu verzichten und lediglich die Schmelzkurve zu betrachten¹⁾.

Die Schmelzpunkte wurden in einem asbestisolierten Kupferblock nach *Berl-Kullmann* bestimmt, der ähnlich demjenigen von *Monsch*²⁾ elektrisch geheizt wurde.

Die Eichung der Apparatur geschah durch die Testsubstanzen, welche auf Veranlassung einer von der *Fédération Internationale Pharmaceutique* bestellten Kommission im *Bureau des Etalons physico-chimiques* in Brüssel, unter Leitung von Herrn Prof. *Timmermans* durch *F. Burriel Marti* hergestellt wurden, und welche mir Herr Prof. Dr. *Eder* in verdankenswerter Weise vermittelte³⁾. Da ihr korr. Schmelzpunkt bekannt ist, konnte bei den abgelesenen Werten direkt die Fadenkorrektur berücksichtigt werden. Demnach sind alle hier angegebenen Schmelzpunkte, wo nichts anderes vermerkt ist, korrigiert.

¹⁾ Ein weiterer Grund, dass wir uns auf die Schmelzpunkte beschränkten, lag darin, dass zur eindeutigen Bestimmung der Erstarrungspunkte viel Substanz benötigt wird, deren Anschaffung bei dem hohen Preise der reinen Materialien (1 kg o-Dinitrobenzols wurde uns zu Fr. 8500.—, 1 kg p-Dinitrobenzol zu Fr. 780.— offeriert) nicht möglich war.

²⁾ *Helv.* 13, 509 (1930).

³⁾ Hier ist einem in der Literatur schon vielfach gestellten Verlangen Rechnung getragen worden. Die obige Kommission, bestehend aus den HH. Prof. Dr. *Eder*, Zürich, Prof. Dr. *Schoorl*, Utrecht, und Prof. Dr. *Timmermans*, Brüssel, hat die Aufgabe, die Vereinheitlichung der Schmelz- und Siedepunktmethoden auf internationalem Wege zu studieren, um zu einheitlichen Normen für Arzneimittel zu gelangen. *Vgl. Bl. Soc. Chim. Belg.* 39, 590 (1930).

Zur Herstellung der Mischungen wurden die reinen Substanzen in halbkugeligen Becherchen mit abgeflachtem Boden genau abgewogen, zur guten Durchmischung auf einer erwärmten Eisenplatte geschmolzen und mit einem ausgeglühten Platindraht umgerührt. Eine Zersetzung der Substanz trat auf diese Weise nicht ein. Die Gemische wurden stets in Mengen von zusammen 0,200 g hergestellt. Die kleinen Schmelzkuchen wurden mittelst eines Nickelspatels nach dem Erkalten aus den Becherchen herausgesprengt, im Achatmörser fein zerrieben und so verwendet.

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde die Substanz jeweilen im Schmelzröhrchen äusserst langsam erhitzt. Die Temperatursteigerung betrug durchwegs, von 10°C unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes an, nur 1°C in 5 Minuten. Auf diese Weise erhielten wir sehr genaue Werte. Als Schmelzpunkt wurde derjenige Punkt angenommen, wo der letzte Krystall, der in der angebrachten Lupe sichtbar war, verschwand. Im weiteren wurde darauf geachtet, dass alle zur Verwendung gelangenden Schmelzröhrchen ungefähr das gleiche Lumen besaßen. Bis zu 120°C wurden Spezialthermometer mit einem Bereich von $55\text{--}120^{\circ}\text{C}$ verwendet. Dadurch konnte eine mühelose Ablesung auf $\frac{1}{10}$ Grad genau erreicht werden. Für höhere Temperaturen verwendeten wir Thermometer aus Normalglas von -20° bis $+200^{\circ}\text{C}$.

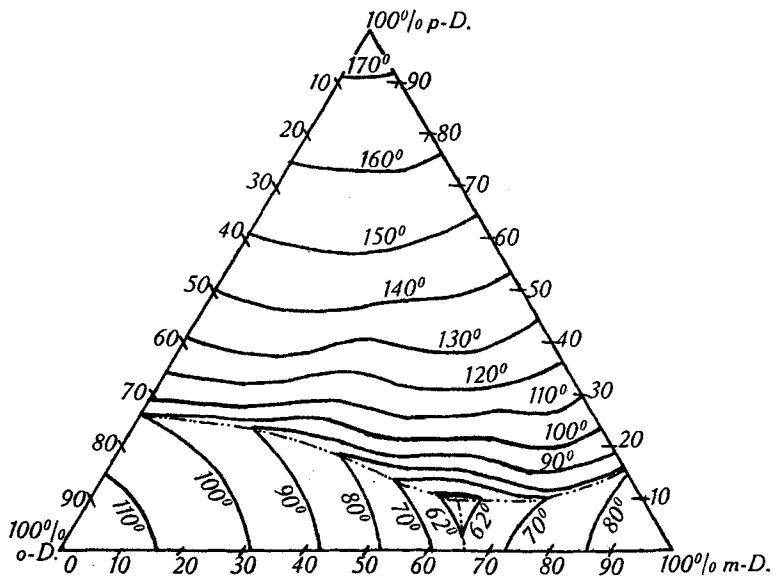


Fig. 1.

- = Isothermen
- - - = Eutektische Linien

Zur Darstellung der Schmelzkurven im ternären System wurde ein gleichseitiges Konzentrationsdreieck verwendet, wobei die eingezeichneten Kurven die Normalprojektion der Isothermen bei verschiedenen Temperaturen bedeuten¹⁾.

Tabelle II.
Schmelzpunkte von binären und ternären Gemischen
der drei Dinitrobenzole.

% Dinitrobenzol			Smp. unkorr.	Smp. korr.	% Dinitrobenzol			Smp. unkorr.	Smp. korr.
m-	o-	p-			m-	o-	p-		
100	—	—	90,4	89,9	30	20	50	140,0	142,3
90	10	—	83,2	82,6		10	60	147,1	149,7
	—	10	84,8	84,2		—	70	151,8	154,5
80	20	—	76,1	75,3	20	80	—	106,2	107,3
	10	10	75,3	74,5		70	10	102,5	102,2
	—	20	93,3	92,8		60	20	93,5	93,0
70	30	—	68,5	67,5		50	30	114,1	115,5
	20	10	70,8	70,8		40	40	131,2	133,2
	10	20	101,8	102,7		30	50	141,9	144,2
	—	30	110,1	109,9		20	60	149,8	152,5
60	40	—	70,7	69,8		10	70	155,6	158,5
	30	10	59,7	58,6	10	—	80	159,6	162,7
	20	20	95,7	96,4		90	—	112,0	113,3
	10	30	113,2	114,5		80	10	107,1	108,2
	—	40	123,0	124,7		70	20	100,7	100,4
50	50	—	82,8	82,1		60	30	114,0	113,9
	40	10	72,2	72,2		50	40	130,4	132,3
	30	20	95,2	95,9		40	50	140,6	142,9
	20	30	116,6	118,0		30	60	148,6	151,2
	10	40	129,2	131,1		20	70	155,2	158,1
	—	50	134,5	136,6		10	80	160,5	163,6
40	60	—	92,4	91,9		—	90	165,5	168,8
	50	10	87,3	86,7	0	100	—	117,0	117,1
	40	20	91,8	92,5		90	10	111,6	112,9
	30	30	115,3	116,7		80	20	105,7	105,4
	20	40	129,9	131,8		70	30	111,8	113,1
	10	50	138,3	140,5		60	40	126,7	128,5
	—	60	143,6	146,0		50	50	137,8	140,0
30	70	—	99,6	100,5		40	60	146,5	149,1
	60	10	93,3	93,9		30	70	154,0	156,9
	50	20	84,0	83,3		20	80	160,6	163,7
	40	30	110,3	111,5		10	90	166,3	169,6
	30	40	127,5	129,3		—	100	170,5	174,0

¹⁾ Über das Prinzip dieser Darstellung vgl.: *P. Niggli*, Lehrbuch der Mineralogie, 2. Aufl. (1924), S. 542.

Für die Analyse von technischen Produkten kommt ein Gehalt von 85—100% *m*-Dinitrobenzol in Frage. Für diesen Zweck diene die folgende Spezialprojektion:

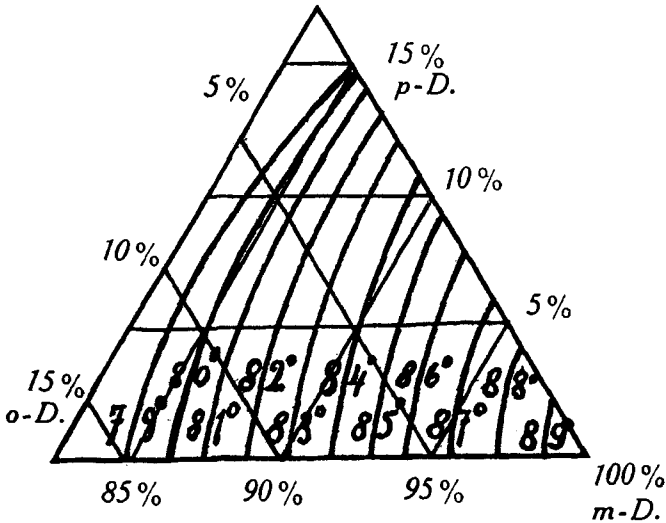


Fig. 2.

Zur Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen für die Analyse wird vorteilhaft in der gleichen Weise gearbeitet, wie S. 28 beschrieben ist. Es ist aber dabei streng darauf zu achten, dass die zu untersuchende Substanz nicht durch anorganische oder organische Beimischungen verunreinigt ist. Um sicher zu sein, wird das zu bestimmende Gemisch zuerst im Vakuum destilliert; die Untersuchungen haben gezeigt, dass alle drei Dinitrobenzole miteinander übergehen, so dass also keine Verschiebung der Zusammensetzung nach der einen oder andern Seite eintritt.

Analytische Bestimmung von (o + p)-Dinitrobenzol.

Wie aus den theoretischen Erörterungen hervorgeht, konnten mit Natrium- und Kaliummethylat befriedigende Resultate erzielt werden. Nun ist aber auch für die Rücktitration des Alkalis das Wasser schädlich, indem bei Verwendung von wässriger Salzsäure das in Lösung befindliche Dinitrobenzol ausgefällt wird, wodurch ein Teil des Titrergutes durch Einschluss der Reaktion entzogen wird. Es wurde deshalb eine *n.* methylalkoholische Lösung von Eisessig (60 g Eisessig mit Methylalkohol auf 1000 cm³ verdünnt) verwendet, womit man sehr gut titrieren kann. Allerdings lässt die Beständigkeit dieser Lösung etwas zu wünschen übrig, indem sie schon nach wenigen Tagen ihren Titer in geringem Masse ändert.

Es zeigte sich bei der Ausführung der Versuche mit technischem Dinitrobenzol, dass schon bald nach Beginn der Reaktion die Lösung

stark gefärbt wird, und zwar tritt gleich beim Eintropfen des Methylates eine Rotfärbung ein, die nach kurzem Kochen langsam verschwindet und einer Braunfärbung Platz macht. — Die stark farbigen Reaktionsprodukte machen ein direktes Titrieren der Lösung mit Phenolphthalein als Indikator unmöglich.

Auf der Suche nach einem Indikator, der genügend Färbkraft besass, um selbst den Umschlag in einer stark gefärbten alkoholischen Brühe kenntlich zu machen, fand sich das günstige α -Naphtholphtalein (nach *Sörensen* und *Palitzsch*)¹⁾, das bei $p_H = 7,5$ — $8,5$ umschlägt, alkalisch blaugrün und sauer gelbrot gefärbt ist.

Analysenvorschrift.

a) Bestimmung der Summe von o- und p-Dinitrobenzol.

$\frac{1}{10}$ Mol (16,8 g) im Vakuum bei 100°C während 2—3 Stunden getrockneten Dinitrobenzols werden in 130 cm^3 absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung und Feuchtigkeitsausschluss (Calciumchlorid-Rohr) gelöst. Darauf werden 2—4 cm^3 einer titrierten 5-proz. methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat oder Kaliummethylat zugegeben und 45 Minuten (bei CH_3OK nur 30 Minuten) lang gekocht. Nach dieser Zeit wird ein Tropfen der Lösung auf α -Naphtholphtalein-Papier gebracht und beobachtet, ob sich dieses stark blaugrün färbt. Bei negativem Resultat fügt man weitere 2—3 cm^3 Methylat hinzu, kocht wieder 45 (bzw. 30) Minuten usw., bis die Färbung des Reagenspapiers deutlich wird. Es wird nochmals eine Viertelstunde gekocht. Bei technischem Dinitrobenzol mit einem Schmelzpunkt unterhalb 84°C (viel o-Dinitrobenzol, welches langsamer reagiert) ist es ratsam, noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang zu kochen. Dann werden zu der noch warmen Lösung einige Tropfen (bei starker Färbung bis zu 1 cm^3) einer 1-proz. methylalkoholischen Lösung von α -Naphtholphtalein zugefügt und mit n. methylalkoholischer Essigsäure bis zum deutlichen Umschlag von blaugrün nach gelborange titriert. Bei stark gefärbter Lösung ist statt dessen eine plötzliche Aufhellung wahrnehmbar. Die Temperatur der zu titrierenden Lösung soll stets so gehalten werden, dass kein Dinitrobenzol auskristallisiert. Man kann bis auf minimal 30°C gehen.

Aus dem Verbrauch an Essigsäure und dem angewandten Methylat kann direkt der Prozentgehalt an Isomeren angegeben werden. Die Berechnung geschieht folgendermassen:

Ist y die Anzahl der zugefügten cm^3 Methylatlösung, und werden für y z cm^3 n. Essigsäure und zum Zurücktitrieren x cm^3 n. Essigsäure verbraucht, so würden also $(y \cdot z - x)$ cm^3 n. Methylat verbraucht. Diese Anzahl in Kubikzentimetern gibt bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ Mol Dinitrobenzol direkt den Gehalt in Prozenten an.

Bei technischem Dinitrobenzol ist der Gehalt an Säure vom Resultat in Abzug zu bringen.

b) Säurebestimmung.

$\frac{1}{10}$ Mol (16,8 g) des wie oben getrockneten Dinitrobenzols werden mit 130 cm^3 destilliertem Wasser versetzt und unter Rückflusskühlung und gutem Umrühren auf dem Dampfbad während einer Stunde geschmolzen. Darauf lässt man das Gemisch sehr gut auskühlen, filtriert das Wasser ab, wäscht mit 150 cm^3 kaltem Wasser nach und titriert das Filtrat mit n. Natronlauge, unter Anwerdung von α -Naphtholphtalein als Indikator. Bei stark säurehaltigem (rohem) Dinitrobenzol ist unter Umständen noch ein zweites Mal mit 130 cm^3 destilliertem Wasser zu kochen und die vereinigten Filtrate zu titrieren; dann hat aber das erste Auswaschen zu unterbleiben.

Die hier verbrauchten cm^3 n. Lauge sind von $(y \cdot z - x)$ abzuzählen, worauf man den wirklichen Gehalt des getrockneten Dinitrobenzols an o- und p-Isomeren erhält.

¹⁾ Bioch. Z. **24**, 381 (1910).

c) Bestimmung der Feuchtigkeit.

Bei den technischen Dinitrobenzolen ist der Feuchtigkeitsgehalt oft nicht zu unterschätzen. Die allgemein üblichen Bestimmungsmethoden für die Feuchtigkeit sind hier aber, zufolge der grossen Flüchtigkeit mit Wasserdampf, nicht ratsam. Für technische Zwecke sei daher folgendes Vorgehen empfohlen:

Man bringt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Mol rohes Dinitrobenzol in einen tarierten 1- bis 2 l-Rundkolben mit langem, weitem Hals, evakuiert diesen und erhitzt innerhalb einer halben Stunde langsam im Wasserbad auf 90° C. Darauf wird eine Stunde in siedendem Wasser erhitzt und der gut getrocknete Kolben wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt den Feuchtigkeitsgehalt.

Der Kolben taucht zu Beginn vorteilhaft nur wenig in das Wasser ein, um gegen den Schluss, zum Vertreiben des Kondenswassers an den obern Wänden, bis zum Hals in das siedende Wasser einzutauchen.

Aus dem theoretischen Teil ist ersichtlich, wie nun aus den hier erhaltenen Werten für (o- + p-), bzw. für m-Dinitrobenzol (in guter Annäherung ist das m-Dinitrobenzol = 100% - (o- + p-Dinitrobenzol) und aus den Schmelzpunkten die Zusammensetzung ersichtlich wird. Für Temperaturen zwischen den in Fig. 1 und Fig. 2 angegebenen Isothermen genügt eine lineare Interpolation vollständig.

Für technische Zwecke (Handelswertbestimmung usw.) wird es genügen, sich auf die chemische Analyse zu beschränken, die mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ arbeitet.

II. Über die Reinigung des Dinitrobenzols.

A. Analysen technischer Dinitrobenzole.

Frühere Autoren nahmen an, dass das in der Technik, auf dem Wege der gewöhnlichen Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure, erhaltene Dinitrobenzol 92%, ja selbst bis zu 96% der m-Verbindung enthalte und dass der Rest aus den übrigen Isomeren bestehe (3% p-, 1% o-Dinitrobenzol¹⁾). Wie meine Untersuchungen an rohen technischen Produkten und an selbst hergestellten Präparaten gezeigt haben, ist diese Auffassung falsch. Das auf dem Wege der warmen Nitrierung (105—115° C) erhaltene Dinitrobenzol hat, bezogen auf getrocknete Substanz, ca. 12% o- und p-Isomere. Auch das oben in Klammer angegebene Verhältnis von o- und p-Dinitrobenzol entspricht nicht den Tatsachen (was indessen auch *Holleman*²⁾ angibt), indem in der Regel mehr o-Dinitrobenzol als p-Dinitrobenzol vorhanden ist. Im übrigen sei auf die Tabelle VI verwiesen.

Hier mögen einige Analysenresultate folgen:

¹⁾ *Fierz*, Grundlegende Operationen, 3. Aufl., S. 65 (1924).

²⁾ B. 39, 1715 (1906).

Tabelle III.
Analysen technischer Produkte.

Hersteller und Art	Smp. korr.	% Dinitrobenzol neutral und getrocknet		Säure (HNO ₃) %	Feuch- tigkeit %
		m-	(o- + p-)		
<i>Brit. Dyestuffs Corp.</i> roh (<i>Imper. Chem. Industr.</i>)	—	87,7	12,3	2,6	1,4
gereinigt	89,2	99,3	0,7	—	0,5
<i>Kuhlmann S. A.</i> roh	—	88,5	11,5	0,5	4,2
gereinigt	88,7	99,1	0,9	—	—
<i>Ciba</i> gereinigt	89,3	98,9	1,1	—	—
<i>I. G. Farbenindustrie</i> gereinigt	89,5	99,6	0,4	—	—
Eigenes Präparat roh (Nitriertemperatur 111°C)	—	87,6	12,4	0,1	1,8
gereinigt ¹⁾	89,2	99,5	0,5	—	—

B. Theoretisches.

Die vorstehenden Zahlen geben einen Begriff von der Zusammensetzung des nitrierten Produktes, wie es, roh, aus der Waschung kommt. Sie zeigen aber auch, dass über 10% an Gewicht verloren gehen, wenn es zu einem vollwertigen Dinitrobenzol aufgearbeitet wird.

Am einfachsten wäre nun eine physikalische Trennung. — Eine Trennung der Schmelze nach dem spezifischen Gewicht kommt nicht in Frage, da sich die Dinitrobenzole gegenseitig ineinander auflösen (*Andrews*). — Als nächstfolgende einfache Operation dürfte die Destillation angesehen werden. o-Dinitrobenzol siedet bei 319° (773 mm)²⁾, m-Dinitrobenzol bei 302,8° (771)²⁾ und p-Dinitrobenzol bei 299° (777)²⁾. Trotz des grossen Unterschiedes der Siedepunkte zwischen m- und o-Dinitrobenzol ist eine Trennung nicht möglich. Ausserdem ist die Gefahr einer Explosion bei Destillation unter Normaldruck gross. Verschiedene Versuche³⁾, bei 11 mm durch Destillation zu trennen, schlugen auch fehl, ja ich kam zu dem Resultat, dass gerade eine Vakuumdestillation eine ideale Methode wäre, um Gemische von Dinitrobenzolen von andern Verunreinigungen zu trennen, ohne Veränderung der gegenseitigen prozentualen Zusammensetzung (Verwendung für die Analyse vgl. S. 30). — Im weiteren wurde versucht, durch Destillation mit Dampf eine Trennung herbeizuführen. Auch dies scheiterte, indem alle drei Dinitrobenzole miteinander übergehen, nach *L. de Bruyn*⁴⁾ freilich nicht alle gleich schnell. Die Dampflichkeit ist aber keineswegs so gross, dass es sich lohnen würde, auf diese Weise die Anreicherung eines der Isomeren zu erzielen.

Die Anreicherung kann rascher und besser geschehen durch Umkrystallisation. Hier kommt es, wenn man die Zusammensetzung des rohen Dinitrobenzols in Betracht zieht; vor allem darauf

¹⁾ mit Na₂S₂ gereinigt.

²⁾ R. 13, 114 (1894).

³⁾ Auch bei Verwendung eines Dephlegmators nach *Gindraw*, vgl. *Helv.* 12, 928 (1929).

⁴⁾ R. 13, 117 (1894).

an, dass die Löslichkeit des o- und p-Dinitrobenzols nicht zu weit unter derjenigen des m-Dinitrobenzols liegt und ferner, dass eine angemessene Menge Lösungsmittel, dessen Lösungsvermögen nicht zu gross und nicht zu klein ist, verwendet werden muss. Weiter ist natürlich auch eine entsprechende Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit erforderlich. Aus den Tabellen von *L. de Bruyn*¹⁾ ist nun ersichtlich, dass Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol diesen Ansprüchen genügen dürften. Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Toluol sind zu gute, Wasser und Schwefelkohlenstoff zu schlechte Lösungsmittel.

Für die Technik sind aber solche Methoden viel zu teuer, auch im Hinblick auf den Wärmeverbrauch; für sie kommt nur der chemische Weg in Betracht.

Es ist schon früher auf die eingehenden Studien von *L. de Bruyn* über die chemischen Reaktionen der Dinitrobenzole hingewiesen worden. Auch *Laubenheimer*²⁾ war es schon aufgefallen, dass das m-Dinitrobenzol in alkoholischem Ammoniak kaum angegriffen wird. Wir versuchten es vorerst mit auf 10—12% isomerer Verunreinigung berechneten 5—30-proz. wässrigen Ammoniaklösungen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, mit dem Ergebnis, dass auch die meta-Verbindung angegriffen wird. Es ist dies übrigens eine immer wiederkehrende Erscheinung, dass bei allen alkalischen Reaktionen des Dinitrobenzols, bei denen Wasser zugegen ist, stets auch die m-Verbindung angegriffen wird, und im übrigen eine starke Färbung der Substanz (Nitrophenol-Bildung und Verharzung) eintritt, die durch Vakuumdestillation nicht oder nur wenig entfernt werden kann. So wurden auch Versuche angestellt mit allen Arten von Sulfiten, wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natrium-Ammoniumsulfit und -Bisulfit³⁾, ferner mit Hydroxylamin⁴⁾, die alle mit demselben Ergebnis endeten, dass wohl der Erstarrungs- bzw. Schmelzpunkt des Produktes etwas erhöht wurde (was dem rascheren Angreifen der Isomeren zuzuschreiben ist), dass aber eine Reinigung bzw. Entfärbung auf diese Weise nicht möglich ist. Auch die Destillation dieser Produkte mit Dampf verlief negativ (Sulfosäuren!). — Im weiteren wurde versucht, nach Am. P. 1 665 005 (1928) zu arbeiten, wonach es möglich ist, mit einer wässrigen Lösung von 5-proz. kaust. Alkali bei 85—90° C die Isomeren in leicht wasserlösliche Form überzuführen und so vom m-Dinitrobenzol zu trennen. Unsere diesbezüglichen Versuche konnten die Angaben nicht bestätigen, indem der Schmelzpunkt nur von 80° auf 82° C gesteigert wurde.

¹⁾ R. 13, 116 (1894). ²⁾ B. 11, 1155 (1878).

³⁾ Nach *Weil* und *Wassermann* (B. 55, 2533 (1922) werden dabei u. a. m-Nitrophenyl-sulfaminsäure und Phenylen-m-disulfaminsäure gebildet.

⁴⁾ Vgl. dazu B. 36, 4174 (1903); 39, 2526, 2533 (1906); 52, 1161 (1919) (*Meisenheimer*).

Versuche mit methylalkoholischem Ammoniak gaben dagegen günstige Resultate und es konnte ein hellgelbes m-Dinitrobenzol erhalten werden, das einen Erstarrungspunkt von $88,5^{\circ}$ C aufwies. Die farbigen Reaktionsprodukte blieben dabei grösstenteils in der Mutterlauge zurück. Wichtig ist auch hier, dass kein Wasser zugehen ist.

Bei den gegenwärtigen Ammoniakpreisen schien es aber doch ratsam, noch auf anderem Wege eine Reinigung herbeizuführen.

Bei den Homologen des Dinitrobenzols wird zum Zwecke der Reinigung neben Sulfiten auch Natriumpolysulfid verwendet. Versuche, die mit einer wässrigen Lösung von Natriumdisulfid angestellt wurden, zeigten den Weg, indem hier bereits ein Schmelzpunkt von 84° C erreicht wurde, wobei allerdings auch m-Dinitrobenzol angegriffen wurde. Die Reaktion wurde in Äthyl- und Methylalkohol ausgeführt und in beiden Fällen wurde nach der Vakuumdestillation ein Produkt erhalten, das nur noch 0,5% Isomere enthielt. In den weiteren Versuchen zeigte es sich auch, dass die mit Natriumdisulfid erhaltenen Produkte reiner waren, als diejenigen mit Natriumsulfid und Natriumtrisulfid¹⁾.

Im weiteren sei auch auf die bereits erwähnte Methode von *Blangey* hingewiesen, bei der reines m-Dinitrobenzol erhalten wird, mit allerdings etwas geringeren Ausbeuten. Hier kann das entstehende Nitro-anisol aber nicht durch gewöhnliche Destillation vom Dinitrobenzol getrennt werden.

C. Experimentelles.

1. Umkrystallisieren.

Nitrobenzol. 168 g Dinitrobenzol, roh, wurden bei 120° C in 75 g Nitrobenzol gelöst und dann die Lösung langsam abgekühlt. Das Nitrobenzol wurde durch Absaugen von dem dicken Krystallbrei getrennt und die auskrystallisierten 144 g, mit Nitrobenzol verunreinigten, Dinitrobenzol in 500 g Monohydrat gelöst, mit einem Gemisch von 40 g rauchender Salpetersäure und 150 g Schwefelsäure-Monohydrat innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stunden kalt (vgl. Tabelle V) fertig nitriert und auf die gewöhnliche Art aufgearbeitet. Smp. $83,0^{\circ}$ C; die Analyse ergab einen Gehalt von 7% isomerer Verunreinigungen. Ausbeute: 135 g Dinitrobenzol.

Äthylalkohol. 2,0 kg rohes Dinitrobenzol (12% Isomere) wurden in 3 kg Äthylalkohol heiss gelöst und in einer Kochkiste innerhalb 24 Stunden zum Krystallisieren gebracht. Endtemperatur: 12° C. Ein Teil der Krystalle wurde nach dem Abgiessen des Alkohols in der Zentrifuge ausgeschleudert und mittels eines Injektors mit Alkohol gewaschen. Isomere: 4,3%; Ausbeute: 80%. — Ein anderer Teil wurde ebenfalls abgeschleudert, ohne aber gewaschen zu werden. Isomergehalt: 8,8%, Ausbeute: 85% der Theorie.

¹⁾ Formulierung des Vorganges siehe R. 20, 115, 141, 144, 146 (1901).

Methylalkohol. 84 g 88-proz. Dinitrobenzol wurden in 110 cm³ (= 85 g) Methylalkohol gelöst und zum Krystallisieren gebracht, darauf ausgeschleudert, in der Zentrifuge nachgewaschen und dann getrocknet. Bei einer Ausbeute von 65 g (84% der Theorie) wies das Produkt einen Gehalt von 3,5% Isomeren auf.

2. Chemische Reaktionen.

Über die Versuche mit Sulfiten, Hydroxylamin und Natronlauge ist schon im theoretischen Teil berichtet worden. Es sei hier deshalb nur die tabellarische Übersicht einiger Analysen gegeben:

Tabelle IV.

Reaktionsmittel	Angewandte stöchiometrische Menge, bezogen auf Dinitrobenzol	Reaktionszeit	Produkt: Isomerengehalt
NaHSO ₃ in H ₂ O	12%	2 Stunden	10,5%
H ₂ O siedend	—	2 Stunden	11,5%
Hydroxylamin-chlorhydrat, Schmelze	12%	3 Stunden	10,8%
Natronlauge, 5-proz. in H ₂ O	11%	1 Stunde	10,6%
Ätznatron, Schmelze . .	10%	2 Stunden	8,7%

Methylalkoholisches Ammoniak. 2 Mol getrocknetes Dinitrobenzol wurden in einem Autoklaven mit 150 cm³ 10-proz. methylalkoholischem Ammoniak während 4 Stunden auf 95—105° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Mutterlauge abgesaugt und die rotbraunen Nadeln von Dinitrobenzol mit Wasser leicht ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und in Wasser umgeschmolzen. Das so erhaltene Produkt zeigte einen Erstarrungspunkt von 88,5° C. Die Analyse ergab einen Isomeren-Gehalt von nur 0,5%, Ausbeute: schlecht.

Schwefelleber (Na₂S_x). Zur Herstellung dieser Verbindung wurde 1 Mol Na₂S · 9 aq in einem Eisengefäß geschmolzen und darin unter Umrühren 1, bzw. 2 Mol elementarer Schwefel aufgelöst. Das Gemisch erstarrte zu einer dunkelgrünen Masse.

Die Reaktionen wurden folgendermassen ausgeführt:

a) Mit Wasser. 1 Mol rohes Dinitrobenzol wurde in 750 cm³ Wasser geschmolzen und in die siedende Aufschlemmung unter starkem Umrühren eine konzentrierte Lösung von 15 g Natriumdisulfid (= 1/20 Mol) zugefügt. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Lösung dekantiert, das Dinitrobenzol mehrmals zur Neutralisation mit schwacher Säure und Wasser umgeschmolzen und hernach

getrocknet. Das im Vakuum destillierte Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 84° C und ca. 8% Isomere.

b) Mit Äthylalkohol. 1 Mol rohes Dinitrobenzol wurde in 350 cm^3 92-proz. Äthylalkohol gelöst. Dazu wurde langsam eine alkoholische Lösung von 20 g Natriumdisulfid ($= \frac{1}{15}$ Mol) innert $\frac{1}{2}$ Stunde zugefügt und eine weitere Stunde aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde der stark gefärbte Alkohol abgesaugt und der Rückstand mit heissem angesäuertem Wasser gewaschen und neutralisiert. Das Vakuumdestillat schmolz bei $89,0^{\circ}$ C und zeigte eine Verunreinigung von nur 0,5% Isomeren. Ausbeute: 130 g, oder 88% der Theorie.

c) Mit Methylalkohol. 1 kg rohes Dinitrobenzol wurde in 1,3 kg Methylalkohol gelöst und langsam mit 200 g festem Natriumsulfid versetzt und unter Umrühren drei Stunden lang auf 60° erhitzt (CH_3OH Sdp. 65° C). Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert und der Rückstand getrocknet. 120 g des unangenehm riechenden Rückstandes wurden im Vakuum destilliert und ergaben 87 g hellgelben Destillationsproduktes, was einer Ausbeute von 97% gleichkommt. Die Analyse ergab einen Gehalt von 1,5% Isomeren. Die Steigerung der Isomeren gegenüber dem vorhergehenden Versuch konnte erwartet werden, da hier die Reaktionsprodukte im Rückstande verbleiben. Indessen hat sich auch bei kleineren Ansätzen deutlich gezeigt, dass die Verwendung von Natriumdisulfid geeigneter ist. Es sei deshalb folgendes Verfahren empfohlen:

1 Teil rohes Dinitrobenzol, dessen Isomeregehalt durch Analyse zu ermitteln ist, wird mit 1 Teil Äthylalkohol versetzt und dazu die, dem Gehalt an o- und p-Dinitrobenzol entsprechende, Menge Natriumdisulfid bei 70° unter gutem Umrühren zugegeben. Nach 3 Stunden wird der Alkohol abdestilliert und das Dinitrobenzol durch Destillation im Vakuum von den Reaktionsprodukten getrennt.

Beispiel. 1 kg Dinitrobenzol mit einem Isomeregehalt von 12% wird mit 1 kg Äthylalkohol versetzt und bei 70° C langsam 100 g $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 9\text{ aq}$ unter gutem Umrühren zugegeben, die Temperatur während 3 Stunden bei stetem Umrühren auf 70° C gehalten und nach obiger Vorschrift aufgearbeitet. Isomere: 1%.

III. Über die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Art der Nitrierung.

Wie schon früher erwähnt wurde, verlieren wir bei der Entfernung der o- und p-Isomeren über 10% des Gewichtes an Dinitrobenzol, die im besten Falle noch in der Schwefelfarbenindustrie Verwendung finden, aber auf anderem Wege reiner und besser hergestellt werden können. Es ist dies, vom kaufmännischen Standpunkte aus, eigentlich eine Widersinnigkeit, indem vom Nitrobenzol, der Säure, der Wärme etc. 10—12% sozusagen für nichts verbraucht werden. Wir überlegten uns daher, ob es nicht möglich wäre, die Nitrierung so zu leiten, dass bei einer wesentlichen Steigerung der Ausbeute an m-Dinitrobenzol die Menge der Isomeren verringert wird.

Diese Frage wurde schon öfters in der Literatur behandelt, so von *Holdermann*¹⁾, *Blechta* und *Pátel*²⁾, *L. A. Pinck*³⁾, *Haines* und *Adkins*⁴⁾ und *Varma*⁵⁾.

Es scheinen jedoch alle Verfahren den einen Nachteil zu besitzen, dass sie mit verhältnismässig teuren Materialien arbeiten und die Gesamtausbeuten diejenigen bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure meistens, so weit es sich entnehmen lässt, nicht erreichen. Nun haben schon vor Jahren *A. Holleman*⁶⁾ und *B. R. de Bruyn*⁷⁾ Untersuchungen angestellt über den Einfluss einerseits der Schwefelsäurekonzentration auf die Zusammensetzung und andererseits denjenigen der Temperatur. Sie finden, dass der Wassergehalt auf das Verhältnis der Isomeren nur einen geringen Einfluss hat, dass hingegen die Temperatur eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt. Diese Autoren bestimmen den Gehalt an o- und p-Dinitrobenzol, unter Voraussetzung, dass keine andern Beimengungen vorhanden sind, wie schon erwähnt, mit Hilfe des Pyknometers, eine Methode, die recht genaue Resultate geben soll, aber für technische Betriebe zu kompliziert ist. Ihre Versuche führten sie aber nur zwischen 0° C und 40° C aus, so dass uns kein klarer Überblick gegeben wurde über den Einfluss im gesamten praktischen Temperaturbereich.

Diese Untersuchungen veranlassten uns, diesbezügliche Versuche anzustellen und auf das Intervall von -17° C bis +129° C auszuweiten. Insbesondere war es wichtig zu wissen, ob und wie dabei der Gehalt an m-Dinitrobenzol wesentlich gesteigert wird und wie das Verhältnis der o- und p-Isomeren zueinander sich ändert.

In früheren Versuchen hatten wir beobachtet, dass sich das Dinitrobenzol in konz. Schwefelsäure auflöst und daraus mit Wasser fällbar ist. Unsere Untersuchungen, die wir damals anstellten, gingen darauf hinaus, gemäss den Angaben von *Holleman* ein hochprozentiges m-Dinitrobenzol zu erhalten. *Holleman* und *de Bruyn* arbeiteten aber, wie es scheint, nicht mit einem solchen Überschuss an Schwefelsäure, sodass in der Kälte das Dinitrobenzol schon während der Reaktion auskrystallisieren musste, wobei durch Einschluss noch etwas Nitrobenzol unverändert blieb. Auch arbeiteten sie nicht mit höchstprozentigen Säuren, wobei sie selbst bemerkten, dass das Wasser die Reaktion enorm verlangsamt. — Wir verwendeten ein Gemisch von 150 g rauchender Salpetersäure, 600 g Schwefelsäure-Monohydrat und 300 g 66-proz. Oleum auf 2 Mole Nitrobenzol und führten die Reaktion unter Kühlung auf 5—10° C zu Ende. Die

¹⁾ B. 39, 1256 (1906).

²⁾ Ztschr. f. ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen 22, 314 (1927).

³⁾ Am. Soc. 49, 2536 (1927).

⁴⁾ Am. Soc. 47, 1419 (1925).

⁵⁾ Am. Soc. 47, 143 (1925).

⁶⁾ B. 39, 1715 (1906).

⁷⁾ R. 19, 79 (1900).

Säurelösung wurde darauf mit 50-proz. Schwefelsäure auf einen bestimmten Prozentgehalt verdünnt, womit eine fraktionierte Fällung des Dinitrobenzols erreicht wurde. Unsere Erwartungen, auf diese Weise zu einem reineren Dinitrobenzol zu gelangen, wurden zum Teil erfüllt, indem wir durch Fällungen aus 90-, 85- und 80-proz. Schwefelsäure verschiedene Reinheiten erzielten. Die an Isomeren reicheren Präparate wurden dabei bei niedrigerer Konzentration erhalten. Leider ist aber diese Methode in der Technik nicht gut verwendbar, da die Menge an wirklich hochprozentigem Dinitrobenzol recht klein ist. Immerhin dürfte die graphische Darstellung der Erstarrungspunkte der verschiedenen Fällungen von Interesse sein:

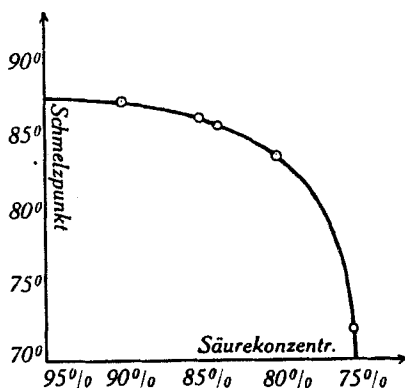


Fig. 3.

Es ist daraus ersichtlich, dass bei einer Verdünnung auf 75% die Fällung beendet ist. Ferner sehen wir, dass es kaum möglich sein wird, aus einem Isomeren enthaltenden Gemisch auf diesem Wege zu einem chemisch reinen Dinitrobenzol zu gelangen.

Unsere Versuche zur Feststellung der Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Nitriertemperatur stützten sich auf die vorstehenden Untersuchungen. Da man sich aber nur ein richtiges Bild beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen machen kann, so hielten wir uns an bestimmte Ansatzmengen:

Für hohe Temperaturen war es, der starken Rauchentwicklung wegen, nicht möglich, eine grosse Menge Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu verwenden. Deshalb gliederten wir die Untersuchungen in zwei Teile: Von -17°C bis $+65^{\circ}\text{C}$ wurde folgendes Mischungsverhältnis angewandt:

1500 g Schwefelsäure-Monohydrat,
 250 g Salpetersäure, rauchend,
 246 g Nitrobenzol,

und von 65°C bis 129°C :

900 g Schwefelsäure, konz.,
 284 g Salpetersäure, 88%,
 246 g Nitrobenzol.

Im weiteren liessen wir bei niederen Temperaturen (–17 bis 65° C) das Nitrobenzol in die Mischsäure eintropfen, wodurch sich die Temperatur besser konstant halten liess und das Nitrobenzol auf diese Weise nicht zum Gefrieren kam. Über 65° C tropfte die Säure zum Nitrobenzol. Die Temperatur wurde nach der Einstellung mit dem Ölbad, bzw. Kochsalz-Eismischung, durch die Geschwindigkeit des Eintropfens reguliert.

Tabelle V.
Analysen verschiedener Nitrierungsprodukte.

Temperatur ° C	H ₂ SO ₄ g u. %	HNO ₃ g u. %	Nitro- benzol	Zeit Std.	Smp. ° C	% o- + p- Dinitrobenz.
124—129	900 (98%)	284 (88%)	246	¾	79,9	14,3
108—113	900 (98%)	284 (88%)	246	1¼	81,2	12,4
90—100	900 (98%)	284 (88%)	246	1½	80,0	13,0
65— 75	900 (98%)	284 (88%)	246	1½	82,1	10,8
65— 69	1500 (100%)	250 (rauchd.)	246	1½	83,0	10,9
25— 29	1500 (100%)	250 (rauchd.)	246	1¾	85,0	7,4
– 5 bis + 5	1500 (100%)	250 (rauchd.)	246	2	86,8	5,3
–17 bis –10	150 (105%)	25 (rauchd.)	24,6 ¹⁾	4	86,9	4,9

Die Aufarbeitung des Nitrierungsproduktes geschah immer auf dieselbe Weise: Die Säure wurde auf viel Eis-Wasser-Mischung gegossen, das ausgefällte Dinitrobenzol abfiltriert, dann mit warmem Wasser durchgerührt und endlich die mit Soda gut neutralisierte wässrige Aufschlemmung über Nacht stehen gelassen, hierauf das Dinitrobenzol abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet und so zur Analyse verwendet.

Unsere Versuche bestätigten in vollem Masse die Annahme *Holleman's*. Auffallend ist indessen die Anormalität der Gehaltskurve bei 90—110° C, die wir uns nicht ohne weiteres erklären können. Die wiederholten Versuche haben indessen gezeigt, dass sie tatsächlich besteht und dies nicht, wie wir zuerst glaubten, auf Analysefehlern oder falschen Temperaturmessungen beruht. Es lässt sich hier lediglich eine Annahme machen, die Bezug nimmt auf die verschiedenen Arbeiten mit nitrosen Gasen (vgl. Anm. 1–5, S. 38), wonach die Gegenwart freier nitrosen Gase prozentual mehr m-Dinitrobenzol entstehen lässt (dies gilt selbstverständlich nur für hohe Temperaturen), als bei der gewöhnlichen Nitrierung bei gleicher Temperatur entstehen würde. Nun zeigt in der Tat 88-proz. Salpetersäure bei hohen Temperaturen Zersetzungserscheinungen unter Bildung nitrosen Gase (eine allbekannte Tatsache!). Bei tieferer Temperatur bleiben diese aus. Im Falle der Richtigkeit dieser Annahme dürfte dieses einen Blick in den Reaktionsmechanismus bei der Nitrierung geben, würde indessen der Meinung von *Maljarewsky*²⁾ widersprechen, der eine maximale Ausbeute an m-Dinitrobenzol bei 80° C gefunden zu haben glaubt.

¹⁾ Gelöst in 30 g Schwefelsäure-Monohydrat, um ein Gefrieren des Nitrobenzols im Tropftrichter zu vermeiden.

²⁾ C. 1927, II, 2107.

Zur Ermittlung der übrigen Isomeren wurden die auf obige Weise erhaltenen Produkte im Vakuum destilliert (gemäss Vorschrift S. 30). Dabei stieg erwartungsgemäss der Schmelzpunkt bei den warm nitrierten etwas mehr als bei den kalt nitrierten, da im ersten Falle mehr Nebenprodukte entstehen. Das prozentuale Verhältnis der Isomeren zueinander blieb, wie Stichproben gezeigt haben, dasselbe. Auch bei diesen Schmelzpunktanalysen wurden die Angaben *Holleman's* in vollem Masse bestätigt, indem sich eine stete Verschiebung des Gehalts an o- und p-Dinitrobenzol zeigte, bei Erhöhung der Nitriertemperatur zu Gunsten von o-Dinitrobenzol, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle VI.
Schmelzpunktanalysen von Nitrierungsprodukten.

Nitrier- temperatur	Schmelzpunkt		Zusammensetzung des Dinitrobenzols			% p-D. bei o + p =100%
	undestill. °C	destilliert °C	m-D.	o-D.	p-D.	
124—129	79,9	80,4	85,7	13,9	0,4	3%
108—113	81,2	82,4	87,6	10,2	2,2	18%
90—100	80,0	81,1	87,0	11,8	1,2	9%
65—75	82,1	83,2	89,2	8,7	2,1	19%
65—69	83,0	83,7	89,3	7,7	3,0	28%
25—29	85,0	85,7	92,6	5,0	2,4	32%
- 5 bis + 5	86,8	87,0	94,7	3,5	1,8	34%
- 17 bis - 10	86,9	87,3	95,1	2,5	2,4	49%

Damit ist uns eine Möglichkeit gegeben, bei guter Ausbeute (95—97%) ein technisches Dinitrobenzol zu erhalten, das nur eine Verunreinigung von 5—6% Isomeren hat. Zudem bleiben die bei warmer Nitrierung entstehenden farbigen Nebenprodukte aus. Freilich bedarf ein Ansatz in der Kälte einer längeren Nitrierdauer, um die Temperatur (starke Wärmetönung!) nicht zu stark zu steigern. Auch ist mehr Säure notwendig, die aber nach der Ausfällung des Dinitrobenzols mit Wasser, wie gezeigt wurde, noch 75—80-proz. ist und für weitere Nitrierungen mit Oleum zu Monohydrat aufgefrischt werden kann, oder anderweitig Verwendung findet. Zudem zeigt sich bei dieser Arbeitsart der Vorteil, dass sich keine nitrosen Gase entwickeln.

Um nun aus diesem hochprozentigen Rohprodukt technisch reines Dinitrobenzol zu gewinnen, kann eines der im 2. Kapitel beschriebenen Reinigungsverfahren angewandt werden. Die Krystallisation aus Alkohol lässt sich in diesem Falle ohne weiteres anwenden, wobei direkt ein Dinitrobenzol von ca. 99% Gehalt erhalten wird. Selbstverständlich dürfte auch hier die Reinigung mit Natriumdisulfid im Vorder-

grund stehen, wobei am Schlusse der Reaktion der Alkohol direkt abdestilliert werden kann. Durch die Vakuumdestillation dürfte ein 99,6-proz. Produkt erhalten werden.

Zum Schlusse sei noch ein kleiner Beitrag zur physiologischen Wirkung der Dinitrobenzole gegeben. Der Schreibende war in der glücklichen Lage, gegen das Dinitrobenzol als solches in grossem Masse unempfindlich zu sein. Die direkte häufige Berührung des Dinitrobenzols übte absolut keine nachteilige Wirkung aus. Hingegen zeigte es sich, dass die eingeatmeten Dämpfe, insbesondere die Äthylalkohol-haltigen (im Gegensatz dazu bei Methylalkohol kaum), die üblichen Vergiftungserscheinungen (akute Cyanose) hervorriefen, allerdings nicht in dem in der Literatur beschriebenen¹⁾ Masse. Die äusserlichen Symptome verschwanden im allgemeinen wieder nach einem guten Schläfe. Kopfweh konnte nur in einem besonders krassen Falle beobachtet werden. Eine Blutuntersuchung 6 Tage nach dieser Vergiftung zeigte hingegen eine normale Zahl von Erythrocythen und keine Degenerationserscheinung des Blutes. Immerhin ist trotzdem bei jedem Arbeiten mit Dinitrobenzol äusserste Sorgfalt und vor allem Reinlichkeit am Platze. — Die drei Dinitrobenzole untereinander zeigen, analog ihrem chemischen Verhalten, in ihrer Giftigkeit keine grossen Unterschiede. Das p-Dinitrobenzol scheint etwas heftiger zu wirken, als die beiden andern.

Zusammenfassung.

1. In den vorstehenden Untersuchungen wurde bestätigt, dass bei der Nitrierung des Nitrobenzols stets alle drei Dinitrobenzole gebildet werden. Der Gehalt an m-Dinitrobenzol richtet sich nach der Nitriertemperatur, jedoch schwankt er nur innerhalb der verhältnismässig kleinen Grenzen von 85—95%. Um ein reineres m-Dinitrobenzol zu gewinnen, ist daher nach jeder Nitrierung eine Nachbehandlung notwendig. — Durch Katalysatoren können keine besseren Resultate erzielt werden.

2. Das Verhältnis von ortho- zu para-Dinitrobenzol verschiebt sich bei steigender Nitrierungstemperatur von 51:49% (–17°) auf 97:3% (+129°).

3. Die Angaben von *Holleman* und *de Bruyn* wurden durch die vorliegende Arbeit bestätigt und erweitert.

4. Die ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften erschweren eine Trennung der Isomeren. Immerhin gelingt es, unter merklichen Verlusten an m-Dinitrobenzol, dieses durch Umkrystalli-

¹⁾ Ztschr. ges. Schiess- u. Sprengstoffw. 13, 245, 268 (1918); 14, 143 (1919).

sieren in Methyl- oder Äthylalkohol rein zu gewinnen. Besser aber ist die chemische Trennung. Hier ist vor allem die Reaktion mit Natriumdisulfid technisch verwendbar, unter Anwendung von heissem Methyl- oder Äthylalkohol als Lösungsmittel und nachheriger Vakuumdestillation des unzersetzten Dinitrobenzols. Hierbei wird ein nahezu chemisch reines m-Dinitrobenzol in guter Ausbeute erhalten. — Für wissenschaftliche Zwecke empfiehlt es sich hingegen, mit Natriumhydroxyd, Natriummethylat oder Ammoniak und Methylalkohol als Lösungsmittel zu arbeiten. Die Gesamtausbeute bleibt indes hinter derjenigen mit Disulfid zurück. — Bei allen diesen alkalischen Reinigungsmethoden schadet aber die Gegenwart von Wasser ganz beträchtlich, indem dadurch auch das m-Dinitrobenzol mitangegriffen wird, am meisten wohl bei methylalkoholischem Ammoniak.

5. Zur Ermittlung des Isomergehalts der Dinitrobenzole dient eine kombinierte chemisch-physikalische Analyse. Für die chemische Analyse dient die Reaktion mit Natriummethylat zur Bestimmung der Summe von o- und p-Dinitrobenzol, wobei eine ihnen äquivalente Menge Methylat verbraucht wird. Daraus kann der Gehalt an m-Dinitrobenzol, als Ergänzung zu 100%, in guter Annäherung ermittelt werden. Zur Bestimmung der o- und p-Isomeren bedient man sich, als physikalische Analyse, des Schmelzpunktes des im Vakuum destillierten Dinitrobenzols, unter Zuhilfenahme des Schmelzdiagramms der Dinitrobenzole. — Auf diese Weise lassen sich alle Gemische der drei isomeren Dinitrobenzole in befriedigender Weise bestimmen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David, auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, für seine vielen wertvollen Ratschläge und sein reges Interesse herzlich zu danken.

Zürich, Organisch-techn.-chemisches Laboratorium der E. T. H.

Phosphor-, Stickstoff- und Siliciumgehalt der Stärkefraktionen

von M. Samec.

(28. XI. 31.)

I.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit „Beiträge zur physikalischen Struktur der Stärke“, kamen P. Karrer und E. v. Krauss¹⁾ zu einigen Folgerungen, welche auf den ersten Blick mit einer Reihe von Beobachtungen anderer Forscher im Widerspruch stehen und daher der Klarheit zuliebe hier näher diskutiert werden sollen.

Die genannten Autoren fassen ihr Ergebnis folgendermassen zusammen:

„Eine Parallelität des Kleisterungsvermögens und der Viskosität einerseits, des Phosphorgehaltes andererseits, besteht nicht“...

¹⁾ P. Karrer und E. v. Krauss, Helv. 12, 1144 (1929).

sieren in Methyl- oder Äthylalkohol rein zu gewinnen. Besser aber ist die chemische Trennung. Hier ist vor allem die Reaktion mit Natriumdisulfid technisch verwendbar, unter Anwendung von heissem Methyl- oder Äthylalkohol als Lösungsmittel und nachheriger Vakuumdestillation des unzersetzten Dinitrobenzols. Hierbei wird ein nahezu chemisch reines m-Dinitrobenzol in guter Ausbeute erhalten. — Für wissenschaftliche Zwecke empfiehlt es sich hingegen, mit Natriumhydroxyd, Natriummethylat oder Ammoniak und Methylalkohol als Lösungsmittel zu arbeiten. Die Gesamtausbeute bleibt indes hinter derjenigen mit Disulfid zurück. — Bei allen diesen alkalischen Reinigungsmethoden schadet aber die Gegenwart von Wasser ganz beträchtlich, indem dadurch auch das m-Dinitrobenzol mitangegriffen wird, am meisten wohl bei methylalkoholischem Ammoniak.

5. Zur Ermittlung des Isomergehalts der Dinitrobenzole dient eine kombinierte chemisch-physikalische Analyse. Für die chemische Analyse dient die Reaktion mit Natriummethylat zur Bestimmung der Summe von o- und p-Dinitrobenzol, wobei eine ihnen äquivalente Menge Methylat verbraucht wird. Daraus kann der Gehalt an m-Dinitrobenzol, als Ergänzung zu 100%, in guter Annäherung ermittelt werden. Zur Bestimmung der o- und p-Isomeren bedient man sich, als physikalische Analyse, des Schmelzpunktes des im Vakuum destillierten Dinitrobenzols, unter Zuhilfenahme des Schmelzdiagramms der Dinitrobenzole. — Auf diese Weise lassen sich alle Gemische der drei isomeren Dinitrobenzole in befriedigender Weise bestimmen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David, auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, für seine vielen wertvollen Ratschläge und sein reges Interesse herzlich zu danken.

Zürich, Organisch-techn.-chemisches Laboratorium der E. T. H.

Phosphor-, Stickstoff- und Siliciumgehalt der Stärkefraktionen

von M. Samec.

(28. XI. 31.)

I.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit „Beiträge zur physikalischen Struktur der Stärke“, kamen P. Karrer und E. v. Krauss¹⁾ zu einigen Folgerungen, welche auf den ersten Blick mit einer Reihe von Beobachtungen anderer Forscher im Widerspruch stehen und daher der Klarheit zuliebe hier näher diskutiert werden sollen.

Die genannten Autoren fassen ihr Ergebnis folgendermassen zusammen:

„Eine Parallelität des Kleisterungsvermögens und der Viskosität einerseits, des Phosphorgehaltes andererseits, besteht nicht“...

¹⁾ P. Karrer und E. v. Krauss, Helv. 12, 1144 (1929).

„Es scheint somit, dass ebenso wenig 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“.

Der Stärkekleister ist bekanntlich ein heterogenes System, bestehend aus einer wässrigen Amylose-Lösung und einer amyloigen Wasserlösung (*A. Meyer*) oder — um mit *L. Maquenne* zu sprechen — bestehend aus einer Lösung von Amylose, welche durch Amylosepektin verdickt ist. Wird der Kleister passend ausfraktioniert, so gelingt es, diese beiden Komponenten voneinander zu trennen. Hierbei erweist sich ultramikroskopisch die Amylosenfraktion als ein typisches kolloides strukturloses Sol¹⁾, die amyloige Wasserlösung (Amylopektinfraktion) aber besteht aus hochgequollenen Kornresten (Blasen, Fetzen, Schlieren), welche mehr oder weniger miteinander verklebt sind und daher ein ausgesprochen strukturiertes Gebilde vorstellen.

P. Karrer und *E. v. Kraus* führten die Fraktionierung folgendermassen durch: 10 g Kartoffel- oder Tapioca-Stärke wurden mit 1 l Wasser 5 Minuten lang bei Siedetemperatur gehalten und nach dem Erkalten zentrifugiert. Hierbei resultierten zunächst zwei Fraktionen: die obere klare durchsichtige Schicht (A) und die untere kleisterige (C). Diese letztere wurde kurze Zeit mit destilliertem Wasser aufgekocht, wieder zentrifugiert und dies solange fortgesetzt, bis praktisch von der kleisterigen Fraktion nichts mehr in Lösung ging. Die vereinigten Washwässer bildeten die Fraktion B. Diese zur Trennung der Stärkebestandteile im wesentlichen vielfach angewandte Methode²⁾ beruht auf einem verschiedenen raschen „In Lösung gehen“ einzelner Kornpartien. Beim Verkleistern treten zunächst fast nur die Amylosen (*M. Samec's* Amyloamylosen) in Lösung. Je länger das Erhitzen fortgesetzt wird, ein desto grösserer Bruchteil der „Hüllsubstanz“ geht in das Sol über.

Die so erhaltenen Fraktionen sind während einer grossen Fraktionierungsbreite kolloidchemisch differenziert. Sie verhalten sich wie ein kolloides Sol zu einem System von mehr oder weniger verklebten Gallerteilchen. Dass letzteres keine echte Viskosität, sondern „Strukturviskosität“ zeigen muss, ist a priori klar, und aus diesem Grunde sind solche Stärkefraktionen viskosimetrisch nicht näher studiert worden. Die Beobachtungen von *P. Karrer* und *E. v. Krauss*, dass ihre Fraktionen A und B dem *Poiseuille's*chen Gesetze gehorchen, die Fraktion C aber nicht, stimmen völlig zu dem herrschenden Bilde über die Art der hier in Rede stehenden Fraktionierung.

Wir stimmen *P. Karrer* völlig bei, wenn er für diesen Fall „morphologische“ Unterschiede annimmt.

II.

Wesentlich anders aber liegen die Verhältnisse in der Frage nach der Verteilung des Phosphors auf die einzelnen Kornfraktionen und seiner Bedeutung für die physikochemischen Merkmale derselben.

P. Karrer und *E. v. Krauss* fanden folgende Phosphorwerte:

a) bei Kartoffelstärke

A 0,077%	B 0,081%	C 0,085% P
0,027%	0,075%	0,081%

b) bei Tapiocastärke

A 0,0095%	B 0,0043%	C 0,0087% P.
-----------	-----------	--------------

¹⁾ *Z. Gruzewska, A. Mayer* und *G. Schäfer*, C. r. Soc. Biol. **64**, 599 (1908); *A. Meyer*, Morphologische und physiologische Analyse der Zelle der Pflanzen und der Tiere, Jena 1920, S. 251; *M. Samec*, Bioch. Z. **195**, 40 (1928).

²⁾ *Z. Gruzewska*, J. physiol. path. gén. **14**, 7 (1912); *C. Tanret*, C. r. **158**, 1353 (1914); *M. Samec*, Koll. Beihefte **6**, 23 (1914); *H. C. Sherman* und *J. C. Baker*, Am. Soc. **38**, 1885 (1916).

Der Unterschied im Phosphorgehalte der einzelnen Fraktionen ist wie ersichtlich sehr gering, und so waren die Autoren nicht in der Lage, das Verhalten P-haltiger und P-freier Stärkefraktionen zu vergleichen. So lange aber eine solche Gegenüberstellung nicht erfolgt, kann wohl auch der Schluss nicht gezogen werden, dass die Anwesenheit von Phosphor für das physikochemische Verhalten nicht bestimmend ist. Dasselbe gilt für die Bedeutung der N-haltigen Begleitstoffe und der Kieselsäure. Die Versuche von *P. Karrer* und *E. v. Krauss* beweisen nur das Eine: dass man durch fortgesetztes Lösen mit Wasser aus dem Stärkekorn Sole erhalten kann, welche in ihrer Zusammensetzung mit dem noch nicht gelösten „Bodenkörper“ sehr nahe übereinstimmen, eine Tatsache, welche bei der bekannten Existenz von Stärkelösungen wohl weiter nicht wunderlich ist.

Die von *P. Karrer* und *E. v. Krauss* verwendete Methode ermöglicht aber sehr wohl auch eine Trennung nach verschiedenem Phosphorgehalte. Dies folgt schon aus unseren ersten Studien über die Verteilung des Phosphors auf die Bestandteile des Stärkekorns¹⁾, bei welchen wir in der „Amylosenfraktion“ 0,007 und in der Amylopektinfraktion 0,185% P_2O_5 fanden.

Später behandelten *H. C. Shermann* und *J. C. Baker* 1 g Stärke mit 100 g Wasser bei 85° C und zentrifugierten. Das Sol (Amylosenfraktion) enthielt nach 8-tägiger Dialyse 0,023, der gallertartige Anteil 0,156% P_2O_5 .

Besonders ausführlich untersuchten wir diese Frage ein Jahr, bevor die zitierte Arbeit von *P. Karrer* und *E. v. Krauss* erschienen ist²⁾. Den hierbei festgestellten Gehalt an Phosphor und Stickstoff in den einzelnen Fraktionen der Stärkekörner zeigt Tabelle I, welche wir dieser Arbeit entnehmen. Man sieht zur Genüge, dass bei passender Versuchsführung auch das einfache Verquellen der Stärkekörner mit Wasser eine Trennung der P-reichen und P-armen, beziehungsweise P-freien Stärkefraktionen ermöglicht.

Dass dies bei den Versuchen von *P. Karrer* nicht gelungen ist, hat einen doppelten Grund: 1. Die mit Phosphorsäure verkoppelten Stärkeanteile sind in Wasser nicht unlöslich; sie gehen beim Behandeln des Stärkekornes mit Wasser von 100° teilweise auch in Lösung; 2. Bei der geschilderten Behandlung der Stärke treten in der Lösung auch anorganische Phosphate auf. Wird die Stärkesubstanz mit Alkohol niedergeschlagen, so gehen diese Begleitsalze adsorptiv in das Koagulum. Der P-Gehalt derselben ist daher wesentlich höher, als den faktisch anwesenden Organophosphorsäuren entspricht³⁾.

Vergleicht man nun P-freie und P-arme Stärkeanteile mit P-haltigen und zwar beide in der gleichen kolloiden Zustandsform (kolloide Lösung oder gequollenes Koagulum), so findet man jene grossen Unterschiede in den physikochemischen Merkmalen, welche eben zu der Theorie von der Anwesenheit von Organophosphorsäure in der Kartoffelstärke (und ihren Verwandten) geführt haben.

III.

Auch der Folgerung *P. Karrer's*, dass die N-haltigen Begleitstoffe für das physikochemische Verhalten der Stärkesubstanzen belanglos sind, können wir nicht beistimmen. Wir haben diese Frage ausführlich studiert und kamen zu dem Ergebnis, dass namentlich

1) *M. Samec*, Koll. Beihefte 6, 23 (1914). Wir liessen damals 30 g Kartoffelstärke mit 1500 g Wasser bei 58° C 24 Stunden einwirken, trennten durch Dekantieren das Sol von den gequollenen Kornresten und dialysierten beide Anteile unter Toluol extrem gegen destilliertes Wasser.

2) *M. Samec*, Bioch. Z. 195, 72 (1928). Wir liessen auf 1 g Stärke 100 g Wasser von 80° 1—4 Stunden lang einwirken und zentrifugierten den Kleister aus. Das Sol wurde elektrodialysiert, der gallertartige Niederschlag mit kaltem destilliertem Wasser aufgeschlämmt und ebenfalls elektrodialysiert. Es resultierten so 3 Fraktionen: 1. Das Sol, 2. das aus dem Anfangssol bei der Elektrodialyse abgeschiedene Gel und 3. die abzentrifugierte gallertartige Masse.

3) Vergl. *M. Samec*, Bioch. Z. 218, 249 (1930).

Tabelle I.

Verteilung von P_2O_5 auf die einzelnen Phasen nicht überhitzter Stärkekleister (Etwa 1-proz. Kleister verschieden lange auf $80^\circ C$ erhitzt, zentrifugiert und elektro-dialysiert).

Dauer des Erhitzens in Stunden	Prozentualer Anteil der Stärkesubstanz in den einzelnen Phasen			100 g der Stärkesubstanz enthalten P_2O_5 in g			Von 100 Teilen P_2O_5 sind erhalten im			
	Sol	Elektro-dialytisch abgeschiedenes Gel	Zentrifugiertes Gel	Sol	Elektro-dialytisch abgeschiedenes Gel	Zentrifugiertes Gel	Sol	Elektro-dialytisch abgeschiedenes Gel		Zentrifugiertes Gel
								P_2O_5		
K a r t o f f e l										
W e i z e n										
M a i s										
1	19,92	7,36	72,76	0,0029	0,0057	0,115	2,59	4,95	92,46	
2	19,31	19,48	61,21	0,0009	0,014	0,098	0,87	12,45	86,07	
4	23,56	21,98	44,46	0,00068	0,024	0,077	0,67	24,30	75,03	
1	22,20	6,04	71,76	—	0,0062	0,078	—	7,47	92,53	
2	30,34	9,38	60,28	—	0,0097	0,056	—	14,80	85,20	
4	28,10	7,00	64,90	—	0,0045	0,10	—	4,13	95,87	
1	21,81	5,32	72,87	—	0,0048	0,022	—	18,00	82,00	
2	21,66	11,17	67,17	0,00353	0,0065	0,018	12,70	24,40	62,90	
4	24,09	14,31	61,60	0,00277	0,008	0,02	9,00	26,00	65,00	

die elektrochemischen Eigenschaften durch minimale Eiweissmengen wesentlich verändert werden¹⁾. Sehr deutlich sieht man diese Unterschiede unter anderen bei Vergleich des Kartoffel-Amylopektins (ziemlich eiweissarm) und des Weizen-Amylopektins (eiweissreich). Wir fanden zum Beispiel

	% P ₂ O ₅	$\frac{P}{N}$ (atomar)	Elektrische Leitfähigkeit einer 1-proz. Lösung $\times 10^6$	Aktive H-Ionen pro Grammatom P
im Kartoffel-Amylopektin . . .	0,175	2,5:1	68	0,67—1
im Weizen-Amylopektin	0,104	1:3	3	0,001

Das Kartoffel-Amylopektin wandert stark und ausgesprochen anodisch, ist äusserst hydrophil und lösungsstabil, das Weizen-Amylopektin wandert schwach anodisch, oft sogar kathodisch, ist viel weniger hydrophil und koaguliert in der kürzesten Zeit.

IV.

Die Kieselsäure (komplex gebunden) wurde bekanntlich von *C. G. Malfitano* und *M. Catoire*²⁾ für die besondere Resistenz gewisser Partien des Stärkekornes verantwortlich gemacht; *A. R. Ling* und *D. R. Nanji*³⁾ sahen in ihrer Amylo-Hemicellulose gar einen Kieselsäure-ester. Nach unseren Erfahrungen lässt sich die Kieselsäure mit Flussäure aus der Stärkesubstanz auswaschen, ohne dass die relative Menge des besonders resistenten Stärkeanteils merklich abnehmen würde. Auch in keiner anderen Hinsicht konnten wir bisher irgend eine Gruppe von Eigenschaften feststellen, welche an die Gegenwart der Kieselsäure kausal geknüpft wären. Es soll aber durch diese bisherigen negativen Befunde die Möglichkeit einer Eigenschaftsbeeinflussung durch irgendwie gekoppelte Kieselsäure nicht abgelehnt werden.

Diese kurzen Hinweise auf unsere heutigen Kenntnisse der Bedeutung einzelner Begleitstoffe für die Eigenschaften der Stärkelösungen oder Stärkekleister werden genügen, um die Widersprüche in den Folgerungen der verschiedenen Forscher zu beheben.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wurde auf einige Widersprüche hingewiesen, welche sich zwischen gewissen Beobachtungen *P. Karrer*'s und denen anderer Forscher bezüglich der Einflüsse von Begleitstoffen auf die Eigenschaften von Stärkelösungen und Stärkekleistern ergeben haben. Der Verfasser hält seine Resultate über die Kausalität zwischen dem Gehalte der Stärkesubstanzen an Phosphorsäure, sowie stickstoffhaltigen Begleitstoffen und typischen Eigenschaften der Stärkelösungen aufrecht.

Ljubljana (Jugoslavien),
Chemisches Institut der König-Alexander-Universität.

¹⁾ *M. Samec*, Bioch. Z. **186**, 337 (1927); *M. Samec* und *M. Blinc*, Koll. Beihefte **30**, 163 (1930).

²⁾ *C. G. Malfitano* und *M. Catoire*, C. r. **174**, 1128 (1922).

³⁾ *A. R. Ling* und *D. R. Nanji*, Soc. **127**, 652 (1925).

Bemerkungen zur Kritik *M. Samec's*

von P. Karrer.

(5. XII. 31.)

Die Arbeit, welche *M. Samec* vorstehend kritisiert, betrifft eine Untersuchung, welche ich gemeinsam mit *E. v. Krauss* über die Viskosität verschiedener Stärkefraktionen ausgeführt hatte¹).

Durch Ausziehen von Stärke mit heissem Wasser und anschliessendem Auszentrifugieren wurden zwei Fraktionen erhalten, von welchen die eine, in Wasser gelöste (A), kein Kleisterbildungsvermögen besass und bezüglich Viskosität dem *Poiseuille'schen* Gesetz gehorchte, während die andere, durch Zentrifugieren ausgeschleuderte Fraktion (C), stark kleisterte und sich auch betreffs der relativen Viskosität anders verhielt, indem letztere mit steigendem Druck stark fiel.

Die analytische Untersuchung der beiden Fraktionen liess erkennen, dass beide ähnlich grosse Mengen Phosphor gebunden enthielten.

Hieraus haben wir für die beiden Fraktionen die Schlussfolgerung gezogen: „Eine Parallelität des Kleisterungsvermögens und der Viskosität einerseits, des Phosphorgehaltes andererseits besteht nicht“; die Feststellung ist das eindeutige Ergebnis der analytischen Untersuchung.

Zu der Frage eines eventuellen Zusammenhangs des Kleisterungsvermögens und des Phosphorgehaltes von Stärkearten haben wir uns in jener Mitteilung überhaupt nicht geäussert; der beschriebene Versuch lässt allerdings kaum eine andere Deutung zu als die, dass das Kleisterbildungsvermögen und die hohe Viskosität der Lösungen nativer Stärke nicht oder nicht allein durch deren Phosphorgehalt bedingt wird, denn sonst müssten diese Werte selbstverständlich stets parallel gehen. Die Theorie von *Samec*, welche eine Stärke-Phosphorsäure-Verbindung als Ursache des Kleisterungsvorganges annimmt, stützt sich bekanntlich darauf, dass die nicht kleisternde sog. Amylosefraktion annähernd phosphorfrei gewonnen werden kann, das kleisternde Amylopektin dagegen Phosphor führt. Damit ergibt sich die Möglichkeit, dass die Phosphorsäuregruppe eine Ursache des Kleisterungsvorganges ist. Gewissheit besteht indessen hierüber nicht, da bei Amylose und Amylopektin noch andere Faktoren, wie verschiedene morphologische Beschaffenheit, verschiedener Assoziationszustand, verschiedene Molekulargrösse usw. als Ursachen der verschiedenen Viskosität und Kleisterungsfähigkeit in Betracht fallen; unsere heutigen Kenntnisse erlauben uns noch nicht, diese sicherlich sehr komplexe Frage eindeutig zu beantworten.

Auch bezüglich des Einflusses der Eiweissverbindungen auf die Viskosität der Stärkelösungen besteht eine ähnliche Sachlage. Wir haben in unserer Mitteilung hervorgehoben, dass wir in unseren verschieden stark viskosen Stärkelösungen keine merklichen Unterschiede im Stickstoffgehalt feststellen konnten. Wenn *Samec* darauf entgegnet, er hätte durch Zusatz minimaler Eiweissmengen zu Stärkelösungen eine wesentliche Änderung der elektrochemischen Eigenschaften dieser Lösungen hervorzurufen vermocht, — wie dies bekanntlich durch zahlreiche andere Zusätze möglich ist — so können wir darin keinen Gegensatz zu unseren Beobachtungen finden²).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹) Helv. 12, 1144 (1929).

²) Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion dieser Angelegenheit für geschlossen.

Bemerkung

von Hermann Emde.

(7. XII. 31.)

Die „Berichtigung“ von Herrn *E. Friedmann*¹⁾ veranlasst mich zu drei kurzen Bemerkungen:

1. Vom paarigen Abbau der Fettsäuren ist in meinen „Mitteilungen zur Biosynthese VI—VIII“²⁾ nur beiläufig, von der β -Oxydation überhaupt nicht die Rede.

2. Eine Bedeutung der Saccharinsäure-Bildung aus Hexosen für die Biosynthese der Fette aus Kohlehydraten lehnte ich ausdrücklich ab³⁾.

3. Auch zu meiner „Mitteilung IX zur Biosynthese“⁴⁾ stehen die Bemerkungen des Herrn *E. Friedmann* aus dem Jahre 1908 nur in lockerer Beziehung. Er verwies nur auf eine Analogie von drei Aminosäuren zu drei Saccharinsäuren in bezug auf das Kohlenstoffskelett, ohne rekonstruktiv biochemische Folgerungen daraus zu ziehen. Wortlaut und Zusammenhang jener Bemerkungen scheinen mir die allgemeinere Interpretation nicht zuzulassen, die Herr *E. Friedmann* ihnen nachträglich gibt. Ausserdem haben *F. Knoop* und *A. Windaus*⁵⁾ schon 1905 ähnliche, aber weitergreifende Parallelen gezogen⁶⁾.

Königsberg Pr., pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität.

Ein modifizierter *Curtius*'scher Abbau V⁷⁾.

Der Abbau gesättigter Dicarbonsäuren

von C. Naegeli und P. Lendorff⁸⁾.

(10. XII. 31.)

Wir haben schon vor einiger Zeit kurz über die an einem Vertreter der gesättigten Dicarbonsäuren gewonnenen Resultate, nämlich über den Abbau des Perhydro-norbixins, berichtet⁷⁾. Die folgenden Zeilen sollen nunmehr jene Ergebnisse zusammenfassen, welche wir damals beim Abbau der als Modelle benützten Säuren, nämlich der Sebacin-, der Adipin- und der Bernstein-säure erhielten, da äussere Umstände uns verhindern, die ursprünglich geplante Vervollständigung der Versuche in nächster Zeit auszuführen. Die Ergebnisse sind also weniger als präparative Vorschriften für die hier besprochenen Diamine aufzufassen, denn als Modellversuche besonders für die

¹⁾ Helv. 14, 1269 (1931). ²⁾ Helv. 14, 881 (1931). ³⁾ Helv. 14, 883 (1931).

⁴⁾ Ber. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math. phys. Kl. 83, 217—232, (1931).

⁵⁾ *F. Knoop* und *A. Windaus*, „Über Beziehungen zwischen Kohlehydraten und stickstoffhaltigen Produkten des Stoffwechsels“, Hofmeister's Beitr. 6, 392 (1905), und zwar besonders S. 393, Anm. 2.

⁶⁾ Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion dieser Angelegenheit für geschlossen.

⁷⁾ IV. Mitteilung siehe Helv. 12, 894 (1929).

⁸⁾ Vgl. die Diss. *P. Lendorff*, Zürich 1931.

Darstellung ungesättigter oder allgemein solcher Diamine, welche durch die üblichen Darstellungsmethoden nicht zugänglich sind.

Die genannten Säuren sind alle sowohl nach *Hofmann* wie nach *Curtius* schon abgebaut worden.

Bei der Sebacinsäure erhielt *Curtius*¹⁾ in glatt verlaufenden Reaktionen das Octamethylendiamin-chlorhydrat mit 68% der theoretischen Ausbeute. Das freie Amin konnte er allerdings aus dem Salz nur mit 75% der Theorie isolieren, sodass also offenbar die Möglichkeit begrüsst werden muss, direkt zum freien Amin zu gelangen. Erwähnenswert ist überdies, dass die Darstellung des Hydrazids wie auch die Verseifung des Urethans mit konz. Salzsäure ein je sechsständiges Erhitzen erforderte. *Loebl*²⁾ wandte sich denn auch von der *Curtius*'schen Methode „hauptsächlich wegen der Schwierigkeit bei der Darstellung des Hydrazids und der Langwierigkeit der Synthese“ wieder dem schon von *Breukeleveen*³⁾ beschriebenen Weg des *Hofmann*'schen Abbaus in der *Hoogewerff* und *Van Dorp*'schen Modifikation zu, der ihm gestattete, „in kurzer Zeit genügend Diaminoctan zu gewinnen“. Er erhielt allerdings auch so nur eine Ausbeute von 43% an Chlorhydrat (das Säureamid zu 69% der Theorie, bezogen auf die Säure).

Die Adipinsäure selbst ist von *Hofmann* oder seinen Schülern nicht untersucht worden. Während es *Etaix* und *Freundler*⁴⁾ nicht gelungen ist, das β -Methyl-adipinsäure-amid abzubauen und *Solonina*⁵⁾ beim Abbau der Kork- und Azelainsäure nur schlechte Ausbeuten erhielt, liessen sich andererseits die *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.*⁶⁾ das Verfahren schützen, durch Einwirkenlassen von Chlorlauge auf Adipinsäureamid das Tetramethylendiamin darzustellen. Sie gewinnen das Säureamid⁷⁾ aus Adipinsäure und Ammoniak bei 200° und erhalten das Putrescin „glatt und in guter Ausbeute“⁸⁾.

Curtius, welcher seine Methode auf eine ganze Reihe von Dicarbonsäuren anwandte⁹⁾, leider aber meist nur die Ausbeuten an Hydrazid angibt, erwähnt im Falle der Adipinsäure¹⁰⁾, dass die Ausbeute an Urethan, bezogen auf das Hydrazid, 52% betrage, ein Wert also, welcher unter günstigsten Bedingungen für das Amin-chlorhydrat nur eine Ausbeute von 50% der Theorie (bezogen auf den Adipinsäure-ester) erwarten lässt. Wir werden sehen, dass das modifizierte Verfahren zwar den Weg zum Amin bedeutend abkürzen lässt, die Ausbeute aber bisher nicht über 68% zu heben vermochte. Die Ursache ist in beiden Fällen offenbar dieselbe; denn bei den übrigen Dicarbonsäuren geben ja sowohl das ursprüngliche wie das vereinfachte Verfahren sehr gute Ausbeuten an Amin. Sie liegt in der Leichtigkeit, mit welcher nach der *Curtius*'schen Umlagerung des Adipinsäure-azids das nunmehr nur noch vier Kohlenstoff-Atome in der Kette enthaltende System zum Pyrrolidin-Ring sich schliessen kann. Wir haben bisher allerdings die alkalische Verarbeitung des Tetramethylen-di-isocyanats noch nicht ausgeführt, werden also versuchen, auf diesem Wege bessere Ausbeuten an Amin zu erhalten¹¹⁾.

¹⁾ *Th. Curtius* und *W. Steller*, J. pr. [2] 62, 212 (1900).

²⁾ *E. Loebl*, M. 24, 393 (1903).

³⁾ *M. van Breukeleveen*, R. 13, 34 (1894).

⁴⁾ *Etaix* und *P. Freundler*, Bl. [3] 17, 807 (1897).

⁵⁾ *V. Solonina*, 28, 558, 563 (1896); Bl. [3] 16, 1878/80 (1896).

⁶⁾ D. R. P. 232 072, Frdl. 10, 106 (1913).

⁷⁾ D. R. P. 241 893, Frdl. 10, 107 (1913).

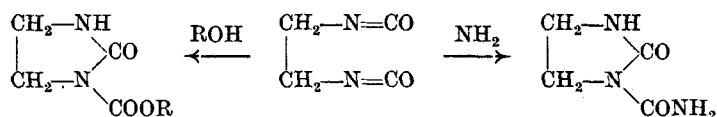
⁸⁾ Nach *Henle*, Anleitung für das org.-chem. Praktikum, Leipzig 1927, beträgt sie allerdings nur 60% der Theorie (als Benzoylderivat isoliert).

⁹⁾ *Curtius* und Mitarbeiter, J. pr. [2] 51, 187 (1895); 62, 189, 212 (1900); 91, 16 (1915); B. 29, 1166 (1896); vgl. auch *Etaix* und *Freundler*, loc. cit.

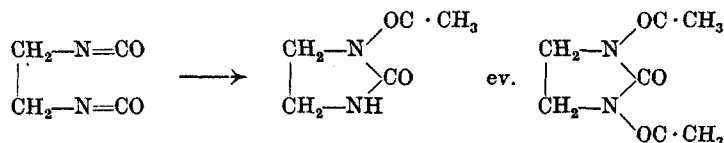
¹⁰⁾ *Th. Curtius* und *E. Darmstaedter*, J. pr. [2] 91, 16 (1915).

¹¹⁾ Vgl. *Knoll A. G.* und *K. F. Schmidt*, C. 1930, I. 1369, 1536, welche bei der allerdings andersartigen alkalischen Verarbeitung des Isocyanats 83% der theoretischen Menge Amin gewinnen können.

Einer ähnlichen Komplikation begegneten wir übrigens bei den Versuchen, Bernsteinsäure in Acetyl-äthylendiamin abzubauen; sie führten nicht zu der Diacetylverbindung, sondern wahrscheinlich zu cyclisch gebauten Körpern. Schon *Schröter*¹⁾ hat auf eine solche Möglichkeit hingewiesen; Bernsteinsäurechlorid, welches sich mit zwei Molekeln Natriumazid zum Äthylen-di-isocyanat umsetzt, gibt durch Kochen mit Alkoholen, Phenolen und Aminen nicht die von *Curtius* aus Bernsteinsäure-azid mit Alkoholen erhaltenen Äthylen-di-urethane und Äthylenharnstoffe, sondern es reagiert nur ein Mol der Alkohole bzw. der Amine mit dem Di-isocyanat unter Bildung cyclischer Äthylenalophansäuren (Glyoxalidon-N-carbonsäuren) resp. Alkylen-biureten (Glyoxalidon-N-carbonsäure-amiden):



In unserem Falle ist die Bildung folgender Körper naheliegend:



Wir konnten sie allerdings nicht rein isolieren, doch spricht für ihr Entstehen, dass das abgespaltene Kohlendioxyd nur dem halben Volumen entsprach, welches sich durch den Umsatz des Diisocyanats mit zwei Molekeln Essigsäure hätte bilden sollen. Auch konnte der gewonnene Körper durch Eindampfen mit Salzsäure in Äthylendiaminchlorhydrat übergeführt werden²⁾. Wir verzichteten aber auf eine eingehendere Untersuchung, da sie uns zu weit von unserem Wege geführt hätte.

Hoogewerff und *Van Dorp*³⁾ führten den Abbau des Bernsteinsäure-diamids nach ihrer Modifikation der *Hofmann*'schen Methode nicht aus, weil ihnen die Reaktion in ihren einzelnen Phasen nicht durchsichtig genug erschien. Die Säure ist dann zwar von *Curtius*⁴⁾ abgebaut worden, doch war es ihm in erster Linie daran gelegen, das Azid und das Urethan zu gewinnen, und lediglich zur Charakterisierung des letzteren bereitete er das Amin-chlorhydrat. Später versuchte er⁵⁾, da nach seinen ersten Beobachtungen auf dem gewöhnlichen Wege nur geringe Ausbeuten an Amin erhältlich waren, die Hydrolyse des Urethans dadurch zu umgehen, dass er das Succin-dihydrazid diazotierte und die wässrige Lösung 2 bis 3 Tage sich selbst überliess, um so die Base direkt, ohne jede Zwischenprodukte, zu erhalten. Doch bekam er aus 10 g Bernsteinsäure-dihydrazid nur 0,3 g Diamin, da sich beim langen Stehen natürlich ein grosser Teil des Bernsteinsäure-diazids zu Bernsteinsäure und Stickstoffwasserstoffsäure verseift hatte.

Der Abbau der drei Säuren ist, abgesehen von den eben erwähnten Ausnahmen, in der in früheren Arbeiten beschriebenen Art völlig normal verlaufen. Die freien Amine haben wir in Präparatengläsern aufgefangen, welche gegen das Eindringen von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt waren und welche wir, ohne sie von der Apparatur zu lösen, zuschmolzen.

¹⁾ *G. Schröter* und *Chr. Seidler*, J. pr. [2] 105, 165 (1923).

²⁾ Vgl. *J. Tafel* und *L. Reindl*, B. 34, 3288 (1901).

³⁾ *S. Hoogewerff* und *W. A. Van Dorp*, R. 9, 34 (1890).

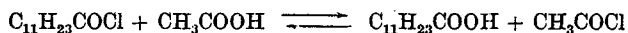
⁴⁾ *Th. Curtius*, J. pr. [2] 52, 222 (1895).

⁵⁾ *Th. Curtius* und *W. Hechtenberg*, J. pr. [2] 105, 289 (1923).

Die Ausbeuten waren bei der Bernstein- und bei der Sebacin-säure gut, bei letzterer allerdings merklich besser. Sie könnten, besonders bei grösseren Ansätzen, sicher noch verbessert werden, da die beim Filtrieren, Destillieren, Umkrystallisieren usw. entstandenen Verluste bei unseren kleinen Einwaagen stark ins Gewicht fielen. Erfreulich ist, dass auch bei den Dicarbonsäuren gerade die hoch-molekularen Säuren, welche den bisher angewandten Methoden die grössten Schwierigkeiten bereiteten, nach unserem Verfahren die besten Resultate liefern¹⁾.

Die Umsatz-Zeiten sind Höchstwerte, welche, allerdings mit kleinen Ausbeute-Verlusten, erheblich verringert werden könnten; denn allgemein werden ca. 90% des Stickstoffs in höchstens einer halben Stunde abgespalten, während die letzten 10% weitere 20 Minuten erfordern. In 4—6 Stunden war es uns möglich, ausgehend vom Säurechlorid, das Amin oder dessen Chlorhydrat zu erhalten. Die Darstellung der acetylierten Amine erforderte 5—7 Stunden.

Wir haben in einer früheren Arbeit²⁾ berichtet, wie es uns möglich war, vom Acetylchlorid ausgehend in einer einzigen Reaktionsstufe unmittelbar und mit guten Ausbeuten (73% der Theorie) zum Acetyl-methylamin zu gelangen, nämlich durch Verkochen des Säurechlorids mit Natriumazid in Eisessig. Der naheliegende Versuch, diesen einstufigen Abbau auch bei den übrigen Säuren anzuwenden, scheiterte aber schon bei der Übertragung auf das Laurin-säurechlorid, welches wir als Modell einer höhermolekularen Säure wählten³⁾. Es zeigte sich nämlich, dass das Laurinsäurechlorid in der Wärme zwar zum Teil mit Natriumazid in normaler Weise reagiert, zum grösseren Teil aber mit der niedriger molekularen Essig-säure zu freier Laurinsäure und Acetylchlorid sich umsetzt, welches letzteres dann seinerseits mit dem Natriumazid in Reaktion tritt:



Als Endprodukt konnten 77% Laurinsäure und das derselben Menge entsprechende Methyl-acetamid, neben 17% Undecyl-acetamid, isoliert werden.

Dieser wechselseitige Austausch der Hydroxylgruppe einer Säure und des Chloratoms eines Säurechlorides steht nicht ganz vereinzelt da, denn schon *Anschtütz*⁴⁾ machte die Beobachtung, dass sich beim Erhitzen von Acetylchlorid mit Benzoesäure im Rohr

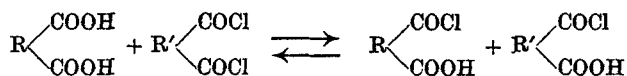
¹⁾ Vgl. hierzu *Helv.* **12**, 232 (1929).

²⁾ *Helv.* **12**, 253 (1929).

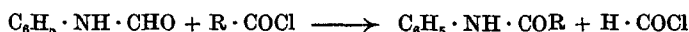
³⁾ Vgl. auch den vorläufigen Bericht über die mit Benzoylchlorid erhaltenen Resultate, *Helv.* **12**, 258 (1929).

⁴⁾ *R. Anschütz, A.* **226**, 7 (1884); Vgl. auch die analogen Beobachtungen *A. Béhals* (*C. r.* **148**, 648 (1909); durch *C.* **1909**, I 1401) beim Erhitzen von Benzoylchlorid und Essigsäure. Interessant ist in diesem Zusammenhang ganz besonders, dass nach *Béhal* (*C. r.* **129**, 681 (1899); durch *C.* **1899**, II 1047) Chlorwasserstoff aus einem gemischten Anhydrid das Chlorid der Kohlenstoff-ärmeren Säure gibt.

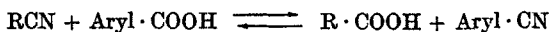
auf 200° neben Essigsäure, Essigsäure-anhydrid und Benzoesäure-anhydrid auch Benzoylchlorid bildet. Er fasste diesen Vorgang so auf, dass entweder ein direkter Austausch des Chlors des Acetylchlorids gegen das Hydroxyl der Benzoesäure stattfindet, oder aber, dass das intermediär gebildete gemischte Anhydrid durch Chlorwasserstoff in Essigsäure und Benzoylchlorid gespalten wird. Ferner kündigte *Fourneau*¹⁾ vor einiger Zeit Versuche an, durch gemeinsames Erhitzen von freien Dicarbonsäuren und Dicarbonsäure-dichloriden Dicarbonsäure-monochloride zu erhalten:



Hiermit zu vergleichen ist auch der Platzwechsel des Säurechlorid-Chlors und des Aminrestes von Säureamiden²⁾:



(wobei R = CH₃ oder C₆H₅), während der Radikal-Austausch zwischen Nitrilen der Fettreihe und Carbonsäuren der aromatischen Reihe³⁾



schon etwas ferner liegt.

Die Methode des direkten, einstufigen Abbaus wird sich daher auf die Gewinnung solcher acylierter Amine beschränken müssen, welche der Formel R · NH · COR entsprechen.

Experimentelles.

Abbau der Sebacinsäure.

Sebacinsäurechlorid⁴⁾: Wir benützten frisch destilliertes Thionylchlorid und konnten nach zweimaliger Fraktionierung ein farbloses Produkt gewinnen (Sdp. 165 bis 167°/11 mm; Ausbeute 80% der Theorie). Wir hatten zunächst versucht, die Chlorierung mit Phosphortrichlorid⁵⁾ durchzuführen, die aber darum misslang, weil ein äusserst heftiges Schäumen und Stossen trotz aller Vorsichtsmassregeln die Destillation fast verunmöglichte. Durch sorgfältiges Fächeln mit freier Flamme konnte schliesslich eine geringe Menge des Säurechlorids übergetrieben werden (26%), während die Hauptmenge verkohlte.

Octamethylen-diamin-chlorhydrat: 4 g Sebacinsäurechlorid, gelöst in 20 cm³ Benzol. Zugabe von $\frac{4}{3}$ der theoretischen Menge Natriumazid (*Thiele*)⁶⁾. Die Reaktion begann schon in der Kälte, und nach kurzer Zeit waren unter spontaner Erwärmung $\frac{2}{3}$ des berechneten Gasvolumens abgespalten. Durch Steigerung der Temperatur konnte die Gasausbeute bis nahe zum theoretischen Werte geführt werden (95—100% der Theorie; Dauer 40—50 Minuten).

¹⁾ *E. Fourneau*, Bl. [4] 43, 860 (1928).

²⁾ *A. Pictet*, J. 1888, 1693; B. 23, 3013 (1891).

³⁾ *Ch. E. Colby* und *F. D. Dodge*, Am. 13, 1 (1891); B. 24, Ref. 112 (1891); *W. König*, J. pr. [2] 69, 1 (1904); vgl. auch *H. Sichel* in *Abderhalden's* Handb. der biol. Arbeitsmethoden, Abt. I₂, II₁, 1300.

⁴⁾ *E. Waser*, Helv. 3, 124 (1925).

⁵⁾ *O. Aschan*, B. 31, 2344 (1898).

⁶⁾ Vgl. *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, Helv. 11, 651/53 (1928).

Die Reaktionsmasse wurde ohne Abtrennung der anorganischen Salze mit ca. 20 cm³ konz. Salzsäure verkocht.

Da nach Angabe der Literatur¹⁾ das Octamethylen-diamin-chlorhydrat in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und deshalb auf dem bis anhin verfolgten Wege keine Trennung vom anorganischen Rückstand zu erwarten war, wurde anfänglich das Reaktionsprodukt nach Entfernen des Benzols stark alkalisch gemacht und das in Freiheit gesetzte, in Wasser leicht lösliche Amin möglichst quantitativ aus-geäthert. Die ätherische Lösung, die sich nur schwierig und verlustreich von der alkalischen Schicht trennen liess, wurde über Natriumhydroxyd und Natrium getrocknet und das Chlorhydrat durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff wieder gefällt. Die Aus-beuten betragen aber nur 50—55% der Theorie und konnten durch Verwendung von Chloroform statt Äther auch nicht verbessert werden.

Zu besseren Resultaten gelangten wir nun aber auf dem bei den übrigen Säuren befolgten Weg: Nach dem Umsatz mit Salzsäure wurde die Reaktionsmasse auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und das Octamethylendiamin-chlorhydrat durch mehrmaliges Ausziehen mit heissem absolutem Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, vom Natriumchlorid getrennt. Der anorganische Rückstand war vollständig frei von organischen Beimengungen (Platinblech). Aus dem Alkohol krystallisierten 1,75 g des farblosen Produktes, das sich bei ca. 274° zersetzt.

5,39 mg Subst. gaben 0,622 cm N₂ (20°, 717 mm)
 C₈H₂₂N₂Cl₂ Ber. N 12,90 Gef. N 12,68%

Aus der Mutterlauge konnten durch Zusatz von Äther 1,9 g einer Substanz vom Zersetzungspunkt 225° gewonnen werden, welche sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in einen bei 274° (0,77 g) und einen bei 235° (0,5 g) sich zersetzenden Anteil trennen liess. Letzteres Produkt, mit wässrigem Alkali behandelt, entwickelte Ammoniak (Geruch, Schwärzung von Mercuronitratpapier), und die Analyse ergab 14,24 bzw. 14,32 % Stickstoff, Werte, welche ebenfalls auf die Anwesenheit von Ammoniumchlorid schliessen liessen. Wir befreiten daher die aus der Mutterlauge gewonnene Substanz vom Ammoniumchlorid, indem wir das durch Alkali in Freiheit gesetzte Amin ausätherten, den Äther nach dem Trocknen gänzlich verjagten, den Rückstand erneut in Äther aufnahmen und das Chlorhydrat mit Chlorwasserstoff fällten. Wir gewannen so noch einmal 0,43 g Octamethylendiamin-chlorhydrat vom Zersetzungspunkt 280°. Gesamtausbeute daher 2,95 g, entsprechend 81% der Theorie. (Ein anderer Versuch ergab 76% der Theorie.)

Die verschiedenen Mutterlauen hinterliessen nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wenig eines gelben Öles, das beim längeren Stehen im Exsikkator teilweise erstarrte. Es wurde wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht.

Das Octamethylendiamin-chlorhydrat ist ein weisses krystallinisches Produkt, leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer

¹⁾ W. Steller, J. pr. [2] 62, 212 (1900).

löslich in kaltem Alkohol und fast unlöslich in Äther. Seinen Zersetzungspunkt fanden wir zwischen 270° und 280°.

Octamethyldiamin: Das Octamethyldiamin wurde nach den früher¹⁾ mitgeteilten Vorschriften dargestellt, indem wir das Isocyanat mit Calciumhydroxyd vermischten und der Destillation unterwarfen; statt mit Ligroin beschickten wir die Vorlage mit Äther. Das Amin destillierte bei 120° (24 mm) und erstarrte in der Vorlage zu einer farblosen Masse vom Smp. 51—52^{0a}). Die Ausbeute betrug allerdings nur 52% der Theorie, was aber in Anbetracht der vielen Verlustquellen nicht weiter überrascht.

Acetyl-octamethyldiamin: 4 g Sebacinsäurechlorid, gelöst in 20 cm³ Benzol, und 2,5 g Natriumazid (*Thiele*). Die Stickstoffabspaltung verlief wiederum nahezu quantitativ. Das Reaktionsgemisch wurde vom Natriumchlorid und vom überschüssigen Natriumazid getrennt³⁾, der Rückstand mit heissem Benzol gut nachgewaschen und das Filtrat mit Eisessig verkocht. Die Filtration verläuft allerdings nicht glatt, da der feinverteilte Kochsalz-Niederschlag den flüssigen Anteil am raschen Ablaufen hindert und sich nur schwer vollständig auswaschen lässt. Im Filtrerrückstand befanden sich daher immer noch kleine Mengen Isocyanat (Nachweis durch Verkochen mit Alkohol und Isolierung des Urethans. Gefunden 0,1 g vom Smp. 78° (*Steller* 78—80°)). Benzol und Eisessig im Vakuum entfernt, zurückbleibender schwach gelblicher Kuchen in Alkohol gelöst und wieder mit Äther gefällt. Ausbeute an Acetyl-octamethyldiamin 2,8 g, entsprechend 73% der Theorie.

4,00 mg Subst. gaben 0,446 cm³ N₂ (22°, 727 mm)

C₁₂H₂₄O₂N₂ Ber. N 12,28 Gef. N 12,34%

Das Acetyl-octamethyldiamin ist ein schwach gelbliches, körniges Produkt, das aus Alkohol in kleinen Drusen kristallisiert. Smp. (unter kurzem vorherigen Sintern) 121—122°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser und warmem Aceton (aus dem es sich gut umkristallisieren lässt), schwer löslich in kaltem Wasser (100 cm³ Wasser lösen 1,05 g Subst.), unlöslich in Äther und Petroläther.

*Abbau der Adipinsäure*⁴⁾.

Adipinsäurechlorid: Die Adipinsäure haben wir aus Cyclohexanol gewonnen⁵⁾ und aus konz. Salpetersäure umkristallisiert; das Säurechlorid wurde sowohl mit Phos-

¹⁾ z. B. *Helv.* **12**, 245 f. (1929).

²⁾ *Th. Curtius* und *W. Steller*, *J. pr.* [2] **62**, 212 (1900).

³⁾ Wird die unfiltrierte Lösung weiter verarbeitet, so macht sich in diesem Falle das aus dem überschüssigen Natriumazid stammende Natriumacetat später, bei der Aufarbeitung des acetyliertenamins, störend bemerkbar.

⁴⁾ Die Versuche wurden z. T. von Herrn *J. C. Harloff* ausgeführt.

⁵⁾ *Org. Syntheses*, **V**, 9 (1925).

phortrichlorid¹⁾ wie mit Thionylchlorid²⁾ dargestellt. Das käufliche Thionylchlorid wurde zu diesem Zwecke durch Destillation über Leinöl gereinigt. In beiden Fällen haben wir das überschüssige Chlorierungsmittel durch mehrmaliges Abdampfen mit trockenem Benzol im Vakuum vollständig entfernt und das Säurechlorid mit freier Flamme möglichst rasch im Vakuum übergetrieben (126°/12 mm). Bei gewissen Ansätzen ist uns das Präparat während der Destillation durch sekundäre Vorgänge vollständig verloren gegangen; kaum einige Tropfen Säurechlorid konnten aufgefangen werden, während der Kolben von einer kohleartigen Masse erfüllt war. Ausbeute sonst 60—70% der Theorie.

Tetramethylendiamin - (Putrescin) - chlorhydrat: 6 g Säurechlorid, gelöst in 25 cm³ trockenem Benzol, und 5 g „aktives“ Natriumazid (ber. 4,3 g). Die Reaktion setzt sofort, ohne äussere Erwärmung, unter stürmischer Stickstoffentwicklung, ein. Nach Abklingen derselben Erhitzen im Ölbad. Dauer der ersten Abbaustufe ca. ½ Stunde. Stickstoff-Ausbeuten 88%, 91%, 83% der Theorie.

Die Lösung des Tetramethylen-di-isocyanats wurde sofort, ohne Filtration, mit ca. 30 cm³ konz. Salzsäure verkocht, das Benzol abgedampft und das Gemisch von Kochsalz und Putrescinchlorhydrat auf dem Filter gesammelt. Durch wiederholtes Ausziehen mit Äther konnten daraus ca. 0,2 g freie Adipinsäure zurückgewonnen werden. Das salzsaure Putrescin wurde nun in kochendem absoluten Alkohol aufgenommen, vom Natriumchlorid getrennt und aus der alkoholischen Lösung durch starkes Kühlen (—20°), Einengen der Lösung und wiederholtes Kühlen in Form prachtvoller Nadeln oder Blättchen isoliert. Es war sofort analysenrein, wie sich aus der Analyse der Platinchlorid-Verbindung ergab (Ber. Pt 39,19, Gef. 39,05%). Ausbeute 3,6 g (68% der Theorie). Es sintert gegen 290° unter Zersetzung³⁾ (in Pyrrolidin und Ammoniumchlorid).

Die alkoholische Mutterlauge hinterliess schliesslich ein rotbraunes, schwer-flüssiges, in Äther unlösliches Öl (1,70 g; Pyrrolidin-chlorhydrat ?), aus welchem durch wiederholtes Eindampfen mit konz. Salzsäure noch etwas Putrescin (ca. 0,3 g) gewonnen werden konnte. Wir haben vorläufig das Produkt nicht weiter untersucht. Auch aus dem Natriumchlorid liess sich eine bisher nicht identifizierte, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Substanz isolieren (0,07 g; Harnstoff-Derivat ?).

Wir haben bei Wiederholungen des Versuchs die Isocyanat-Lösung erst von den anorganischen Salzen getrennt, dann mit Salzsäure verkocht, die Lösungen im Vakuum mehr oder weniger vollständig zur Trockne verdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol angerieben und bei —18° einige Zeit stehen gelassen. Absaugen, Waschen mit kaltem (—18°) absolutem Alkohol, Eindampfen des Filtrats usw. Die Resultate waren dieselben wie beim oben geschilderten Versuch, die Ausbeuten etwas geringer (58%, 64%).

¹⁾ W. Borsche und Wollemann, B. 45, 3715 (1912).

²⁾ nach H. H. Escher, Helv. 12, 44 (1929).

³⁾ Nach Th. Curtius und E. Darmstädter, J. pr. [2] 91, 11 (1915) ist es bei 275° noch nicht geschmolzen.

Aus dem während mehrerer Stunden mit konz. Salzsäure behandelten Öl konnten wir wieder etwas Putrescin-chlorhydrat gewinnen und ferner darin Spuren von Ammoniumchlorid nachweisen (Krystallformen des Ammoniumchlorids selbst und von dessen Chloroplatinat).

Abbau der Bernsteinsäure.

Äthylendiamin-chlorhydrat: Als Ausgangsmaterial verwendeten wir frisch destilliertes Succinylchlorid (*Siegfried*, Zofingen). Wir haben bei allen Versuchen die benzolische Lösung des Säurechlorids vor Zugabe des Natriumazids ausgefroren und das System langsam auftauen gelassen, um so einen zu raschen Umsatz zu verhüten. Eigentümlicherweise verhielt sich aber reines Natriumazid (*Raschig*) völlig inaktiv.

3 g Succinylchlorid (gelöst in 10 cm³ Benzol) und etwas mehr als die theoretische Menge Natriumazid. Die Stickstoffabspaltung war in 20 Minuten zu 90% beendet und konnte durch Änderung der Versuchsbedingungen nicht gesteigert werden. Zum Reaktionsgemisch wurden 10 cm³ konz. Salzsäure zugegeben, welche schon in der Kälte heftig reagierte. Nach 1½ Stunden war die Gasabspaltung beendet und die Reaktionsmasse wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht.

Da die Löslichkeitseigenschaften des Äthylendiamin-chlorhydrats jenen des Natriumchlorids sehr ähnlich sind, war eine einfache Trennung derselben nicht möglich. Den Trockenrückstand vermischten wir daher in einem Destillationskolben mit einer wässrigen Alkalilösung und trieben das nun in Freiheit gesetzte Amin samt Wasserdämpfen in eine stark gekühlte Vorlage¹⁾. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Sirupdicke eingedampft und mit Alkohol versetzt, worauf beim Abkühlen das Äthylendiamin-chlorhydrat in prächtigen, glänzenden Nadeln auskristallisierte. Ausbeute 1,94 g, entsprechend 75% der Theorie. (Ein anderer Versuch ergab 1,85 g oder 72% der Theorie.)

Nach dem Eindampfen der Mutterlauge verblieben weitere 0,22 g Substanz, deren Analyse (Platinsalz) auf Anwesenheit von Ammoniumchlorid schliessen liess. (Ber. Pt 43,96, Gef. 42,99% und 43,08%).

Wir haben das Äthylendiamin-chlorhydrat durch das Platinsalz charakterisiert.

5,31 mg Subst. gaben 2,20 mg Pt

5,78 mg Subst. gaben 2,39 mg Pt

$C_2H_{10}N_2PtCl_6$ Ber. Pt 41,53 Gef. Pt 41,43; 41,35%.

Versuche zur Gewinnung des Diacetyl-äthylendiamins: Der Abbau des Succinylchlorids zum Diacetyl-äthylendiamin scheiterte, wie schon im allgemeinen Teil²⁾ erwähnt, an der Tatsache, dass das Äthylen-di-isocyanat mit Eisessig nicht in nor-

¹⁾ Der Versuch, zwecks Schonung der Kolben die Destillation des Trockenrückstandes mit Calciumhydroxyd auszuführen, lieferte nur 65% der Theorie Äthylendiaminchlorhydrat.

²⁾ Vgl. S. 51.

maler Weise reagiert, sondern offenbar mit ihm unter Ringschluss zu einem Glyoxalidon-Derivat sich umsetzt. Der Abbau verlief zunächst völlig normal bis zum Isocyanat; doch konnte beim Verkochen der Isocyanat-Lösung mit Eisessig (oder Eisessig und Essigsäure-anhydrid) regelmässig eine Kohlendioxyd-Abspaltung beobachtet werden, die nur der Hälfte der erwarteten Menge entsprach. Eisessig und Benzol wurden an der Wasserstrahlpumpe entfernt und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, vom unlöslichen anorganischen Anteil abgetrennt, das Filtrat eingengt und mit Äther versetzt. Die Acetylverbindung, die nach den Angaben der Literatur¹⁾ in Äther unlöslich ist, hätte nun als weisse krystalline Substanz ausfallen sollen; statt ihrer schied sich eine halbfeste, bräunliche Masse ab. Wir trennten dieselbe vom Alkohol-Äthergemisch, welches nach dem Eindampfen einen gelblichen, festen Körper hinterliess, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 172° zeigte. Der Schmelzpunkt des Diacetyl-äthylendiamins liegt eigentümlicherweise ebenfalls bei 172°. Dass es sich dennoch nicht um das Diacetyl-äthylendiamin handeln konnte, bewiesen (ausser der Löslichkeit in Äther) der Mischschmelzpunkt mit einem durch Umsatz von Äthylendiaminhydrat mit Eisessig gewonnenen Präparat (welcher bei 122° lag) und die Analyse:

3,68 mg Subst. gaben 0,704 cm³ N₂ (17°, 729 mm)
 C₆H₁₂O₂N₂ Ber. N 19,43 Gef. N 21,60%

Aus dem oben erwähnten bräunlichen, halbfesten Körper konnte durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol eine weisse, in feinen Nadelchen krystallisierende Substanz vom Smp. 122° gewonnen werden. (Der Schmelzpunkt blieb nach erneutem Umkrystallisieren konstant.) Die Stickstoffanalyse zeigte auf den Körper von der Zusammensetzung C₇H₁₀O₃N₂ gut stimmende Werte, doch lieferte die Kohlenstoffbestimmung zu hohe Resultate:

4,79 mg Subst. gaben 5,015 cm³ CO₂ (19°, 736 mm)
 3,28 mg Subst. gaben 0,478 cm³ N₂ (19°, 732 mm)
 4,71 mg Subst. gaben 0,701 cm³ N₂ (19°, 732 mm)
 C₇H₁₀O₃N₂ Ber. C 49,38 N 16,46%
 Gef. „ 50,19 „ 16,76; 16,41%

Von dieser Substanz wurde ein Teil mit Salzsäure eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen, wonach aus der wässrigen Lösung durch Alkohol ein Körper ausgefällt werden konnte, dessen Platinsalz auf Äthylendiamin-chloroplatinat stimmende Werte zeigte:

6,89 mg Subst. gaben 2,87 mg Pt
 (C₂H₁₀N₂)PtCl₆ Ber. Pt 41,53 Gef. Pt 41,65%.

Versuche, das Laurinsäurechlorid direkt in Eisessiglösung zum Acetylundecylamin abzubauen.

5 g Laurinsäurechlorid, gelöst in 30 cm³ Eisessig, und 1,5 g (ber. Menge) reines (99,8-proz.) Natriumazid (*Raschig*). Erwärmen auf 90°. 84% der ber. Menge Stickstoff und Kohlendioxyd waren in 25 Minuten abgespalten; die Ausbeute konnte weder durch nochmaligen Zusatz von Natriumazid noch durch Temperatursteigerung verbessert werden. Eisessig bei Atmosphärendruck so gut wie möglich entfernt; Rückstand ausgeäthert und Kochsalz auf der Nutsche gesammelt. Es wog nach dem Auswaschen mit Alkohol 1,15 g. Die theoretische, aus dem Umsatz zu erwartende Menge Natriumchlorid wäre 1,35 g, sodass wir also 85,7% der Theorie gefunden haben, entsprechend der Menge des abgespaltenen Gases. Die ätherische Lösung wurde mit festem Natriumcarbonat geschüttelt, dann wieder filtriert, der Filterinhalt in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Weisser Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt der Laurinsäure (44°) zeigte (3,38 g). Wir haben sie weiterhin durch Titration identifiziert:

¹⁾ A. W. Hofmann, B. 21, 2332 (1888).

0,203 g Subst. in 30 cm³ Alkohol verbr. 12,81 cm³ NaOH vom Titer 0,003189.

C₁₂H₂₄O₂ Ber. Mol.-Gew. 200,2

Gef. „ 204,1

Die mit Soda entsäuerte Lösung haben wir vom Äther befreit und den Rückstand, ein gelbes Öl, im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Eine erste Fraktion ging als wasserklare Flüssigkeit bei 98—99° (12 mm) über und erstarrte, in Eis gekühlt, zu strahligen Krystallen, die bei 22—23° schmolzen und schon dem Aussehen nach an Acetyl-methylamin erinnerten. Gef. 1,13 g. Wir haben einen Teil desselben mit konz. Salzsäure im Einschlussrohr erhitzt und so in das Methylamin-chlorhydrat (Smp. 226°) übergeführt.

Eine zweite Fraktion ging bei 187—191°/12 mm über und erstarrte zu einem weissen, festen Körper. Da sein Schmelzpunkt trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin unscharf blieb, wurde er erneut in Äther aufgenommen und mit Soda geschüttelt, worauf tatsächlich noch einmal 0,12 g Laurinsäure isoliert werden konnten. Der Äther hinterliess beim Abdampfen einen Körper, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den Smp. 48° zeigte und sich als Acetyl-undecylamin erwies. Erhalten 0,86 g.

8,96 mg Subst. gaben 0,515 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

C₁₃H₂₇ON Ber. N 6,57 Gef. N 6,41%.

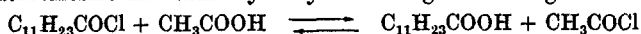
Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Umkrystallisieren aus Petroläther weisse, glänzende Nadelchen erhalten, die bei 105° schmolzen. Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit einem analysierten Präparat bewiesen die Gegenwart von Di- und cyclharnstoff.

Wir haben also isoliert (bezogen auf 5 g Laurinsäurechlorid):

Laurinsäure	3,5 g	76,5%	der Einwage
Acetyl-undecylamin	0,86 g	17,6%	„ „
Di-undecyl-harnstoff	0,03 g	1,0%	„ „
Acetyl-methylamin	1,13 g		

Die Ausbeute an Acetyl-methylamin stimmt mit der Ausbeute an zurückgebildeter Laurinsäure befriedigend überein (3,5 g zurückgebildeter Laurinsäure entspr. 1,28 g Acetyl-methylamin).

Es hat daher im Reaktionsgemisch ein weitgehender Austausch des Chloratoms des Laurinsäurechlorids mit dem Hydroxyl der Essigsäure stattgefunden:



Um zu zeigen, dass dies tatsächlich der Fall ist, wurde noch folgender Versuch ausgeführt:

4 g Laurinsäure wurden in 20 cm³ Eisessig ca. 20 Minuten auf 100° erwärmt, wonach wir, bei gewöhnlichem Druck und einer Badtemperatur von 160° (welche also weit unter der Siedetemperatur des Laurinsäurechlorids liegt), ca. 12 cm³ wegdestillierten. Im Destillat sollten demnach nur Eisessig und eventuell gebildetes Acetylchlorid vorhanden sein. Wir versetzten es mit Natriumazid und konnten tatsächlich 1 g Acetyl-methylamin gewinnen (Smp., nach vorhergehendem Sintern, 27°; Sdp. 100°/14 mm). Theoretisch entsprechen, bei vollständigem Austausch der Chlor- und Hydroxylgruppen, 4 g Laurinsäurechlorid 1,33 g Acetyl-methylamin. Erhalten haben wir 1 g Acetyl-methylamin, oder also der Austausch hat zu ca. 75% stattgefunden. Diese Zahlen stimmen mit denjenigen des Hauptversuchs überein¹⁾.

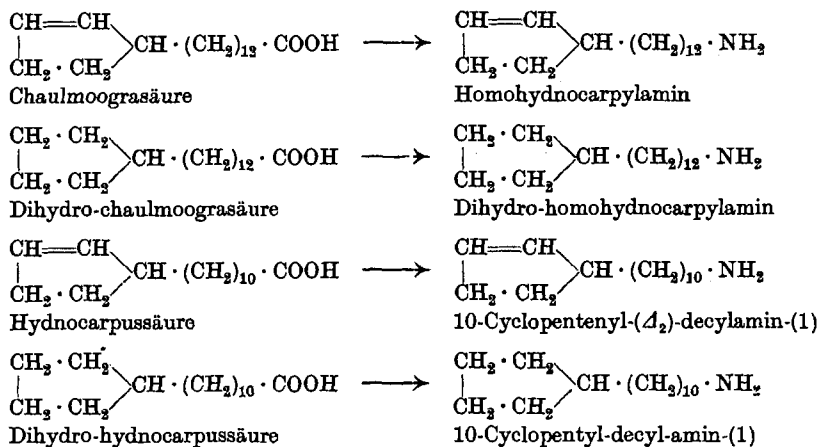
¹⁾ Das kann Zufall sein, da ja offenbar bei der Abtrennung des Acetylchlorids durch Destillation das oben formulierte Gleichgewicht (wenigstens bei Annahme genügend grosser Reaktionsgeschwindigkeit) zu Gunsten der Laurinsäure verschoben wird, mithin eine quantitative Überführung des Chlors von der Laurinsäure auf die Essigsäure verlangt.

Ein modifizierter *Curtius*'scher Abbau VI.
Der Abbau der Chaulmoograsäure, der Hydnocarpussäure und
ihrer Dihydro-Derivate

von C. Naegeli und Ester Vogt-Markus.

(10. XII. 31.)

Nachdem wir in früheren¹⁾ und in noch zu veröffentlichen Arbeiten den vereinfachten *Curtius*'schen Abbau mit Erfolg an einer Reihe von Säuren erprobt hatten, versuchten wir, ihn nunmehr auf jene im Titel dieser Arbeit genannten Säuren zu übertragen, um damit die einfache präparative Darstellung der interessanten, um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine zu ermöglichen:



Die Versuche von *Naegeli* und *Stefanovitsch*²⁾, die Chaulmoograsäure in möglichst guter Ausbeute in das Homohydnocarpylamin überzuführen, waren es gewesen, welche überhaupt den Anstoss gegeben hatten, den in seiner ursprünglichen Form etwas langwierigen und oft verlustreichen *Curtius*'schen Abbau abzukürzen, zu vereinfachen.

Schon die Darstellung des Chaulmoograsäure-hydrazids nach dem üblichen *Curtius*'schen Verfahren war nicht glatt vonstatten gegangen, und aus dem Hydrazid hatten sich bestenfalls 50% Urethan bzw. Harnstoff gewinnen lassen, wobei die Verluste wohl hauptsächlich der Überführung des Hydrazids in das Azid zuschreiben sind. Schliesslich bereitete auch die Hydrolyse von Harnstoff bzw. Urethan Schwierigkeiten, da sich das Homohydnocarpylamin daraus in höchstens 40-proz. Ausbeute hatte erhalten lassen.

Die durch Kombination an und für sich bekannter Reaktionen vorgeschlagene Vereinfachung des Abbaus hatten *Naegeli* und *Stefanovitsch* allerdings noch nicht im vollen Umfang auf die Chaulmoograsäure übertragen, da sie zuerst durch Modellversuche auf

¹⁾ C. *Naegeli* und Mitarbeiter, *Helv.* **11**, 609 (1928); **12**, 205, 227, 894 (1929) und voranstehende Arbeit. Vgl. ferner B. *Flaschentraeger* und Mitarbeiter, *Z. physiol. Ch.* **192**, 253, 257 (1931) und M. *Bredt-Savelsberg* und E. *Bund*, *J. pr. [2]* **131**, 46 (1931).

²⁾ *Helv.* **11**, 609 (1928).

ihre praktische Durchführbarkeit erprobt werden sollte, dann aber auch, weil nach dem ursprünglichen Zweck ihrer Arbeit, welcher auf chemotherapeutischem Gebiete lag, die Zwischenprodukte als solche interessierten. Die Autoren hatten sich damit begnügt, das Isocyanat auf möglichst bequemem Wege und in bestmöglicher Ausbeute zu erhalten. Nachdem nun aber der modifizierte Abbau wenigstens bei den gesättigten Säuren einigermassen ausgearbeitet ist, konnte auch seine Übertragung auf die Säuren des Chaulmoograöls versucht werden.

Diese Übertragung war zwar insofern vielleicht etwas verfrüht, als ja Modellversuche an ungesättigten Säuren noch nicht vorgelegen hatten; jedoch durfte damit gerechnet werden, dass die grosse Entfernung der Doppelbindung von der Carboxylgruppe keine weiteren Komplikationen bewirke¹⁾. Tatsächlich scheint dies auch der Fall zu sein; denn die einzigen Schwierigkeiten, die sich diesem modifizierten Abbau der Chaulmoograensäure entgegenstellten, lagen in der einfachen und quantitativen Überführung der Säure in ihr Chlorid und in dessen Umwandlung zum Azid. Die weiteren Schritte verliefen glatt, und ferner waren die Ausbeuten den beim Abbau der hydrierten Säuren erhaltenen gleichwertig. Es liess sich an diesen Beispielen also gleichzeitig nachweisen, dass Säuren, die sich nur durch das Vorhandensein einer nicht in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe stehenden Doppelbindung von ihren gesättigten Analogen unterscheiden, dem modifizierten *Curtius*'schen Abbau-Verfahren gleicherweise wie diese zugänglich sind. Man darf daher wohl erwarten, dass es ohne Schwierigkeiten auch auf die Öl-, Linol-, Linolen- und ähnliche Säuren übertragbar sein wird, während, wie wir schon früher angedeutet haben²⁾ und worauf wir in einer zusammenfassenden Arbeit zurückkommen werden, insbesondere α, β -ständige Doppelbindungen die Verhältnisse einigermassen modifizieren. Die kürzlich von *M. Bredt-Savelsberg* und *E. Bund*³⁾ veröffentlichte erfolgreiche Übertragung des vereinfachten Abbaus auf die Bornylen-3-carbonsäure, d. h. auf eine solche α, β -ungesättigte Säure, bei welcher die Lückenbindung einem Ring angehört, ist noch nicht entscheidend. Auch die ursprüngliche *Curtius*'sche Methode ist z. B. auf solche α, β -ungesättigte Säuren anwendbar, während sie bei jenen Säuren scheiterte, deren Lückenbindung nicht zu einem Ring gehört. Die Frage, ob hier sterische Gründe ausschlaggebend sind oder der Sättigungszustand der (α -substituierten) Lückenbindung, haben wir auch schon früher einmal gestellt²⁾ und werden sie im Zusammenhang mit anderen Aufgaben zu lösen versuchen.

¹⁾ *Curtius* hat eigentümlicherweise über den Abbau solcher ungesättigter Säuren, deren Lückenbindung nicht in Nachbarschaft der Carboxylgruppe liegt, etwa der Undecylensäure oder der Ölsäure, nie berichtet. Interessant ist auf jeden Fall der Befund *J. van Alphen's* (R. 44, 1067 (1925)), dass Hydrazin die Ester solcher ungesättigten Säuren in der Hitze zu hydrieren vermag, was mit einer starken Beeinträchtigung der Hydrazid-Ausbeute gleichbedeutend wäre.

²⁾ Vgl. Diss. *G. Stefanovitch*, Zürich 1928, S. 26/27, 36; *C. Naegeli*, *L. Gruentuch* und *P. Lendorff*, *Helv.* 12, 231, 235 (1929).

³⁾ *M. Bredt-Savelsberg* und *E. Bund*, *J. pr.* [2] 131, 46 (1931).

Zwei Schwierigkeiten waren, wie schon erwähnt, bei unseren Versuchen zu überwinden, einmal die möglichst quantitative Darstellung der Chloride der ungesättigten Säuren auf einem solchen Wege, dass sie keine den Umsatz mit Natriumazid störenden Beimengungen enthalten, also ohne weitere Reinigung verwendet werden können, und dann die schon früher¹⁾ diskutierte eigenartige Tatsache, dass die käuflichen (reinen und technischen) Präparate von Natriumazid „inaktiv“, reaktionsträge sind²⁾, während das nach *Thiele*³⁾ (aber unter Verwendung von Amylnitrit) dargestellte Salz in scheinbar nicht zu beeinflussender Weise einmal als aktiv, ein andermal als inaktiv sich erwies. Die Ungewissheit, bei der Darstellung einer neuen Portion Natriumazids ein brauchbares oder, mindestens für gewisse Säurechloride, unbrauchbares Material zu erhalten, machte sich recht unangenehm geltend.

Was zunächst die letztere Schwierigkeit betrifft, so ist es uns, wie im experimentellen Teil berichtet wird, nun zwar gelungen, reproduzierbar ein aktives Natriumazid darzustellen, ohne dass aber die Frage gelöst wurde, weshalb gerade die gewählte Variante der *Thiele*'schen Methode zum Erfolg geführt hat.

Die Chloride der Chaulmoogra- und der Hydnocarpus-Säure lassen sich mit allen gewöhnlich benützten Chlorierungsmitteln darstellen⁴⁾. Den oben genannten Bedingungen genügt aber weder das Phosphorpentachlorid noch das käufliche, nicht besonders gereinigte Thionylchlorid, während das schon von *Power* und *Gornall*⁵⁾, von *Naegeli* und *Stefanovitsch*⁴⁾ und kürzlich wieder von *West* und Mitarbeitern⁶⁾ und von *Hinegardner* und *Johnson*⁷⁾ vorgeschlagene Phosphortrichlorid unter den im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen vorzügliche Resultate sowohl in Bezug auf Ausbeute wie Reinheit der Säurechloride ergab. Wir haben, im Gegensatz zu den erwähnten Autoren, bei Wasserbad-Temperatur gearbeitet, ohne dass wir eine Einwirkung des Chlorierungsmittels auf die Lückenbindung hätten feststellen können.

Die Abbauprobe wurden in derselben Apparatur ausgeführt, welche schon in früheren Arbeiten⁸⁾ beschrieben worden ist. Die

¹⁾ *C. Naegeli* und Mitarbeiter, *Helv.* **11**, 652/53 (1928); **12**, 232/33 (1929).

²⁾ *B. Flaschentraeger* und *F. Halle*, *Z. physiol. Ch.* **192**, 254 (1930) und *M. Bredt-Savelsberg* und *E. Bund*, *J. pr.* [2] **131**, 47 (1931) haben bei der Übertragung des modifizierten Abbaus auf Estersäurechloride bzw. auf das Bornylensäurechlorid dieselben Beobachtungen gemacht.

³⁾ *J. Thiele*, *B.* **41**, 2681 (1908).

⁴⁾ Vgl. *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, loc. cit. S. 632/633.

⁵⁾ *F. B. Power* und *F. H. Gornall*, *Soc.* **85**, 855 (1904).

⁶⁾ *S. Santiago* und *A. West*, *Philipp. J. Sci.* **33**, 265 (1927); **35**, 405 (1928); *P. Santillan* und *A. West*, *ibid.* **40**, 493 (1929).

⁷⁾ *W. S. Hinegardner* und *T. B. Johnson*, *Am. Soc.* **51**, 1503 (1929).

⁸⁾ *Z. B. Helv.* **12**, 232/33 (1929).

gesättigten Säuren verhielten sich hierbei genau wie die ungesättigten, nur erforderte ihre Bearbeitung in der Hitze weniger Vorsicht bezüglich der oxydierenden Einflüsse des Luftsauerstoffs. Wir haben von der Isocyanatstufe aus alle drei bisher beschriebenen Wege verfolgt, d. h. die Überführung in die Amin-chlorhydrate, in die freien und in die acetylierten Amine.

Da wir die Säurechloride in den einzelnen Versuchen nicht isoliert und daher deren Ausbeuten nicht bestimmt haben, beziehen sich die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Werte stets auf die Ausgangssäure. Für die Chlorhydrate erreichten sie 70—78% der Theorie, für die Acetylverbindungen waren sie aus nicht näher ersichtlichen Gründen stets viel kleiner (ca. 45%). Die freien Amine haben sich zwar sicher mit guten Ausbeuten gebildet, doch sind infolge der zur völligen Reinigung als notwendig erachteten wiederholten Destillationen der kleinen Mengen nachträglich grosse Verluste entstanden.

Die Chlorhydrate sind in heissem Wasser und heissem Alkohol löslich und lassen sich durch Umkrystallisieren aus diesen Lösungsmitteln leicht reinigen. Sie sind krystallin, stark lichtbrechend, zeigen aber keine scharfen Schmelzpunkte. Die freien Amine sind zwar sehr schön krystallisierende Substanzen, lassen sich aber wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und Kohlendioxyd nicht leicht handhaben. Für Identifizierungszwecke eignen sich am besten die Pikrate, dann aber auch die acetylierten Amine und die Harnstoffe; sie lassen sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol reinigen und zeigen dann genügend scharfe Schmelzpunkte.

Die in dieser Arbeit beschriebenen gesättigten Amine und deren Derivate sind vielleicht von einiger Bedeutung in Hinblick auf die kürzlich veröffentlichten Untersuchungen *v. Braun's*¹⁾ über die Konstitution der Naphtensäuren. Tatsächlich sind ja die hydrierten Säuren des Chaulmoograöls jenen Naphtensäuren sehr nahe verwandt, sind vielleicht sogar in deren höher siedenden Anteilen enthalten. Die Kenntnis und genaue Charakterisierung der durch Abbau dieser wohl definierten Verbindungen erhaltenen Amine könnte daher ihr Auffinden in den Abbauprodukten der zugehörigen Fraktionen der Naphtensäuren wesentlich erleichtern, und ebenso wird sich in dieser Hinsicht natürlich der systematische weitere Abbau zu niederen Homologen als nützlich erweisen.

v. Braun benützt für seine Abbau-Reaktionen das von *E. Schmidt* mit der Firma *Knoll A. G.*²⁾ zum Patent angemeldete Verfahren, welches die Isocyanate direkt aus den Carbonsäuren oder deren einfachsten Derivaten, wie Ester oder Anhydrid, durch Einwirkung von in Chloroform gelöster Stickstoffwasserstoffsäure zu gewinnen gestattet. Diese Methode

¹⁾ *J. v. Braun*, A. 470, 100, und zwar 125 ff. (1931); vgl. auch die vorläufigen Mitteilungen, Z. angew. Ch. 43, 1080 (1930); 44, 661 (1931).

²⁾ *Knoll A. G.* und *K. F. Schmidt*, E. P. 307 798 von 11/3. 1929, Auszug veröff. 8/5. 1929; durch C. 1930, I, 1369; ferner F. P. 671 388 vom 13/3. 1929, ausg. 12/12. 1929; C. 1930, I, 1536.

hat gegenüber der unsrigen unzweifelhaft den Vorteil, dass die primäre Herstellung der Säurechloride, die zudem bei gewissen Säuren nur schwierig und mit schlechten Ausbeuten verläuft, wegfällt. Hingegen ist ihr Anwendungsbereich sicher viel beschränkter; denn sie dürfte z. B. nicht auf den einseitigen Abbau von Dicarbonsäuren oder, da die Säuren in konz. Schwefelsäure gelöst bei etwa 40° verarbeitet werden, auf ungesättigte Säuren übertragbar sein. Überdies muss, aus leicht ersichtlichen Gründen¹⁾, bei der Übertragung der *Schmidt'schen* Methode auf Laboratoriumsversuche mit äusserster Sorgfalt gearbeitet werden, und es ist fraglich, ob im Laboratorium dort, wo keine Reihenversuche ausgeführt werden, von ihr ein Zeitgewinn gegenüber unserer Methode zu erwarten ist.

Experimentelles²⁾.

Wir waren in erster Linie darum besorgt, ein Verfahren zur Darstellung des Natriumazids ausfindig zu machen, welches uns mit Sicherheit bei jedem Ansatz ein aktives, reaktionsfähiges Salz liefert. Wir haben zu diesem Zweck die *Thiele'sche* Vorschrift systematisch variiert, indem wir von der aus 375 cm³ Methylalkohol und 35 g Natrium dargestellten Natriummethylat-Stammllösung je 37 cm³ unter wechselnden Bedingungen mit je 5 g Hydrazinhydrat, 18 g Amylnitrit und 50 cm³ absolutem Äther zur Reaktion brachten. Nach beendigtem Umsatz liessen wir 24 Stunden stehen, saugten das gebildete Azid ab und trockneten es bei ca. 90°. Zur Feststellung der „Aktivität“ wurden je 2 g des betreffenden Natriumazids mit 3 g Benzoylchlorid (d. h. einem reaktionsträgen Säurechlorid, um die Aktivitäts-Unterschiede der Azid-Präparate deutlicher hervortreten zu lassen), gelöst in ca. 20 cm³ Benzol, zu einem modifizierten *Curtius'schen* Abbau verwendet, wobei wir uns jedoch mit der Messung des beim Umsatz abgespaltenen Stickstoffs und der zur Reaktion benötigten Zeit begnügten.

Die Experimente ergaben das seither in einer ganzen Reihe von Versuchen bestätigte Resultat, dass aktives Natriumazid immer dann erhalten wird, wenn die frisch bereitete Natriummethylat-Lösung sofort, ohne vorherige Abkühlung, d. h. bei einer Temperatur von 25—35°, mit den anderen Reagentien vereinigt wird, wobei man die letzteren am bequemsten in einem Guss zu der in einem geräumigen Kolben befindlichen Methylat-Lösung gibt. Sehr gute Resultate werden auch erhalten, wenn man das auf ca. 30° erwärmte Gemisch von Natrium-methylat und Hydrazinhydrat tropfenweise mit der ätherischen Lösung des Amylnitrits versetzt. In beiden Fällen ist die Reaktion sehr heftig, wird aber durch den verdampfenden Äther gemildert, sodass die Temperatur in der Flüssigkeit nicht über 27° steigt.

Der Abbau des Benzoylchlorids erforderte mit aktivem Azid 3—4 Stunden und die Stickstoff-Ausbeute betrug 90% der Theorie, während auf anderen Wegen dargestellte Präparate bis 7 Stunden Kochdauer verlangten und nur 65—80% der berechneten Menge Stickstoff lieferten. Allerdings ist die Ausbeute an aktivem Azid manchmal beträchtlich geringer als bei Innehaltung der *Thiele'schen* Vorschrift, sodass wir auch weiterhin darum bemüht bleiben werden, die Vorschrift zu verbessern.

¹⁾ Vgl. z. B. *H. Sickel* in *Abderhalden's* Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, Abt. I₂, II₁ 1263 (1930).

²⁾ Eine ausführliche Schilderung der einzelnen Versuche findet sich in der Dissertation *Ester Markus*, Zürich 1931. Die dort angeführten Daten sind leider häufig unzuverlässig.

Abbau der Chaulmoograsäure.

Als Ausgangsmaterial stand uns eine Säure zur Verfügung, welche in Form loser Krystalle mehr als ein Jahr in einer braunen Flasche aufbewahrt worden war. Durch das lange Lagern hatten sich aus der ursprünglich reinsten Säure (Smp. 68,5°) in fortschreitendem Masse Oxydations- und Polymerisations-Produkte gebildet; der Schmelzpunkt war auf 58° gefallen, nach einem weiteren halben Jahr übrigens auf 53°, und durch Umkrystallisieren aus Alkohol liessen sich nur noch zwei Drittel (bzw. ein Drittel) des Gewichts der jeweils angewandten Menge an reiner Chaulmoograsäure isolieren¹⁾.

Chaulmoograsäure-chlorid²⁾

Die mit käuflichem Thionylchlorid nach bekannten Methoden³⁾ (2—16-facher Überschuss an Thionylchlorid, Versuchstemperatur 40—55°, Versuchsdauer ca. 1½ Std.) erhaltenen Präparate waren dunkel gefärbte, zähe Öle. Durch unmittelbar angeschlossenen Abbau konnten aus ihnen wiederum nur dunkel gefärbte Substanzgemische erhalten werden, aus welchen sich kein reines Amin isolieren liess. Das käufliche Thionylchlorid ist daher zur Darstellung des Säurechlorids nicht geeignet⁴⁾.

Wir⁵⁾ haben dies auch dadurch bestätigt, dass wir das Säurechlorid mit Hydrazinhydrat nach einer von uns vorgeschlagenen Methode⁶⁾ in das Gemisch von primärem und sekundärem Chaulmoograsäure-hydrazid überführten. Während ein mit Phosphor-trichlorid dargestelltes Präparat z. B. 71% der Theorie primäres Hydrazid neben 3% sekundärem Hydrazid lieferte, erhielten wir aus einem mit käuflichem Thionylchlorid bereiteten Säurechlorid 34% primäres und 14% sekundäres Hydrazid, also insgesamt nur 48% Hydrazid; ein grosser Teil der Säure liess sich unverändert zurückgewinnen.

Dass der Umsatz mit reinem, über Wachs oder Leinöl destilliertem Thionylchlorid dagegen vortreffliche Ausbeuten an Homohydnocarpyl-isocyanat zu geben vermag, haben wir⁷⁾ schon früher gezeigt. Tatsächlich ergaben auch jetzt über ein Jahr in Ampullen eingeschlossene, mit Thionylchlorid gewonnene Präparate von Chaulmoograsäure-chlorid noch 50-prozentige Ausbeuten an salzsaurem Homohydnocarpylamin.

Um die immerhin verlustreiche Reinigung des Thionylchlorids zu umgehen, haben wir die Versuche mit Phosphor-trichlorid fortgesetzt. Sie zeigten zunächst, dass, entgegen den Angaben von *Santiago* und *West*⁸⁾, die Chaulmoograsäure sich mit ihm in der Kälte kaum umsetzt. Wir haben daher die Experimente mit wechselnden Mengenverhältnissen der Komponenten, bei verschiedenen Temperaturen und unter Variation der Reaktionszeit fortgesetzt und gefunden, dass die Reaktion erst beim Eintauchen des Reaktions-

¹⁾ Eingehendere Untersuchungen über das an sich ja bekannte Verhalten der Chaulmoograsäure werden wir später veröffentlichen.

²⁾ Vgl. *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, loc. cit. S. 632/33 und Diss. *P. Lendorff*, Zürich 1931. S. 76—77.

³⁾ Vgl. z. B. *Houben-Weyl*, Meth. der org. Chem. III, 832 (3. Aufl. 1930); *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, Helv. 11, 633 (1928), bzw. D. R. P. 232 449 der *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Frdl. 10, 1127 (1910).

⁴⁾ Zum gleichen Resultat kommen nach einer uns erst nach Abschluss dieser Versuche bekannt gewordenen Arbeit auch *W. S. Hinegardner* und *T. B. Johnson*, Am. Soc. 51, 1503 (1929).

⁵⁾ Versuche von *P. Lendorff*, vgl. seine Diss. Zürich 1931, S. 70/72.

⁶⁾ Vgl. auch Helv. 12, 620, 632 ff.

⁷⁾ *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, loc. cit. S. 650/52.

⁸⁾ *S. Santiago* und *A. West*, loc. cit.

gefäßes in Wasser von 40° einsetzt, und dass man die besten Ausbeuten (bis 80% der Theorie) an Säurechlorid dann erhält, wenn man die Säure mit dem Doppelten der berechneten Menge Phosphortrichlorid während einer Stunde auf 70—80° erwärmt, das überschüssige Chlorierungsmittel sodann unter Zugabe von Petroläther durch Destillation bei 50—55° entfernt und das entstandene Säurechlorid durch Abgiessen von der ausgefallenen phosphorigen Säure trennt. Auf die Ausbeuten an Säurechlorid haben wir aus den Resultaten des Abbaus zurückgeschlossen; doch haben wir diese Ausbeuten einige Male auch durch Umsatz mit p-Aminoazobenzol und Wägung des Kondensationsproduktes kontrolliert, nach einer Methode, welche von *Escher*¹⁾ besonders für die quantitative Bestimmung kleiner Mengen höherer ungesättigter Fettsäuren ausgearbeitet worden ist.

Wir haben zu diesem Zweck je 1 g mit gereinigtem Phosphortrichlorid dargestelltes Chaulmoograsäurechlorid in der von *Escher* vorgeschriebenen Weise (in Dichlormethan-Lösung) mit p-Aminoazobenzol umgesetzt, mussten aber die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, des Chaulmoogroyl-p-aminoazobenzols, insofern abändern, als wir die für die Fettsäure-Derivate vorgeschriebene Waschflüssigkeit (40-proz. Alkohol) durch 75-proz. wässriges Aceton zu ersetzen hatten. Das p-Aminoazobenzol ist darin bereits in der Kälte leicht löslich, das Kondensationsprodukt mit Chaulmoograsäurechlorid dagegen praktisch unlöslich. Auch genügt $\frac{1}{6}$ des für 40-proz. Alkohol vorgeschriebenen Volumens zum völligen Auswaschen. Das so gereinigte Kondensationsprodukt wurde schliesslich in heissem Aceton aufgenommen und durch Zusatz von Wasser (ca. $\frac{1}{5}$ des Lösungsvolumens) wieder aufgefällt. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 75% der Theorie²⁾.

Das Chaulmoogroyl-p-aminoazobenzol bildet orange bis rot gefärbte, drusenförmige Krystallaggregate, die nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 115° zu sintern beginnen und bei 123° schmelzen.

2,538 mg Subst. gaben 0,205 cm³ N₂ (15°, 722 mm)

C₃₀H₄₁ON₃ Ber. N 9,15 Gef. N 8,92%.

Homohydnocarpylamin-chlorhydrat³⁾.

Der Abbau wurde zu wiederholten Malen in der in früheren Arbeiten beschriebenen Weise ausgeführt. 3—10 g Säurechlorid in 20—40 cm³ Benzol, 1—3 g Natriumazid. Die Stickstoffabspaltung wurde bei ca. 50° Bad-Temperatur sichtbar; die erste Abbaustufe benötigte je nach Art und Menge des Säurechlorids und des Natriumazids 45 Minuten bis 1 $\frac{1}{2}$ Stunden. Die Stickstoff-Ausbeute erreichte bei den am besten gelungenen Versuchen 70—82 % der Theorie (auf die Säure berechnet). Die Isocyanat-Lösung wurde ohne vorheriges Filtrieren mit 10—15 cm³ konz. Salzsäure verkocht, bis die Kohlendioxyd-Abspaltung zu Ende war, das Benzol hierauf im Vakuum bei ca. 60° Badtemperatur entfernt, das salzsaure Amin aus

¹⁾ *H. H. Escher*, *Helv.* **12**, 44 (1929).

²⁾ Das Resultat der zu Vergleichszwecken ausgeführten Kondensation mit aus reinstem Thionylchlorid dargestellten Säurechlorid ist leider nicht verwertbar; wir hatten das Kondensationsprodukt nach der Vorschrift *Escher's* mit etwas Salzsäure enthaltendem 40-proz. Alkohol ausgewaschen, in welchem, wie sich leider erst nachträglich herausstellte, der Körper erheblich löslich ist, leichter sogar als das auszuwaschende Aminoazobenzol. Das Kondensationsprodukt erwies sich denn auch unter dem Mikroskop als nicht einheitlich, sondern mit p-Aminoazobenzol verunreinigt.

³⁾ Vgl. *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, *loc. cit.* S. 649.

dem Rückstand mit absolutem Alkohol herausgelöst und mit Äther, besser mit Wasser, wieder ausgefällt. Die Ausbeuten betragen zuletzt, auf die Ausgangssäure bezogen, 72%, 77%, 78% der Theorie; daneben haben wir immer etwas unveränderte Chaulmoograsäure zurückgewonnen.

Das Homohydnocarpylamin-chlorhydrat ist in Alkohol und in heissem Wasser löslich; es lässt sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol, besonders einfach unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure, umkrystallisieren. Glänzende Blättchen oder Stäbchen, welche bei etwa 115° zu sintern beginnen, sich dann nach gelb verfärben (120°) und bei 151° zu einer roten, klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen¹⁾.

4,055 mg Subst. gaben 0,178 cm³ N₂ (21,5°, 730 mm)

162,2 mg Subst. gaben nach *Carius* 81,9 mg AgCl

95,9 mg Subst. gaben nach *Carius* 48,6 mg AgCl

111,2 mg Subst. gaben nach *Carius* 56,0 mg AgCl

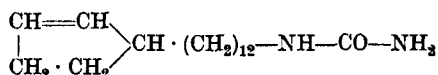
C₁₇H₃₄NCl Ber. N 4,86 Cl 12,33%

Gef. „ 4,89 „ 12,45; 12,53; 12,46%

Drehungsvermögen (in absolutem Alkohol): 0,1986 g Subst., 13,0 cm³ Lösung; l = 1 dm; α_D²¹ = + 0,840°; somit [α]_D²¹ = + 55,0°.

Das Chlorplatinat und das Pikrat des Homohydnocarpylamins haben wir schon früher beschrieben²⁾; das Chlorplatinat ist hell gelb-braun (nicht ziegelrot, wie irrtümlich berichtet).

N-Homohydnocarpyl-harnstoff



Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung des salzsauren Amins mit der konz. wässrigen Lösung der berechneten Menge Kaliumisocyanat. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol erhielten wir den Harnstoff in feinen, farblosen Krystallen vom Smp. 107° (Sintern von 105° an). Er ist in Wasser unlöslich.

3,338 mg Subst. gaben 0,282 cm³ N₂ (18,5°; 725 mm)

C₁₈H₃₄ON₂ Ber. N 9,52 Gef. N 9,44%

Homohydnocarpylamin.

Den Abbau zum Isocyanat und die Verseifung desselben zum freien Amin haben wir in der früher ausführlich beschriebenen Art ausgeführt. Je 4 g Säure wurden ins Homohydnocarpyl-isocyanat verwandelt, das Reaktionsgemisch ohne Filtration in eine mit gelöchstem Kalk (13 g oder 2,5-fache Menge) beschickte Retorte gegossen und der Retorteninhalt mit einer weiteren gleich grossen Portion Kalk überschichtet. Das Benzol wurde durch vorsichtiges Aufwärmen entfernt und anschliessend das Amin in die etwas Ligroin

¹⁾ Die Angabe, dass das Chlorhydrat sich, ohne zu schmelzen, zersetze (Helv. II, 649 (1928)), muss daher korrigiert werden.

²⁾ Helv. II, 649/650 (1928).

und festes Kaliumhydroxyd enthaltende, gegen das Kohlendioxyd der Luft geschützte Vorlage übergetrieben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad haben wir die Ligroinschicht abgetrennt und im Vakuum fraktioniert, wobei wir durch die Kapillare reinen Stickstoff in den Destillationskolben eintreten liessen und die Vorlage gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd schützten. Das anfänglich stark schäumende Amin destillierte zuerst als hellgelbes Öl, bei der zweiten Destillation aber ohne jedes Schäumen bei 190° (15 mm) als wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu centimeterlangen Nadeln erstarrte. Smp. 18°. Wir haben es direkt in der Vorlage unter Stickstoff eingeschmolzen, da es Feuchtigkeit und Kohlendioxyd begierig anzieht, in Gegenwart eines inerten Gases aber völlig beständig ist. Ausbeute an freiem Homohydnocarpylamin ca. 45% (erhalten 1,6 g; ber. 3,6 g). Das im Destillationskolben zurückgebliebene Amin gewannen wir nach dem Aufnehmen in Äther als Chlorhydrat zurück.

Die Hydrolyse des Isocyanats durch etwa 20% Wasser enthaltendes Kaliumhydroxyd zeigte gegenüber derjenigen mit gelöschtem Kalk zwar den Vorteil, sofort reines Amin zu liefern, war aber wegen der zerstörenden Wirkung des Ätzkalis auf das Glas unangenehm.

N-Acetyl-homo-hydnocarpylamin.

Die benzolische Lösung des aus je 3—5 g Chaulmoograsäure erhaltenen Homohydnocarpyl-isocyanats haben wir nach dem Abtrennen der anorganischen Salze mit je 20 cm³ Eisessig verkocht. Nach beendigter Kohlendioxydabspaltung wurde die Hauptmenge der Essigsäure mit dem Benzol im Vakuum entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Soda behandelt¹⁾. Die abfiltrierte Soda haben wir mit Äther nachgewaschen, die ätherischen Lösungen eingedampft und den gelblich gefärbten Rückstand mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so als in kaltem Alkohol schwer löslichen Anteil einen Körper vom Smp. 81—92°, den wir noch nicht weiter untersucht haben, und, durch Zusatz von Wasser, das Acetylamin vom Smp. 60° (Sintern von 56° an). Ausbeute bestenfalls 45% der Theorie (bei einer Stickstoff-Ausbeute von 77% der Theorie). Aus der Soda liessen sich bei diesem Ansatz (4 g) 0,7 g Chaulmoograsäure zurückgewinnen.

3,380 mg Subst. gaben 0,141 cm³ N₂ (8°, 726 mm)

C₁₆H₃₀ON Ber. N 4,78 Gef. N 4,82%

Drehungsvermögen (in absolutem Alkohol): 0,1722 g Subst., 13,0 cm³ Lösung; $l = 0,5$ dm; $\alpha_D^{19} = + 0,300^\circ$; somit $[\alpha]_D^{19} = + 45,30^\circ$.

Die Substanz wurde erst zur Analyse gebracht, wenn durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge die Abwesenheit auch kleiner Mengen Chaulmoograsäure sichergestellt war. Wurden durch Titration noch freie Säure nachgewiesen, so haben wir die Acetylverbindung erneut in Äther gelöst und mit Soda oder Alkali einige Zeit stehen gelassen.

¹⁾ Vgl. Helv. 12, 254 (1929).

Abbau der Hydnocarpussäure.

Gewinnung der Hydnocarpussäure aus Ol. Hydnocarpae¹⁾.

Die Destillation der freien Fettsäuren im Hochvakuum hatte sich zwar früher²⁾ gut bewährt; ein bequemeres Verfahren ist aber doch jenes von *Perkins, Cruz* und *Reyes*³⁾, welche das Gemisch der Äthylester bei 20 mm Druck fraktionieren. Wir zerlegten daher das Estergemisch nach ihren Vorschlägen, und zwar in einer Stickstoff-Atmosphäre, und erhielten nach viermaligem Fraktionieren Destillate mit den Siedepunkten 200—209°, 210—212° und 212—215°, wobei die tiefst siedenden Anteile die von uns gewünschte Säure enthielten. 750 cm³ Estergemisch ergaben:

1. Fraktion 200—209°/20 mm	160 cm ³
2. „ 210—212°/20 „	58 „
3. „ 212—215°/20 „	34 „

Die unter 200° und über 215° übergehenden Anteile wurden nicht mehr weiter berücksichtigt.

Die Fraktionen wurden getrennt und unter einer Stickstoffatmosphäre mit verdünnter Kalilauge verseift, und zwar haben wir auf je 10 g Ester 3 g Kaliumhydroxyd in 50-proz. wässriger Lösung angewandt und den Ester in ebensoviel Alkohol gelöst, wie Wasser zur Lösung des Kaliumhydroxyds verwendet worden war. Die durch 15-proz. Salzsäure abgeschiedenen Säuren wurden getrennt aus je dem doppelten Volumen 80-proz. Alkohols bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Wir erhielten folgende Resultate:

Säure der 1. Fraktion: Smp.	59,5—60°
„ „ 2. „	57°
„ „ 3. „	52,5°

Aus den Mutterlaugen liessen sich, durch Ausfällen mit Wasser, noch weitere Fraktionen vom Smp. 46,5—54° erhalten.

Die Fraktion 1 bestand aus reiner Hydnocarpussäure; sie bildete schön weisse, perlmutterglänzende Blättchen. Ausbeute 80 g. Die reine Säure wurde in geschmolzenem Zustand in dicken Schichten aufbewahrt, um die Einwirkung des Luftsauerstoffs beim Lagern möglichst zu verhindern.

Ausbeute an Säure vom Smp. 46—57°: 85 g.

Drehungsvermögen der reinen Säure (gelöst in Chloroform):

1,2397 g Subst., 25 cm³ Lösung; 1 dm-Rohr

$$\alpha = + 3,252^{\circ} \quad [\alpha]_D^{20} = + 65,5^{\circ}$$

Über die spezifische Drehung der Hydnocarpussäure liegen verschiedene Angaben vor: *Perkins, Cruz* und *Reyes*⁴⁾ fanden für eine 20-proz. Lösung in Alkohol oder Chloroform für $[\alpha]_D^{20}$ den Wert + 70,7°; die beiden erstgenannten hatten in einer früheren Untersuchung⁵⁾ dafür + 68,2° bestimmt, *Power* und *Barrowcliff*⁶⁾ + 68,1° und *Shriner* und *Adams*⁷⁾ + 68,3°. Wir konnten die spezifische Drehung nicht über 65,5° bringen, trotz öfteren Umkrystallisierens.

¹⁾ Bezugsquelle: *The British Drug Houses, Ltd.*, London.

²⁾ Vgl. die ausführliche Schilderung der Aufarbeitung des Öls auf Chaulmoogra-säure bei *C. Naegeli* und *G. Stefanovitsch*, *Helv.* **11**, 626 ff. (1928).

³⁾ *G. A. Perkins, A. O. Cruz* und *M. O. Reyes*, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 939 (1927).

⁴⁾ *Ind. Eng. Chem.* **19**, 939 (1927).

⁵⁾ *G. A. Perkins* und *A. O. Cruz*, *Philipp. J. Sci.* **23**, 557 (1923).

⁶⁾ *F. B. Power* und *M. Barrowcliff*, *Soc.* **87**, 889 (1905).

⁷⁾ *R. L. Shriner* und *R. Adams*, *Am. Soc.* **47**, 2736 (1925).

10-Cyclopentenyl-(Δ_2)-decylamin-(1)-chlorhydrat.

4 g Hydnocarpussäure wurden mit 2,8 g Phosphortrichlorid nach der für die Chaulmoograsäure ausgearbeiteten Methode zum Säurechlorid umgesetzt und dasselbe in 20 cm³ Benzol auf gewohnte Weise mit 2 g Natriumazid verarbeitet. Die Reaktion setzte bereits in der Kälte ein, unter Erwärmung des Gemisches bis auf 45°; sie wurde durch weiteres Erhitzen im Ölbad auf 90° beendet. Die Verarbeitung des Isocyanats geschah ebenfalls nach den für den Abbau der Chaulmoograsäure erprobten Methoden. Das Rohprodukt wurde nach dem Abtrennen der unveränderten Hydnocarpussäure und der anorganischen Bestandteile aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Stickstoffausbeute 91% der Theorie (abgel. 430 cm³ [27°; 724 mm]; red. 320 cm³; Theorie 350 cm³); Ausbeute an Amin-chlorhydrat 70% der Theorie (2,8 g; Theorie 4,0 g); zurückgewonnen 1 g Hydnocarpussäure.

Das Chlorhydrat ist rein weiss; es beginnt bei etwa 105° unter Gelbfärbung zu sintern und ist bei 146° zu einer klaren, roten Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Es ist in heissem Wasser und heissem Alkohol vollkommen klar löslich und lässt sich auch aus Wasser, besonders einfach unter Zusatz von konz. Salzsäure, umkrystallisieren. Mikroskopisch kleine Plättchen.

9,140 mg Subst. gaben 23,182 mg CO₂ und 9,294 mg H₂O
 4,887 mg Subst. gaben 0,240 cm³ N₂ (19°, 725 mm)
 0,0186 g Subst. gaben n. *Carius* 0,01004 g AgCl
 C₁₅H₃₀NCl Ber. C 69,31 H 11,63 N 5,39 Cl 13,67%
 Gef. „ 69,19 „ 11,38 „ 5,36 „ 13,36%

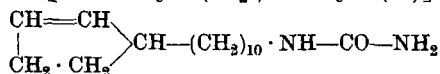
Drehungsvermögen (in Chloroform): 0,1288 g Subst., 13,0 cm³ Lösung; l = 1 dm;
 $\alpha_D^{20} = + 0,59^\circ$; somit $[\alpha]_D^{20} = + 59,55^\circ$.

Weitere Versuche zur Verbesserung der Ausbeute an Chlorhydrat waren ohne Erfolg; Erhitzen der Säure mit Phosphortrichlorid über eine Stunde verringerte die Ausbeute.

Chloroplatinat: Aus der wässrigen Lösung des salzsaurenamins mit der berechneten Menge Hexachloroplatinisäure. Hellgelber, käsiger Niederschlag; unlöslich in heissem Wasser und Alkohol. Wir haben das Salz daher durch Auskochen mit Wasser und Alkohol gereinigt.

0,005314 g Subst. gaben 0,001204 g Pt
 C₃₀H₆₀N₂Cl₆Pt Ber. Pt 22,74 Gef. Pt 22,66%

N-[10-Cyclopentenyl-(Δ_2)-decyl-(1)]-harnstoff



Aus dem salzsauren Salz (in Alkohol) und der berechneten Menge Kaliumisocyanat (in Wasser). Die Verbindung wurde zweimal aus wässrigem Aceton umkrystallisiert, sinterte dann von 109° an und war bei 112° geschmolzen. Farblose, kugelige, mikroskopisch kleine Krystalle; leicht löslich in warmem Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser.

3,748 mg Subst. gaben 0,349 cm³ N₂ (19°, 727 mm)
 C₁₆H₃₀ON₂ Ber. N 10,52 Gef. N 10,41%

10-Cyclopentenyl-(Δ_2)-decylamin-(1)

Das Säurechlorid wurde aus 6 g Hydnocarpussäure und 4,3 g Phosphortrichlorid dargestellt. Der Abbau zum Isocyanat und die Destillation des letzteren über gelöschtem Kalk erfolgte nach der für das Homohydnocarpylamin ausgearbeiteten Methode. Die Destillation des isolierten Amins im Vakuum ergab einen etwas gelblichen Vorlauf (165—167°/12 mm) und das bei 169—170°/12 mm als farblose Flüssigkeit übergehende freie Amin. Es ist unter gewöhnlichen Bedingungen ölig und krystallisiert beim Einstellen in Kältemischung in Stäbchen, die bei 5—6° schmelzen.

Pikrat: Das Pikrat wurde aus der alkoholischen Lösung des Amins durch Zugabe von konz. alkoholischer Pikrinsäure-Lösung im Überschuss gefällt und durch gründliches Auswaschen mit Wasser von überschüssiger Pikrinsäure befreit. Es liess sich durch Umfällen aus warmem Alkohol mit Wasser in schönen, glänzenden, verkrümmten Nadeln und Plättchen von gelbgrüner Farbe erhalten. Smp. 109°. Das Pikrat ist in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser und Äther.

9,312 mg Subst. gaben 19,032 mg CO₂ und 6,324 mg H₂O

1,997 mg Subst. gaben 0,218 cm³ N₂ (18°, 715 mm)

C₂₁H₃₂N₄O₇ Ber. C 55,72 H 7,34 N 12,39%

Gef. „ 55,76 „ 7,60 „ 12,14%

N-Acetyl-10-cyclopentenyl-(Δ_2)-decylamin-(1).

Die filtrierte benzolische Lösung des aus 4 g Hydnocarpussäure dargestellten Isocyanats wurde mit 20 cm³ Eisessig verkocht und in der weiter oben geschilderten Art aufgearbeitet. Ausbeute 45% der Theorie.

Das aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisierte Produkt ist rein weiss und von fettigem Glanz; es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und schmilzt von etwa 53—57°.

8,630 mg Subst. gaben 24,266 mg CO₂

4,577 mg Subst. gaben 0,218 cm³ N₂ (18°, 717 mm)

C₁₇H₃₁ON Ber. C 76,90 N 5,29%

Gef. „ 76,71 „ 5,14%

Als in Alkohol schwerer lösliche Verbindung erhielten wir auch hier einen Körper vom unscharfen Smp. 80—90⁰¹).

Wir haben die Acetylverbindung übrigens auch aus dem salzsauren Amin dadurch dargestellt, dass wir das Salz mit Alkali zersetzten, die freie Base in Äther aufnahmen und mit Essigsäureanhydrid acetylierten. Der Abdampfückstand erstarrte auf Wasserzusatz fast augenblicklich zu der rein weissen Acetylverbindung. Smp. 54—56°. Nach einmaligem Umfällen aus Alkohol mit Wasser schmolz sie scharf bei 57,5°. Die Reindarstellung der acetylierten Amine ist also auf diesem Wege offenbar einfacher als aus den Isocyanaten.

¹⁾ Vgl. S. 63.

Abbau der Dihydro-chaulmoograsäure.

Hydrierung: Adams¹⁾ konnte die Chaulmoograsäure mit Platinoxyd und Wasserstoff unter einem Druck von 2—3 Atmosphären innert einer Minute hydrieren. Wir benötigten hierzu, bei gewöhnlichem Druck arbeitend, 2—4 Stunden, bei der über ein Jahr lang gelagerten Säure²⁾ sogar zwei Tage. Während bei der reinen Säure die Ausbeute nahezu quantitativ ist, liessen sich aus der gelagerten Säure nur noch 48% reine Dihydro-säure isolieren. Schmelzpunkt der Dihydro-chaulmoograsäure 71°.

Dihydro-homohydnocarpylamin-chlorhydrat.

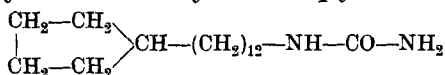
Die Darstellung des Säurechlorids und der Abbau verliefen völlig normal. Das Rohprodukt schmolz ohne Verfärbung von 83 bis 115°, wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und liess sich so in einen schwerer löslichen Körper vom Smp. 80—92° und in das von etwa 100° an sinternde, bei 168—170° schwerflüssig und bei 195° leichtflüssig schmelzende salzsaure Salz trennen. Wird der Schmelzpunkt mit derselben Probe noch einmal bestimmt, so liegt er nunmehr bei 122° (vollständig klarer Fluss der Schmelze). Das Salz ist in heissem Alkohol und in heissem Wasser löslich; es krystallisiert in mikroskopischen, stark glänzenden Stäbchen.

8,435 mg Subst. gaben 21,858 mg CO₂
 5,725 mg Subst. gaben 0,261 cm³ N₂ (22°, 720 mm)
 0,1833 g Subst. gaben nach *Carius* 0,0937 g AgCl
 C₁₇H₃₆HCl Ber. C 70,39 N 4,83 Cl 12,24%
 Gef. „ 70,66 „ 4,89 „ 12,64%

Chloroplatinat: Aus dem in heissem, wässrigem Alkohol gelösten salzsauren Salz mit 10-proz. Hexachloroplatinisäure-Lösung. Reinigung durch Auskochen mit Wasser und Waschen mit warmem wässrigem Alkohol. Die Platinchlorid-Verbindung ist hellgelb gefärbt; sie löst sich nicht in Wasser, schwer in siedendem Alkohol.

3,784 mg Subst. gaben 0,811 mg Pt
 C₃₄H₇₂N₂Cl₆Pt Ber. Pt 21,29 Gef. Pt 21,43%

Dihydro-homohydnocarpyl-harnstoff



Aus dem salzsauren Salz in Alkohol und der berechneten Menge Kaliumisocyanat in konz. wässriger Lösung. Der Harnstoff schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nach vorherigem Sintern von 105° an bei 109°; er bildet mikroskopisch kleine kugelige Krystalle, löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Wasser.

4,803 mg Subst. gaben 0,407 cm³ N₂ (21°, 723 mm)
 C₁₆H₃₀ON₂ Ber. N 9,46 Gef. N 9,17%

Pikrat: Wir haben das aus dem Chlorhydrat durch verdünntes Alkali freigemachte Amin in Äther aufgenommen, das Pikrat durch Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung ausgefällt und auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen. Durch mehrfaches Umfällen

¹⁾ *R. Adams*, *Am. Soc.* **47**, 2734 (1925).

²⁾ Siehe S. 65.

aus der heissen alkoholischen Lösung mit Wasser erhielten wir grünlich-gelbe, lange Nadeln oder charakteristisch Ponton-ähnlich geformte Plättchen vom Smp. 110° (Sintern von 108° an).

3,565 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N₂ (18°, 723 mm)

C₂₃H₃₈O₇N₄ Ber. N 11,62 Gef. N 11,64%

Dihydro-homohydnocarpylamin.

Der Abbau verlief völlig normal. Bei der Destillation desamins konnten wir natürlich auf die Verwendung von Stickstoff verzichten; dagegen mussten wir das Amin sorgfältig vor dem Zutritt von Feuchtigkeit oder Kohlendioxyd schützen. Die erste Destillation war anfangs wieder von starkem Schäumen begleitet; ein kleiner, gelblich gefärbter Vorlauf wurde abgetrennt und hierauf die Hauptmenge als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 187° (12 mm) aufgefangen. Beim Abkühlen krystallisierte das Amin in langen rosettenartig geordneten Nadeln vom Smp. 13,5—15°.

N-Acetyl-dihydro-homohydnocarpylamin.

Die Ausbeute war wiederum nur 43% der Theorie. Die Verwendung Anhydrid-haltigen Eisessigs verbesserte das Resultat nicht. Etwa 10% der eingewogenen Säure wurden zurückgewonnen. Die Acetylverbindung erhielten wir als farbloses, feinkörniges Pulver vom Smp. 73° (Sintern von 69° an). Sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

6,832 mg Subst. gaben 0,287 cm³ N₂ (20°, 719 mm)

C₁₉H₂₇ON Ber. N 4,74 Gef. N 4,54%

Als in kaltem Alkohol schwer löslichen Anteil fanden wir auch hier den bei 80—92° schmelzenden Körper¹⁾.

Abbau der Dihydro-hydnocarpussäure.

Hydrierung: Nach Adams²⁾, aber bei gewöhnlichem Druck. 20 g Hydnocarpussäure hatten nach 4 Stunden die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Wir erhielten die Dihydro-hydnocarpussäure aus 70-proz. Alkohol in schönen perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. 63,5°.

Die folgenden Abbau-Versuche wurden jenen an der ungesättigten Säure völlig analog durchgeführt:

10-Cyclopentyl-decylamin-(1)-chlorhydrat.

Das aus 3 g Dihydro-hydnocarpussäure und 2,1 g Phosphor-trichlorid gewonnene Säurechlorid war vollständig klar und farblos. Der Abbau lieferte uns das salzsaure Amin in farblosen Krystallen, welche von ca. 120° an sintern und bei 162° leichtflüssig schmelzen.

¹⁾ Vgl. S. 72.

²⁾ R. Adams, Am. Soc. 47, 2734 (1925).

Sie lösen sich in heissem Wasser und heissem Alkohol und werden am besten aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure, umkrystallisiert. Neben dem Chlorhydrat erhielten wir auch hier eine Substanz vom Smp. 85—88°, welche in mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisiert.

Die Ausbeute betrug 76% der Theorie (2,3 g); zurückgewonnen 0,5 g Dihydro-hydnocarpussäure.

2,794 mg Subst. gaben 0,143 cm³ N₂ (19°, 723 mm)
 0,2034 g Subst. gaben nach *Carius* 0,1094 g AgCl
 C₁₃H₃₂NCl Ber. N 5,35 Cl 13,55%
 Gef. „ 5,56 „ 13,30%

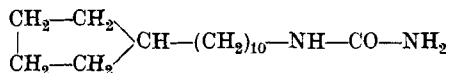
Das Chloroplatinat ist gelblich-weiss und amorph; es löst sich weder in Wasser noch in Alkohol.

4,702 mg Subst. gaben 1,060 mg Pt
 C₃₀H₆₄H₂Cl₆Pt Ber. Pt 22,69 Gef. Pt 22,54%

Pikrat: Freisetzen der Base durch starkes Alkali, Ausschütteln mit Äther, Eindunsten der mit Pikrinsäure versetzten Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in warmem Alkohol und Ausfällen des Pikrates mit Wasser. Das mit Wasser gründlich ausgewaschene Salz vom Smp. 105—122° wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol gereinigt und krystallisierte dann in schönen mikroskopischen Plättchen vom scharfen Smp. 124°. Eine Mischprobe mit reiner Pikrinsäure (Smp. 122°) sinterte bei 105° und schmolz bei 118°.

3,990 mg Subst. gaben 0,453 cm³ N₂ (24°, 721 mm)
 C₂₁H₃₄O₇N₄ Ber. N 12,33 Gef. N 12,26%

N-[10-Cyclopentyl-decyl-(1)]-harnstoff.



Aus dem salzsauren Amin mit der berechneten Menge Kaliumisocyanat. Er wurde dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: Rein weisse, glänzende Stäbchen vom scharfen Smp. 122,5°; löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3,801 mg Subst. gaben 0,375 cm³ N₂ (18°, 722 mm)
 C₁₆H₃₂ON₂ Ber. N 10,44 Gef. N 10,77%

10-Cyclopentyl-decylamin-(1).

Das freie Amin wurde aus 6 g Dihydro-hydnocarpussäure dargestellt. Die Destillation ging ganz ohne Schäumen vor sich und lieferte eine bei 187°/16 mm siedende, farblose Flüssigkeit. Beim Abkühlen erhielten wir lange, nadelförmige Krystalle vom Smp. 2—3,5°.

N-Acetyl-10-cyclopentyl-decylamin-(1).

Das aus 3 g Dihydro-hydnocarpussäure erhaltene Isocyanat wurde in benzolischer Lösung mit Essigsäure-anhydrid und Eisessig verkocht. Ausbeute 43% der Theorie (1,3 g); zurückgewonnen 0,7 g Dihydro-hydnocarpussäure. Umkrystallisiert aus Alkohol unter Wasserzusatz. Fettglänzende Krystallmasse vom Smp. 64° (Sintern von 60° an), löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

5,476 mg Subst. gaben 0,254 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

C₁₇H₃₃ON Ber. N 5,24 Gef. N 5,06%

Als Nebenprodukt erhielten wir auch hier den von 83—87° schmelzenden Körper¹⁾; er ist schwerer löslich als das acetylierte Amin und kann daher leicht von ihm getrennt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

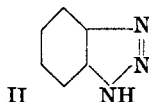
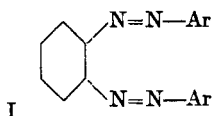
Über ortho-Disazo-farbstoffe

(8. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte²⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Courtin.

(11. XII. 31.)

Unter o-Disazo-verbindungen verstehen wir Substanzen vom Typus der Formel I, die an einem Benzol- oder Naphtalinkern zwei Azogruppen in o-Stellung zueinander enthalten. Zur Bildung eines eigentlichen Farbstoffs sind dann noch ein oder mehrere Auxochrome erforderlich.



In der Literatur findet man bisweilen die Meinung vertreten, dass derartige Farbstoffe nicht existieren; wir haben es daher unternommen, das darüber auffindbare Material, welches einige Unklarheiten zu enthalten scheint, zu sammeln, nachzuprüfen und weiter auszubauen.

Da der nächstliegende Weg der Diazotierung eines o-Diamins, z. B. des o-Phenylendiamins, unter Ringschluss zum Benzo-triazol (II) führt, kommen in der Hauptsache nur folgende Methoden als möglich in Betracht:

¹⁾ Vgl. S. 74.

²⁾ 7. Mitteilung Helv. 14, 779 (1931).

N-Acetyl-10-cyclopentyl-decylamin-(1).

Das aus 3 g Dihydro-hydnocarpussäure erhaltene Isocyanat wurde in benzolischer Lösung mit Essigsäure-anhydrid und Eisessig verkocht. Ausbeute 43% der Theorie (1,3 g); zurückgewonnen 0,7 g Dihydro-hydnocarpussäure. Umkrystallisiert aus Alkohol unter Wasserzusatz. Fettglänzende Krystallmasse vom Smp. 64° (Sintern von 60° an), löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

5,476 mg Subst. gaben 0,254 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

C₁₇H₃₃ON Ber. N 5,24 Gef. N 5,06%

Als Nebenprodukt erhielten wir auch hier den von 83—87° schmelzenden Körper¹⁾; er ist schwerer löslich als das acetylierte Amin und kann daher leicht von ihm getrennt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

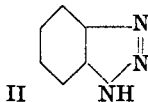
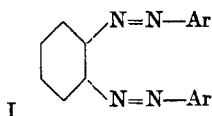
Über ortho-Disazo-farbstoffe

(8. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte²⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Courtin.

(11. XII. 31.)

Unter o-Disazo-verbindungen verstehen wir Substanzen vom Typus der Formel I, die an einem Benzol- oder Naphtalinkern zwei Azogruppen in o-Stellung zueinander enthalten. Zur Bildung eines eigentlichen Farbstoffs sind dann noch ein oder mehrere Auxochrome erforderlich.



In der Literatur findet man bisweilen die Meinung vertreten, dass derartige Farbstoffe nicht existieren; wir haben es daher unternommen, das darüber auffindbare Material, welches einige Unklarheiten zu enthalten scheint, zu sammeln, nachzuprüfen und weiter auszubauen.

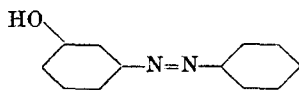
Da der nächstliegende Weg der Diazotierung eines o-Diamins, z. B. des o-Phenylendiamins, unter Ringschluss zum Benzo-triazol (II) führt, kommen in der Hauptsache nur folgende Methoden als möglich in Betracht:

¹⁾ Vgl. S. 74.

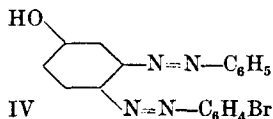
²⁾ 7. Mitteilung Helv. 14, 779 (1931).

1. Man geht von einem o-Amino-azofarbstoff aus, diazotiert die freie Aminogruppe und kuppelt mit einem Phenol oder Amin. Dieser Weg gilt in den meisten Fällen als ungangbar, da eine Aminogruppe in o-Stellung zur Azogruppe erfahrungsgemäss wenig reaktionsfähig ist¹⁾ und schon wenig Neigung zur Salzbildung zeigt; doch haben bereits *E. Nölting* und *O. N. Witt*²⁾ sowie *Th. Zincke* und *T. A. Lawson*³⁾ unter sorgfältig gewählten Bedingungen positive Resultate auf diesem Gebiet erzielt, obwohl die letzteren Autoren die endgültige Formulierung noch offen liessen und u. a. ringförmige Formeln heranzogen.

2. Einen interessanten Weg wählten *P. Jacobson* und *F. Höningsberger*⁴⁾. Nachdem sie das lang gesuchte m-Oxy-azobenzol (III) dargestellt hatten, liessen sie diazotiertes p-Brom-anilin⁵⁾ darauf einwirken und erhielten durch normale Kupplung in p-Stellung zum Hydroxyl den gelben o-Diazo-farbstoff IV. Die Stellung der stickstoffhaltigen Gruppen ist durch die reduktive Aufspaltung zu 3,4-Diamino-phenol gesichert.



III



IV

Nach dem angegebenen ziemlich umständlichen Verfahren sind grössere Mengen m-Oxy-azobenzol nur mühsam zugänglich; auch war die Ausbeute an Disazokörpern bei gut gelungenen Versuchen nur etwa 20%, manchmal auch erheblich ungünstiger.

Eine Sulfosäure des m-Oxy-azobenzols (zinnberrote Krystalle) ist später von *H. Bucherer* und *E. Hoffmann*⁶⁾ auf wesentlich einfacherem Wege erhalten worden; die Autoren geben an, dass durch nochmalige Einwirkung einer Diazoverbindung ein braun-gelber Farbstoff entsteht, doch wurde er nicht näher beschrieben.

3. Die Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode von *H. Bucherer*.

4. Die Umsetzung einer o-Amino-azoverbindung mit Nitrosobenzol, für die wir ein erstes Beispiel bringen.

I. Versuche mit der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode und der Nitrosobenzol-Methode.

Da die Bisulfit-Methode über die o-Hydraso-azoverbindungen als Zwischenprodukte führt, sind zunächst zwei frühere Arbeiten anzuführen.

¹⁾ Eine interessante Diskussion dieser Frage und eine Kritik technischer Beispiele findet sich bei *H. E. Fierz*, *Künstliche organische Farbstoffe*, S. 106 und 107. Die betreffenden Beispiele sind in der VII. Auflage von *Schultz'* Farbstoff-Tabellen nicht mehr enthalten.

²⁾ B. 17, 80 (1884).

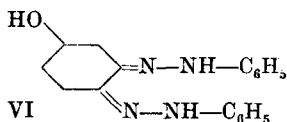
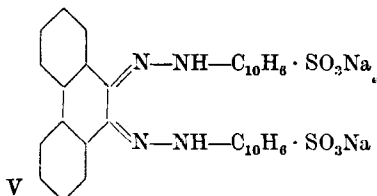
³⁾ B. 19, 1452 (1886); 20, 1176; 2897 (1887); 21, 540 (1888).

⁴⁾ B. 36, 4115 (1903).

⁵⁾ Das Kupplungsprodukt mit Diazobenzol war nicht krystallisiert zu erhalten und verzehrte leicht.

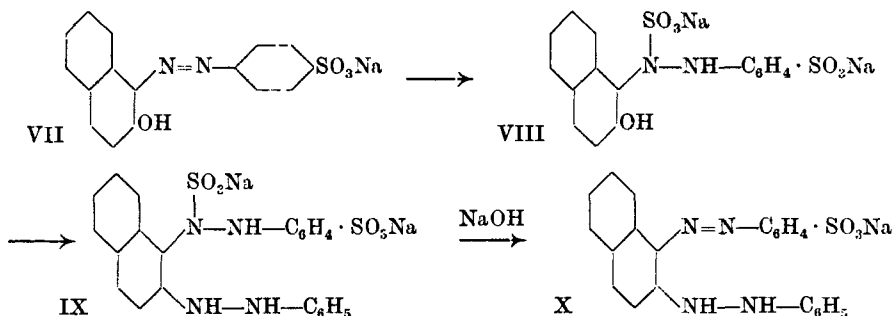
⁶⁾ J. pr. [2] 121, 113 (1929).

Das Phenanthrenrot von *G. Schultz*¹⁾ (1886) hat die Formel V erhalten, könnte aber auch als o-Hydrazo-azoverbindung aufgefasst werden, was später geprüft werden soll. Ein gleiches gilt für das Produkt, welches *Orndorf* und *Thebaud* aus dem Diacetyl-derivat des Benzol-azo-resorcins durch Einwirkung von Phenylhydrazin und folgende Verseifung erhalten haben, und das sie ebenfalls als o-Chinon-osazon (VI) formulieren²⁾.



In der Absicht, zunächst einmal bekannte und leicht zugängliche Präparate auf ihre färberischen Eigenschaften zu prüfen, haben wir die ausgezeichnete Methode von *H. Bucherer*³⁾ und seinen Mitarbeitern benutzt, die experimentell glatt verläuft und die Präparate in reichlicher Menge darzustellen erlaubt. Sie besteht allgemein darin, dass man von einem o-Oxy-azofarbstoff ausgeht und an Stelle der Oxygruppe das zweite Stickstoffpaar mit Hilfe von Phenylhydrazin einführt.

H. Bucherer ging beispielsweise⁴⁾ vom Orange II aus (Formel VII) und liess Natriumbisulfit und Phenylhydrazin darauf einwirken. Dabei addiert sich zunächst Bisulfit an die Azogruppe (VIII, gelb⁵⁾); dann wird die Hydroxylgruppe über einen intermediären Schwefligsäure-ester hinweg durch den Phenylhydrazinrest ersetzt, und es entsteht das gelbe Produkt IX. Durch Einwirkung von Alkali wird Bisulfit abgespalten und der rote o-Hydrazo-azofarbstoff X erhalten.



1) *Schultz'* Farbstoff-Tabellen, 7. Aufl. No. 750.

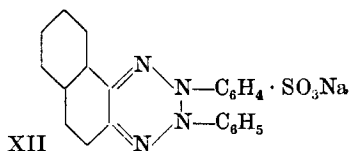
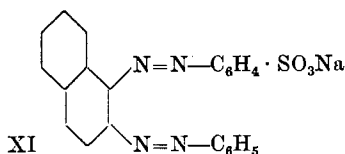
2) *Am. Ch. J.* **26**, 164 (1901); vgl. auch *B.* **36**, 4117, 4118 (1903).

3) Vgl. besonders *H. Bucherer* und *W. Zimmermann*, *J. pr.* [2] **103**, 277 (1921) sowie *H. Bucherer* und *F. Stickel*, *J. pr.* [2] **110**, 309 (1925).

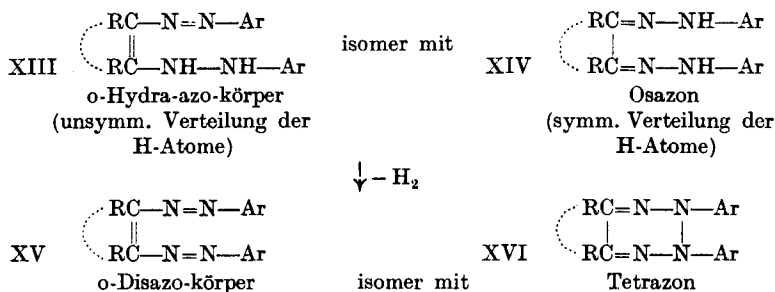
4) *J. pr.* [2] **110**, 312 bis 330, 335 bis 342 (1925).

5) Wir benutzen für die Additionsprodukte die Formeln von *Bucherer*. *Woroshtzow* gibt eine andere Formulierung solcher Verbindungen; *B.* **62**, 57, 68 (1929); **63**, 77 (1930). Vgl. ferner *A. T. King*, *Soc.* **1927**, 2639; **1929**, 601 sowie *W. Fuchs* und Mitarbeiter, *B.* **53**, 886 (1920); **59**, 2454, 2458 (1926). Diese Konstitutionsfragen sollen hier nicht diskutiert werden.

Durch Oxydation mit Nitrit und wenig Säure oder besser durch Einblasen von Luft in die heisse alkalische Lösung geht die rote Hydrazo-azoverbindung (X) in einen gelbbraunen Körper über, dem die Formel eines o-Disazo-farbstoffs (XI) oder die eines Tetrazons (XII) zukommt¹⁾.



Zur besseren Übersicht sei folgende Parallele aufgestellt: o-Hydrazo-azokörper sind hinsichtlich der charakteristischen Gruppe isomer mit den Osazonen. Die nächsthöhere Oxydations- oder Dehydrierungsstufe, entstanden aus den vorigen durch Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen, sind die o-Disazokörper, isomer mit den Tetrazonen. (Die punktierte Linie deutet an, dass an Stelle der Radikale R auch ein Ring stehen kann).



Diese Isomerie ist aber vorläufig nur eine theoretische, weil unseres Wissens noch kein experimentelles Beispiel von zwei sicher in diesem Sinn isomeren Körpern (oder Anzeichen einer Tautomerie) vorliegt. Es ist also zunächst die Frage aufzuwerfen, welche dieser Formeln den Körpern zukommen, wobei vorausgeschickt sei, dass auch das scheinbar einfachere Problem der Konstitution von o-Oxy- und Amino-azofarbstoffen bis in die neueste Zeit diskutiert worden ist.

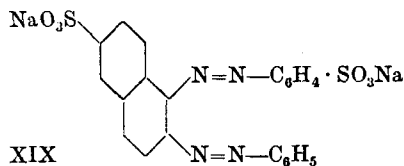
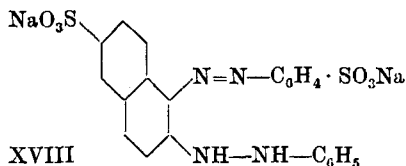
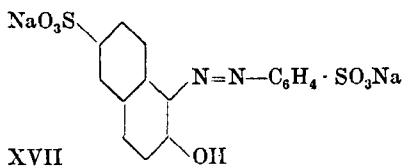
Um die Eigenschaften kennen zu lernen, wiederholten wir zunächst die Darstellung der beiden Farbstoffe X und XI (bzw. XII). Die Hydrazo-azoverbindung X ist in Substanz kräftig rot; ihre 1,5-proz. wässrige Lösung ist orange und färbt Baumwolle nicht, Wolle dagegen im sauren Bad orange. Der Disazo-farbstoff XI ist als umkrystallisiertes Pulver nur stumpf hellbraun oder beige,

¹⁾ Genauer „Oso-tetrazon“; der Name hängt mit der Beziehung zu den Osazonen zusammen. Will man die Körper in moderner Weise (*Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie II, 3, S. 1530) Tetrazine oder Oso-tetrazine nennen, so muss man sie korrekter als Dihydro-tetrazine oder Tetrazin-dihydride bezeichnen. Wir bevorzugen, wie *Bucherer*, der Kürze halber den Namen Tetrazone.

ähnlich wie Zimtpulver. Die 2-proz. Lösung (in 50-proz. Alkohol) ist braunorange, also immerhin viel tiefer als eine 2-proz. (alkoholische) Lösung von Azobenzol, die nur orangegelb ist. Verdünntere Lösungen von XI, wie man sie zum Färben benutzt, sind so farbschwach, dass sie kaum den Eindruck einer Farbstofflösung machen, doch ist zu bedenken, dass die Substanz kein Auxochrom enthält. Baumwolle wird nicht angefärbt; bei einem Färberversuch auf Wolle mit 2 bis 5% Schwefelsäure ging die Substanz völlig auf die Faser, wie das bei jeder Substanz mit einer Sulfo-Gruppe zu erwarten ist; die Wolle sah ganz schwach bräunlich-orange aus.

Auch *H. Bucherer*¹⁾ hat die geringe Intensität des Disazofarbstoffs schon hervorgehoben; sie ist, wie er sagt, „leicht erklärlich, da derselbe nur chromophore Gruppen in Form seiner Azogruppen enthält, während ihm die auxochrome Gruppe fehlt, die bei dem roten Farbstoff (X) als Hydrazinogruppe vorhanden ist. Die Abschwächung des Farbtons beim Übergang von Rot (X) in Braun (XI) ist sehr erheblich und tritt beim Ansäuern mit Mineralsäuren besonders hervor, wodurch man ein nahezu farbloses Produkt erhält.“

Da die beiden Verbindungen ziemlich schwer löslich sind, stellte *Dr. E. Merz* zunächst ein analoges Paar, das eine Sulfo-Gruppe mehr enthielt, neu dar. Ausgehend von dem Farbstoff Sulfanilsäure \rightarrow *Schäffer-Säure* (XVII) erhielt er über die entsprechenden Zwischenprodukte (analog VIII und IX) die Verbindungen XVIII und XIX, die leichter löslich sind. Sie verhielten sich ähnlich wie die vorigen.



Die Hydrazo-azoverbindung (XVIII) war kristallisiert rot, als 1,5-proz. Lösung hell weinrot; sie war von den sechs Farbstoffen dieser Reihe, die wir darstellten, die tiefstfarbige, zeigte auch einen grossen Unterschied gegenüber dem Disazo-farbstoff. Die Disazoverbindung (XIX) war kristallisiert rosastichig hellbraun, in 1,5-proz. Lösung trüb- gelb.

¹⁾ J. pr. [2] 110, 320 (1925).

Für die schwache Farbe der Disazokörper können drei Gründe als möglich herangezogen werden: 1. die mögliche Tetrazonstruktur, 2. die o-Stellung der Azogruppen, 3. der Mangel an Auxochrom.

1. Strukturfragen.

Die ganze Frage der Konstitution dieser Hydrazo-azo- und Disazo-körper ist eng verknüpft mit der Frage nach der Konstitution der aliphatischen Osazone und der Oso-tetrazine.

Bei Hydrazo-azoverbindungen (XIII) müssen wir die isomeren Osazone (XIV) heranziehen. Bei letzteren hat man vielfach Mutarotation beobachtet, die auf ein Gleichgewicht zwischen der üblichen Osazonform und der Azoforn zurückgeführt wurde¹⁾, die aber auch auf Stereoisomerie zweier Cyclo-Formen beruhen kann. Auch bei einfachen Hydrazonen der Zuckerreihe hat man eine Isomerie oder Tautomerie mit dem Hydrazo-derivat der ringförmigen Verbindung in Betracht gezogen²⁾. Für die tiefroten Hydrazo-azofarbstoffe scheint uns die Konstitution im Sinne dieses Namens ziemlich sicher. Hierfür spricht die Farbe und noch mehr die einfache Addition von Bisulfit in absplaltbarer Form, während andererseits o-Chinonderivate hierdurch zu Brenzcatechinen reduziert werden sollten.

Wichtiger ist für uns die Struktur der Verbindungen, welche aus den Osazonen unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entstehen und die von ihrem Entdecker *H. v. Pechmann*³⁾ als Oso-tetrazine ringförmig formuliert wurden. Hier lautet die Frage: Tetrazone (XVI) oder Disazo-körper (XV)?

Die auffällige Tatsache, dass die am Stickstoff phenylierten „Oso-tetrazine“ tief-farbig (dunkelrot bis violettschwarz), die am Stickstoff benzoilyerten dagegen farblos bzw. weiss sind, führte *R. Stollé*⁴⁾ zu dem Schluss, dass die farbigen Disazo-körper, die farblosen dagegen Tetrazone⁵⁾ sind. *D. Vorländer* hält dem entgegen, dass sich die Farbdifferenz auch durch den Unterschied zwischen Phenyl und Benzoyl begründen liesse. Uns erscheint immerhin der Standpunkt von *Stollé* recht plausibel, denn obwohl Benzoylierung die Farbe aufhellen kann, halten wir sie nicht für ausreichend, um in diesem Falle die völlige Farblosigkeit zu erklären. Jedenfalls wäre die bekannte Ringverengerung zum Oso-triazol (Pseudo-azimid) und das sonstige Verhalten auch mit der Azo-struktur vereinbar.

Die N-phenylierten (farbigen) Körper gehen nach *v. Pechmann* durch Reduktionsmittel, am besten Phenylhydrazin, wieder in Osazone über. Bemerkenswert ist, dass *Stollé* das „Tetrazin“ aus Diacetyl, welches er mithin wohl richtig als Azokörper XX formuliert, mit Schwefelwasserstoff in kochender alkoholischer Lösung zum Osazon

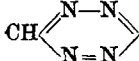
¹⁾ *E. Zerner* und *R. Waltuch*, *M.* **35**, 1036 (1914). Die gesamte Lit. findet sich bei *H. Pringsheim*, *Zuckerchemie* (Leipzig 1925) S. 59.

²⁾ Lit. in *Meyer-Jacobson*, *Lehrbuch der organischen Chemie I*, 2, S. 933; *H. Pringsheim*, *Zuckerchemie* S. 55.

³⁾ *B.* **21**, 2753 (1888); weitere Lit. vgl. in *Meyer-Jacobson's* *Lehrbuch der organischen Chemie II*, 3, S. 1530.

⁴⁾ *B.* **59**, 1742 (1926).

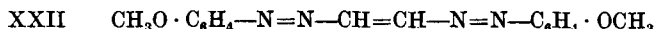
⁵⁾ Hier sei auch darauf hingewiesen, dass die symm. 1, 2, 4, 5-Tetrazine, z. B.

 intensiv rot sind, was bei ihrer Azo-struktur auch nahe liegt.

hydrieren konnte, während das farblose Dibenzoyl-derivat entsprechend seiner echten Tetrazin-struktur (XXI) unter gleichen Bedingungen nicht reduziert wurde¹⁾.

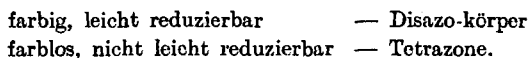


Auf ganz anderem Wege hat *D. Vorländer*²⁾ die Frage bearbeitet. Auf Grund der Tatsache, dass nur langgestreckte (lineare, also offene) Molekeln krystalline Schmelzen geben können, hat er eine Reihe von Beispielen mit p-methoxylierten Benzolkernen untersucht und kommt auf Grund ihrer krystallin-flüssigen Schmelzen zu dem Ergebnis, dass Azoderivate des Äthylens, z. B. XXII, vorliegen.



Seine Auffassung stimmt also mit der von *Stollé* überein, doch sind die untersuchten Substanzen, soweit sie in diesen Zusammenhang gehören, alle tieffarbig, und es wäre der ergänzende Nachweis willkommen, dass die farblosen (d. h. die Tetrazone) keine krystallinen Schmelzen geben. Für Farbstoffe der aromatischen Reihe dürfte diese Untersuchungsmethode, abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten, nicht in Betracht kommen, weil aromatische o-Verbindungen mit Rücksicht auf den Winkel der Seitenketten³⁾ sowieso keine krystallinen Schmelzen geben können.

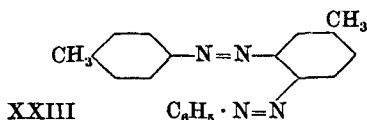
Nach dem gegenwärtigen Stande hätten wir also als Kriterium nur die Farbe und die Reduzierbarkeit in folgendem Sinn:



Allerdings ist diese Differenzierung bisher nur an einem Paar und mit einem Reduktionsmittel (Schwefelwasserstoff) kurz angegeben.

Nun sind die nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode erhaltenen Verbindungen keineswegs farblos; auch sind sie, wie schon *Bucherer* angibt, durch alkalische Glucose zu Hydrazo-azokörpern reduzierbar, was für die Disazo-struktur spricht; denn eine Spaltung der N-N-Bindung in einem Tetrazon wäre unter so milden Bedingungen recht auffällig. Es ist also zunächst weiteres Material erforderlich.

Wir haben nun eine o-Disazo-verbindung auf einem ganz unabhängigen Wege dargestellt. Das später noch zu besprechende o-Aminoazo-p-toluol (XXVI) liess sich mit Nitrosobenzol in Eisessig kondensieren und ergab die ebenfalls auxochromlose o-Disazoverbindung XXIII, welche in intensiv bordeauxroten Blättchen krystallisiert.



¹⁾ Genauere exp. Angaben sowie die angekündigten weiteren Versuche sind bis jetzt nicht publiziert worden.

²⁾ *D. Vorländer, W. Zeh und H. Enderlein, B. 60, 849 (1927); vgl. auch weiter B. 62, 2831 (1929).*

³⁾ *D. Vorländer, B. 62, 2831 (1929).*

Der Unterschied gegenüber dem matten Hellbraun der bisherigen Disazo-farbstoffe war zunächst frappant, zumal die neue Verbindung nur Benzolkerne und keinen Naphtalinring enthält. Auch pulverisiert war die Verbindung noch lebhaft braunrot. Die 2-proz. rote alkoholische Lösung war aber derjenigen des Farbstoffs XI auffallend ähnlich. (Ein Versuch, den leicht zugänglichen o-Aminoazofarbstoff aus Diazo-anilin und β -Naphtylamin (XXIV) mit Nitrosobenzol umzusetzen, gab nur Harz und unverändertes Ausgangsmaterial.)

2. Einfluss der o-Stellung.

Das Material zu der Frage, ob zwei Auxochrome in o-Stellung einander stören bzw. die Farbe beeinträchtigen, ist nicht besonders umfangreich, da an einfacheren Beispielen fast nur Nitroverbindungen untersucht sind. Auch kommt viel auf die Reinigung an; denn nach *A. Hantzsch*¹⁾ sind Nitrobenzol, die drei Dinitro- und Trinitrobenzole sowie die nitrierten Naphtaline in ganz reinem Zustand farblos. Wir können dies für 1, 4, 5, 8-Tetranitro-naphtalin bestätigen, das allerdings in die peri-Reihe gehört. Aus der Azoreihe kennen wir als sicheres Beispiel nur eine Wiederholung des Chromophors in p-Stellung: das verdoppelte Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$ ist orangegelb und ähnelt dem Azobenzol.

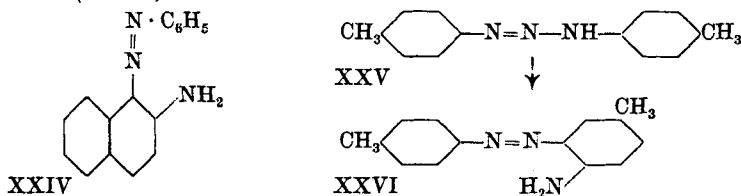
3. Einfluss des Auxochroms.

Die Darstellung auxochromhaltiger Farbstoffe erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden, die in den folgenden beiden Teilen der Arbeit beschrieben sind. Die Produkte haben echten Farbstoffcharakter.

II. Auxochromhaltige o-Disazo-farbstoffe aus o-Aminoazo-farbstoffen.

Da die nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode erhältlichen o-Disazo-farbstoffe auf Grund ihrer geringen Farbigkeit noch zweifelhaft in ihrer Konstitution erschienen, war es zweckmässig, zum Vergleich eine ganz andere Methode heranzuziehen: die Diazotierung eines o-Amino-azofarbstoffs und Kupplung mit einer Naphtolkomponente.

Der am einfachsten zugängliche o-Amino-azofarbstoff ist das Produkt aus diazotiertem Anilin und β -Naphtylamin (XXIV), doch haben Diazotierungsversuche gerade hier noch keine positiven Resultate ergeben²⁾. Besser geeignet ist die o-Amino-azoverbindung aus p-Toluidin (XXVI), die durch Umlagerung von Diazoaminop-toluidin (XXV) erhalten wird.

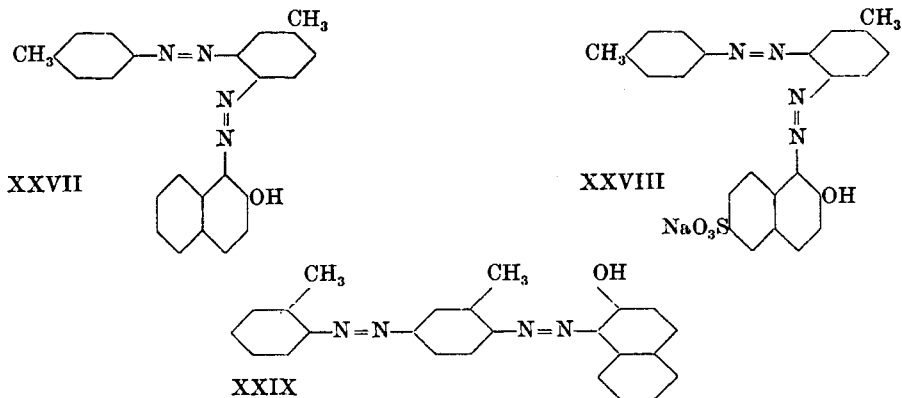


¹⁾ B. 39, 1096 (1906).

²⁾ Eigene Versuche; vgl. auch *H. E. Fierz-David*, Künstliche organische Farbstoffe, S. 106.

Die Literatur ist etwas unklar in der Benennung und gebraucht Ausdrücke wie Aminoazo-p-toluol und -o-toluol. Wir wählen etwas ausführlichere Bezeichnungen, um den o-Amino-azofarbstoff aus p-Toluol und den p-Amino-azofarbstoff aus o-Toluol deutlicher zu unterscheiden.

Th. Zincke und *A. Th. Lawson*¹⁾ haben gefunden, dass sich das o-Aminoazo-p-toluol (XXVI) in alkoholischer Lösung diazotieren und mit Naphtol kuppeln lässt. Wir wiederholten zunächst die Kupplung mit β -Naphtol und konnten die Angaben der Forscher bestätigen. Der o-Disazo-farbstoff (XXVII) ist dunkelrot und löst sich in Benzol oder Chloroform mit dunkelroter Farbe²⁾. Da er wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser keine färberische Prüfung erlaubt, gingen wir zu Farbstoffen mit Sulfogruppe über. Die Kupplung mit *Schäffer-Säure* (2-Naphtol-6-sulfosäure) gab den roten Farbstoff XXVIII, doch ist bei Kupplungen mit Sulfosäuren grössere Vorsicht, d. h. stärkere Kühlung nötig, da sonst leicht eine Zersetzung der Diazoverbindung eintritt. In fertiger Form ist der Farbstoff stabil. Er ist aber in Wasser äusserst schwer löslich und daher zum Färben ebenfalls ungeeignet; aus Pyridin-Wasser lässt er sich umkrystallisieren. Seine Lösung (in 30-proz. Pyridin) ist etwas tiefer rot als die des sulfofreien Farbstoffs XXVII (in Chloroform); sie entspricht etwa der des analogen (sulfofreien) p-Disazo-farbstoffs XXIX.



Versuche mit R-Salz wurden abgebrochen, nachdem andere Arbeiten³⁾ über die ähnlich gebaute Biebricher Scharlach-Gruppe gezeigt hatten, dass die Sulfonierung in der Diazokomponente, d. h. in den Benzolkernen einen weit günstigeren Einfluss auf die Löslichkeit hat. Wir stellten daher die schon von *E. Nötting* und *O. N. Witt*⁴⁾ kurz beschriebene Disulfosäure des o-Aminoazo-

¹⁾ B. 19, 1452 (1886); 20, 1176, 2897 (1887); 21, 540 (1888).

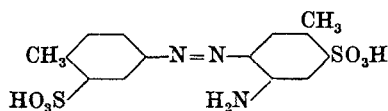
²⁾ Ähnlich einer gleichstarken (wässrigen) Lösung von Amidonaphtolrot G.

³⁾ *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. 14, 113 (1931).

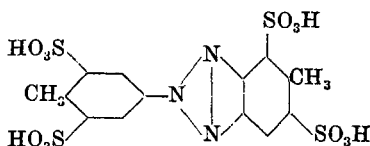
⁴⁾ B. 17, 80 (1884).

p-toluols (XXX) in grösserer Menge her; die Stellung der Sulfogruppen ist nicht bewiesen, aber sehr wahrscheinlich¹⁾.

Zum Vergleich mit späteren Farbstoffen stellten wir fest, dass sie mit Titantrichlorid (indirekt) normal titrierbar ist. Durch alkalisches Hydrosulfit geht sie in die Hydrazostufe über.



XXX

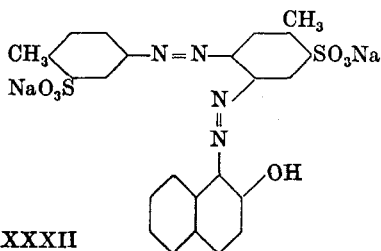


XXXI

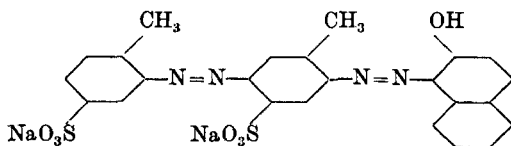
Zur Darstellung der Disulfosäure ist zu bemerken, dass die Temperatur bei der Sulfonierung mit Oleum nicht über 85° steigen darf, da sonst ein Ringschluss eintritt, der in der Literatur über o-Aminoazo-Verbindungen bereits Analogien hat²⁾. Die Aminogruppe reagiert mit der Azogruppe, und es entsteht die farblose Tetrasulfosäure eines 2-Tolyl-5-methyl-benzotriazols der Formel XXXI³⁾.

Die o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure erwies sich als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von wasserlöslichen o-Disazofarbstoffen. Ihre Diazotierung verlief nach einigen Vorversuchen in wasserhaltigem Alkohol normal, doch muss man bei der alkalischen Kupplung mit β -Naphthol — wahrscheinlich wegen der Gegenwart von Wasser — sorgfältig auf starke Kühlung achten. Der erhaltene o-Disazofarbstoff (XXXII) ist ein rotes Pulver, das in Wasser mit ziegelroter Farbe gut löslich ist. Er ist nicht substantiv, färbt aber Seide orange.

Der Farbstoff wurde als Musterbeispiel für wasserlösliche auxochromhaltige o-Disazofarbstoffe untersucht. Im Gegensatz zu den auxochromlosen Präparaten ist er ein „richtiger“ Farbstoff. Er ist aber weder so tief noch so farbkraftig wie der isomere para-Disazofarbstoff XXXIII aus o-Toluidin, den wir zum Vergleich darstellten. Letzterer gab auf Seide ein kräftiges, reines Rot.



XXXII



XXXIII

Ein Vergleich der Absorptionsspektren der o- und p-Verbindung zeigte so grosse Analogie, dass man mit Sicherheit auch für

¹⁾ Vgl. *M. T. Bogert* und *F. D. Snell*, *Color Trade* **14**, 109 (1924).

²⁾ *B.* **18**, 3134, 3142 (1885); *G.* **40**, II. 132 (1910); *B.* **45**, 2383 (1912).

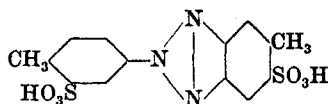
³⁾ Wir schreiben den Triazolring in der von *Meyer-Jacobson's* Lehrbuch bevorzugten bicyclischen Form, doch sollten im Hinblick auf die Anthracenformel die Bedenken gegen eine o-chinoide Schreibweise fallen gelassen werden.

die o-Verbindung die Struktur eines wahren Disazo-farbstoffs folgern kann. Ein Gleiches ergab sich für den bereits besprochenen Farbstoff XXVII durch Vergleich mit der p-Verbindung XXIX (vgl. die folgende Abhandlung).

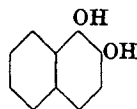
Der o-Disazo-farbstoff (XXXII) zeigt eine gewisse Zersetzlichkeit, die den analogen p-Verbindungen nicht zukommt. Diese Zersetzung tritt beim Kochen mit verdünnten Säuren ein; langes Kochen mit Wasser scheint ähnliche Veränderungen langsamer zu bewirken. Alkalien verstärken die Farbe, doch wird diese beim Neutralisieren wieder normal, so dass hier — wenigstens bei kurzem Aufkochen — keine wesentliche Zersetzung bemerkt wurde.

Zwecks Orientierung über die Eigenschaften haben wir bis jetzt zwei Punkte näher untersucht: die Zersetzung durch Säure und die Reduktion.

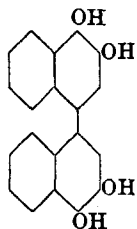
Die Einwirkung von Säure wurde so vorgenommen, dass der Farbstoff XXXII 10 Minuten mit 2-proz. Salzsäure gekocht wurde; hierbei wird die Molekel vorzugsweise an der Azogruppe zwischen dem zweiten Benzolkern und dem Naphtolkern aufgesprengt, und der o-ständige Stickstoff schliesst mit der Azogruppe zwischen den beiden Benzolkernen einen Triazolring. Man erhält eine Disulfosäure des 2-Tolyl-5-methyl-benzotriazols (XXXIV). Der an seiner 1-Stellung abgesprengte β -Naphtolkern erscheint in stickstofffreier Form. Vielleicht entsteht intermediär das 1,2-Dioxy-naphtalin (XXXV), das bekanntlich recht labil¹⁾ ist und durch Oxydation in Tetraoxy-dinaphtyl (XXXVI) übergeht, das wir als Tetra-acetylderivat (XXXVII) isolierten.



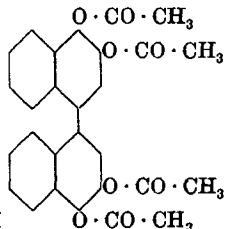
XXXIV



XXXV



XXXVI



XXXVII

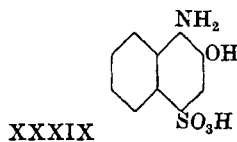
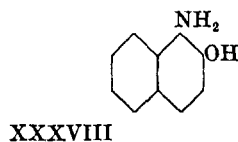
Endlich fanden wir in kleiner Menge noch ein weiteres Spaltprodukt, von dem wir nur sagen können, dass sein Skelett aus dem zweiten Benzolkern und dem Naphtalinkern besteht.

Versuche zur Reduktion des o-Disazo-farbstoffs (XXXII) wurden unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen. Schwefel-

¹⁾ F. Straus, O. Bernouilly und P. Mautner, A. 444, 170 (1925).

wasserstoff oder Phenylhydrazin in wässrig-alkoholischer Lösung gaben harzige Substanzen. In alkalischer Lösung wirken Glucose oder Hydrosulfit reduzierend. Die Einwirkung des letzteren Reagens zeigte deutlich, dass zuerst die Azogruppe zwischen dem zweiten Benzolkern und dem Naphtolkern gesprengt wird. Die beiden Benzolkerne bleiben — bei nicht zu starker Einwirkung — zusammen und geben o-Amino-hydraso-toluol-disulfosäure.

Die Naphtolkomponente wird teilweise als 1-Amino-2-naphtol (XXXVIII) erhalten, teilweise tritt sie aber in sulfonierter Form als 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (*Böniger-Säure*, XXXIX) auf. Offenbar lagert sich primär Hydrosulfit oder Sulfit an die dem Naphtolkern benachbarte Azogruppe an und wandert dann als Sulfogruppe vom Stickstoff in den Kern, wie das auch bei der technischen Darstellung der *Böniger-Säure* aus 1-Nitroso-2-naphtol der Fall ist. Die Bildung der *Böniger-Säure* wurde durch Überführung in 1,2-Naphtochinon-sulfosäure und Anilido-naphtochinon bestätigt¹⁾.



Die quantitative Reduktion des o-Disazo-farbstoffs (XXXII) mit Titantrichlorid (Titration) machte anfangs Schwierigkeiten. Nachdem aber bei der üblichen sauren Titration die beschriebene Säure-Zersetzung des Farbstoffs als Fehlerquelle erkannt war (Triazolbildung), wurde in schwach weinsaurer Lösung, d. h. unter Zusatz von reichlich Seignettesalz titriert, worauf der Farbstoff die für reduktive Spaltung berechneten acht Atome Wasserstoff aufnahm.

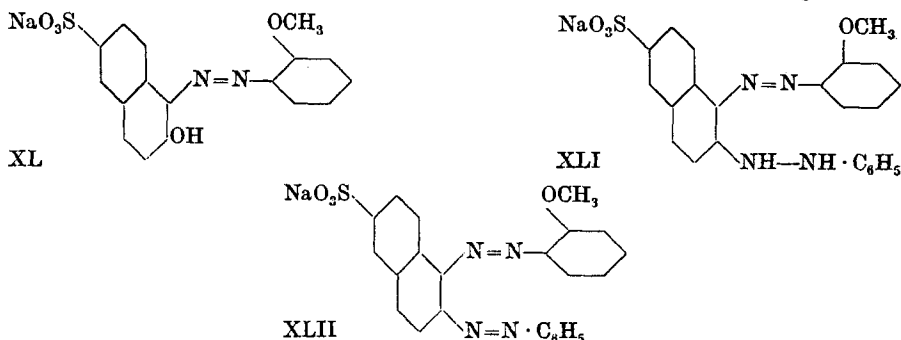
III. Darstellung auxochromhaltiger o-Disazo-farbstoffe nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode.

Dass man nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode meist auxochromlose Verbindungen erhält, beruht darauf, dass die Auxochrome in der Regel selber mit dem Bisulfit oder mit vorhandenen Bisulfit-estern reagieren. Es wurde daher anstelle freier Auxochrome zunächst ein Methoxyl eingeführt, das allerdings nur als schwaches Auxochrom betrachtet werden kann²⁾, aber nach der gewöhnlichen Methode in Form von Anisidin leicht einzuführen ist. Der Farbstoff aus diazotiertem o-Anisidin und *Schäffer-Säure* (XL) wurde dar-

¹⁾ Vgl. *M. Böniger*, B. 27, 23 (1894).

²⁾ Vgl. das Äthoxyl im Beispiel des Chrysophenins.

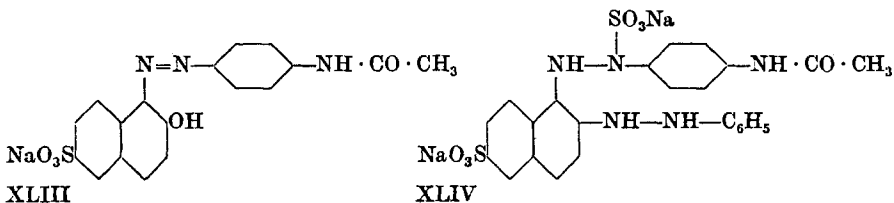
gestellt¹⁾ und mit Bisulfit und Phenylhydrazin über die entsprechenden Zwischenstufen in die Verbindungen XLI und XLII übergeführt.



Farbstoff XLI war als Pulver rot, die Lösung matt rotbraun, der Disazofarbstoff XLII als Pulver stumpf hellbraun, in Lösung schmutzig bräunlich, etwa cognacfarben. Die Farbe und die färberischen Eigenschaften zeigten nur geringe Unterschiede gegenüber den methoxyl-freien Verbindungen, so dass diese Gruppe keinen grossen Einfluss zu haben scheint.

Wir gingen daher zu Versuchen über, eine freie Amino- oder Hydroxylgruppe einzuführen. In der Tat sind ja die an Benzolkernen stehenden Amino- und Hydroxylgruppen — mit einigen Ausnahmen — weniger reaktionsfähig und lassen sich weiterhin durch Acetylierung schützen.

Wir haben daher mit dem Farbstoff XLIII aus diazotiertem p-Amino-acetanilid und *Schäffer-Säure* folgende zwei Versuchsreihen vorgenommen:



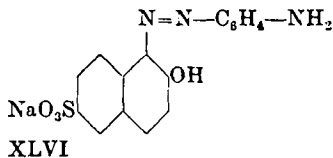
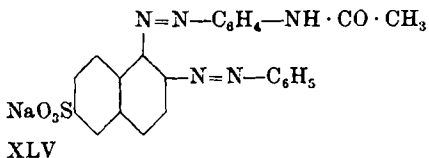
1. Bei der direkten Behandlung mit Bisulfit-Phenylhydrazin wurde das Hydroxyl durch die Phenylhydrazino-Gruppe ersetzt und zugleich an die Azogruppe Bisulfit angelagert (XLIV). Damit waren wir zu einer bereits von *H. Bucherer*²⁾ auf anderem Wege erhaltenen Substanz gelangt. Wir konnten die weiteren Angaben dieses Autors bestätigen mit dem Zusatz, dass sich bei vorsichtiger Behandlung mit Natronlauge das Bisulfit von der Azogruppe ohne Verseifung

¹⁾ Mit Dr. *E. Merz*.

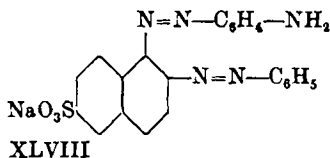
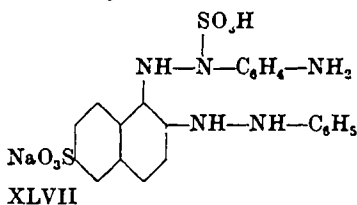
²⁾ *H. Bucherer* und *W. Zimmermann*, J. pr. [2] 103, 292 (1921); 110, 310 (1925). Die Autoren gingen von der *Bröner-Säure* aus.

der Acetylgruppe abspalten lässt. In dem entstehenden Farbstoff (XLV) ist die Hydrazogruppe durch Einwirkung der Luft ebenfalls zur Azogruppe oxydiert, was durch die Eigenschaften bestätigt wird (vgl. exp. Teil).

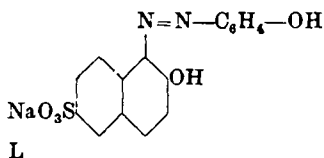
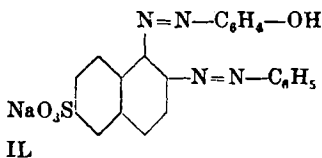
Eine Abspaltung der Acetylgruppe durch Alkali oder Säure verläuft entweder unvollständig oder führt zu tiefergehender Zersetzung.



2. In einer zweiten Versuchsreihe haben wir in dem Mono-azofarbstoff (XLIII) zunächst durch alkalische Verseifung die Acetylgruppe abgespalten und den p-Amino-azofarbstoff XLVI mit Bisulfit und Phenylhydrazin erwärmt, worauf ebenfalls das Naphtol-hydroxyl durch den Phenylhydrazinorest ersetzt und Bisulfit an die 1-ständige Azogruppe angelagert wurde; das gelbe krystallisierte Produkt (XLVII) wurde analysiert.

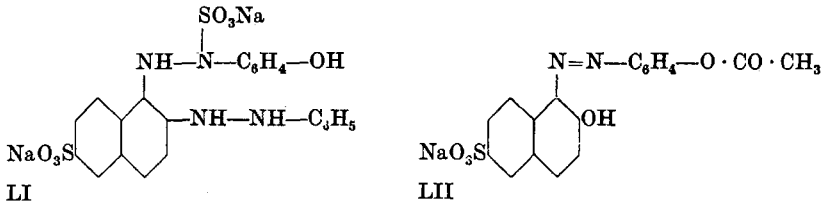


Nun wurde mit verdünnter Natronlauge erwärmt, um die Bisulfitgruppe abzuspalten, wobei sich zugleich die Hydrazogruppe an der Luft zur Azogruppe oxydierte. Erwartet wurde also ein p-Amino-o-disazofarbstoff (XLVIII). Erhalten wurden (neben einer nicht aufgeklärten, mit Säure schwarz fällbaren Substanz) rote Krystalle in mässiger Ausbeute; die Analyse ergab aber einwandfrei, dass die Aminogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden war, mithin ein p-Oxy-o-disazo-farbstoff der Formel IL vorlag.



Dass diese Formel zutrifft, liess sich auch dadurch zeigen, dass derselbe Disazo-farbstoff (IL) entstand, wenn bei der ursprünglichen Mono-azofarbstoff-Synthese anstelle von p-Amino-acetanilid p-Aminophenol verwendet und der Farbstoff (L) mit Bisulfit-

Phenylhydrazin (gelbe Substanz LI) und dann mit Natronlauge an der Luft behandelt wurde.



Experimentell ergiebiger war allerdings ein kleiner Umweg. Die Kupplung von diazotiertem p-Aminophenol mit alkalischer *Schäffer*-Säure verläuft nämlich recht träge¹⁾, so dass wesentliche Mengen von Zersetzungsprodukten auftreten. Die Reaktion liess sich dadurch verbessern, dass anstelle des freien Aminophenols das O-Acetyl-p-aminophenol $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ mit *Schäffer*-Säure gekuppelt wurde. Der Farbstoff LII wurde mit Bisulfit-Phenylhydrazin umgesetzt und dann mit verdünnter Natronlauge erwärmt, wobei Bisulfit und Acetyl abgespalten wurden. Erhalten wurden wieder die roten Krystalle des p-Oxy-o-disazo-farbstoffs IL. Damit war die Aufgabe, einen auxochromhaltigen o-Disazo-farbstoff nach der Bisulfit-Methode darzustellen, gelöst. Der Farbstoff wurde noch durch ein gelbes Acetylderivat charakterisiert.

Zu Vergleichszwecken wurde endlich noch der Farbstoff p-Aminophenol \rightarrow *Schäffer*-Säure (L) durch Verseifung von LII in reiner Form dargestellt.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

Präparatives: o-Disazo-Verbindungen wurden nach drei verschiedenen Methoden dargestellt, 1. nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode, 2. nach der Nitrosobenzol-Methode, 3. durch Diazotieren und Kuppeln von o-Aminoazo-Verbindungen. Auxochromlose Verbindungen wurden nach Methode 1 und 2, auxochromhaltige nach Methode 1 und 3 erhalten.

Konstitution: Für die Farbstoffe, welche durch Diazotieren von o-Aminoazo-p-toluol und seiner Disulfosäure und Kupplung mit Naphtol erhalten wurden, konnte die wahre o-Disazo-Struktur auf optischem Wege sichergestellt werden (vgl. die folgende Arbeit). Für die nach der Nitrosobenzol-Methode erhaltene auxochromlose Verbindung erscheint dies auf Grund ihrer Farbe auch nicht zweifelhaft, ebenso für die nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode erhältlichen auxochromhaltigen Farbstoffe.

Die Konstitution der nach letzterer Methode erhaltenen auxochromlosen Verbindungen erschien uns lange zweifelhaft, doch

¹⁾ In der Literatur fanden wir auch nur eine Kupplung mit der energisch kuppelnden Komponente Pyrogallol (Azochromin).

neigen wir zu der Auffassung, dass sie ebenfalls wahre Disazoverbindungen sind. Gründe hierfür sind 1. die Ähnlichkeit ihrer chemischen Reaktionen und 2. die Tatsache, dass sich die ganze Reihe der untersuchten Farbstoffe nach der Farbe ihrer Lösung in eine kontinuierliche Reihe von Tiefrot bis nach Orange ordnen lässt. Die Reihenfolge ist bei Betrachtung einer 0,5-proz. Lösung (in 50-proz. Alkohol) mit blossem Auge etwa die folgende:

tiefrot: XLVI > XXIX¹⁾ = XXVIII²⁾ > L > XXVII¹⁾ > XXXIII > XLII > XLV > IL > LII > XXXII = XXIII³⁾ > XIX: orange.

Hier sind noch nicht alle Beispiele aufgenommen, auch sind die Unterschiede bei den helleren gering. Die gegebene Reihenfolge zeigt nur die Bedeutung des Auxochroms. Gesetzmässigkeiten werden sich erst bei der vollständigen optischen Untersuchung finden lassen, doch soll das Gebiet zunächst noch präparativ weiter ausgebaut werden, um alle möglichen Methoden zur Darstellung von o-Disazofarbstoffen heranzuziehen.

Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel sprechen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

A) Aminoazo-toluol-Methode.

o-Aminoazo-*p*-toluol (Formel XXVI).

Diazoamino-*p*-toluol. 85,6 g reines *p*-Toluidin werden in einer Mischung von 160 cm³ konz. Salzsäure und 160 cm³ Wasser gelöst und bei 0° unter Rühren mit einer Lösung von 28,8 g Natriumnitrit in 80 cm³ Wasser tropfenweise versetzt. Nach weiterem halbstündigem Rühren werden 200 g Natriumacetat in 800 cm³ kaltem Wasser zugesetzt und weitere zwei Stunden gerührt. Nach gutem Absaugen wird das Diazo-amino-toluol nochmals in Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das essigsäure Filtrat gibt beim Versetzen mit 50 g kalz. Soda noch einen weiteren Anteil, sodass die Ausbeute 84 g oder 93% der Theorie beträgt.

p-Toluidin-chlorhydrat. 43 g *p*-Toluidin werden in 40 cm³ konz. Salzsäure und 30 cm³ Wasser auf dem Wasserbad gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden im Trockenschrank bei 100° getrocknet, frisch pulverisiert und nochmals kurz getrocknet.

o-Aminoazo-*p*-toluol⁴⁾. Wesentlich für das Gelingen ist eine gute Trocknung der Materialien, da sonst die Ausbeute erheblich sinkt. In einem Kolben werden 150 g reines *p*-Toluidin auf dem Wasserbad geschmolzen und dann 60 g Diazoamino-*p*-toluol eingetragen. Darauf werden noch 20 g *p*-Toluidin-chlorhydrat zugegeben und das Ganze 10 bis 12 Stunden bei 65° Innentemperatur gehalten. Nachher wird die Säure mit 14 bis 15 cm³ konz. Natronlauge neutralisiert bzw. die Schmelze schwach alkalisch gemacht und mit kaltem Wasser verrührt, bis ein fester Krystallbrei entstanden ist. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das Toluidin mit Wasserdampf abgeblasen⁵⁾.

¹⁾ In Chloroform.

²⁾ In heissem 30-proz. Pyridin.

³⁾ In Alkohol.

⁴⁾ Vgl. *E. Nölting* und *O. N. Witt*, B. 17, 77, 78 (1883); *Th. Zincke* und *A. Th. Lawson*, B. 19, 1452 (1885).

⁵⁾ Das Toluidin wird nach sorgfältiger Trocknung wieder verwendet.

Der nach Erkalten erstarrte Rückstand wird aus der fünffachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Falls das Produkt noch nicht den richtigen Smp. (118,5°) hat, wird das Umkrystallisieren wiederholt. Die Verwendung von Essigester ist trotz der besseren Löslichkeit nicht zu empfehlen, da sich an der Oberfläche leicht dunkle Krystallkrusten bilden.

Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt beträgt 65 bis 70%. Sind die Ausgangsmaterialien nicht sorgfältig getrocknet, so zersetzt sich ein Teil der Diazoaminoverbindung während der Reaktion unter Stickstoffentwicklung.

o-Disazo-farbstoff aus *o*-Aminoazo-*p*-toluol und β -Naphthol
(Formel XXVII)

Wir haben den dunkelroten Farbstoff nach Angaben von *Th. Zincke* und *A. Th. Lawson*¹⁾ dargestellt und können die Angaben der Forscher bestätigen. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten heisses Benzol; Smp. 177°.

Reduktion: 2 g Farbstoff werden in 25 cm³ 10-proz. alkoholischem Kaliumhydroxyd und 50 cm³ Alkohol kochend gelöst. Dazu wird eine Lösung von 4,5 g Natriumhydrosulfit in 30 cm³ heissem Wasser auf einmal zugegeben und weiter gekocht, bis die dunkelrote Farbe der Lösung in hellorange übergegangen ist. Hierauf saugt man heiss von ungelösten anorganischen Salzen ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad ein, wobei es durch Oxydation an der Luft dunkelbraun wird (Bildung von *o*-Aminoazo-*p*-toluol aus der Hydrazostufe). Nach Eindampfen auf den dritten Teil krystallisieren braune glänzende Blättchen (trocken 0,7 g), die den Smp. 118° zeigen. Sie lösen sich in Alkohol mit brauner Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure nach grün umschlägt. Alle diese Eigenschaften sind charakteristisch für *o*-Aminoazo-*p*-toluol, das ursprünglich in der Hydrazoform vorlag.

Im Filtrat wäre zunächst der Rest der Molekel in Form von 1-Amino-2-naphthol zu erwarten, doch war dieses weder als Pikrat noch als Acetylderivat isolierbar. Es wurde vielmehr in sulfonierter Form als 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure (*Böniger*-Säure) gefunden. Diese fällt beim Ansäuern mit konz. Salzsäure als voluminöser Niederschlag aus. Sie wird nach dem Absaugen mit Alkohol gewaschen und aus 150—200 cm³ kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei man zur besseren Krystallisation noch konz. Salzsäure zusetzt. Die so gewonnene rötlich-weiße Substanz ist halogenfrei und enthält neben Stickstoff auch Schwefel; sie zeigt alle Eigenschaften der *Böniger*-Säure. In Wasser, Alkohol und Säuren ist sie schwer löslich, leicht hingegen in Alkalien; die ammoniakalische Lösung färbt sich beim Schütteln durch Oxydation dunkel. Durch salpetrige Säure wird sie nicht normal diazotiert, sondern oxydiert. Am sichersten ist der folgende Nachweis²⁾: durch Oxydation mit der 1½-fachen Menge 20-proz. Salpetersäure wurde 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure

¹⁾ *B. 20*, 1179 (1887).

²⁾ *M. Böniger*, *B. 27*, 23 (1894).

erhalten, die als Kaliumsalz ausgesalzen wurde. Dieses gab beim Lösen in Wasser und Schütteln mit Anilin das charakteristische feuerrote Anilido-naphtochinon.

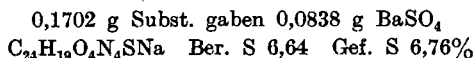
o-Disazo-farbstoff aus *o*-Aminoazo-*p*-toluol und Schäffer-Säure.
(Formel XXVIII).

Die erste Kupplung wurde in Anlehnung an die Vorschrift für die Kupplung mit β -Naphtol so ausgeführt, dass die gekühlte alkoholische Diazolösung mit Schäffer-Salz und dann mit konz. Natronlauge versetzt wurde. Die Reaktion erwies sich als sehr temperaturempfindlich; es musste dauernd auf -2 bis -5° gekühlt werden, da oberhalb 0° eine Stickstoffentwicklung und Geruch nach Aldehyd auftrat. Besser bewährte sich die folgende Methode:

5 g reines *o*-Aminoazo-*p*-toluol wurden in 50 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und nach Zugabe von 5 cm^3 konz. Salzsäure von aussen mit Eis gekühlt. Zu dem Krystallbrei des Chlorhydrates wurde bei 0 bis 10° eine Lösung von 1,6 g Natriumnitrit in 8 cm^3 Wasser unter gutem Rühren tropfenweise zugegeben, wobei Lösung eintrat.

8 g Schäffer-Salz (69-proz., berechnete Menge) wurden in 150 cm^3 Wasser und $4,5 \text{ cm}^3$ Natronlauge von 40° Ré. gelöst, filtriert und auf -3° gekühlt. Dann wurde die ebenfalls auf -3° gekühlte Diazolösung zugegeben, wobei gute Kühlung zur Vermeidung einer Stickstoffentwicklung sehr wesentlich ist. Nach einstündigem Rühren bei -10° wurden zur Erzielung einer deutlichen Alkalität noch 3 cm^3 10-proz. Natronlauge zugegeben.

Über Nacht erstarrte alles zu einer roten Farbpaste, die zwecks besserer Filtration auf 90° erwärmt und wieder erkalten gelassen wurde. Dann wurde sie abgesaugt, einige Zeit mit 100 cm^3 50-proz. Alkohol unter Rückfluss ausgekocht und der ungelöste Farbstoff abgesaugt. Er liess sich am besten aus Pyridin-Wasser (1 : 3) umkrystallisieren und wurde bei 140 — 150° getrocknet.



Der Farbstoff ist schwerlöslich in Wasser, Alkohol oder verd. Natronlauge, besser in Pyridin oder Pyridin-Wasser. Für färberische Versuche ist er zu schwer löslich.

Disulfosäure des o-Aminoazo-*p*-toluols¹⁾ (Formel XXX).

40 g *o*-Aminoazo-*p*-toluol werden in 200 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 17 cm^3 konz. Salzsäure versetzt und die ausgeschiedenen Krystalle nach Stehen über Nacht abgesaugt und getrocknet. Das so erhaltene Chlorhydrat ist gelb, während die freie Aminoazo-base dunkel rotbraun ist. (Bei Anwendung von mehr Salzsäure erhält man eine graue Fällung.)

40 g dieses Chlorhydrates werden in 200 g Oleum mit 26% freiem Schwefeltrioxyd eingetragen und zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nach unseren Versuchen

¹⁾ E. Nölting und O. N. Witt, B. 17, 80 (1884), machen nur kurze Angaben.

die Innentemperatur nicht über 80 bis 85° steigen soll (vgl. weiter unten). Dann wird der Kolben von aussen mit Eis gekühlt und langsam unter Rühren 100 bis 120 g Eisstückchen und Wasser zugegeben, wobei ein Aufschäumen durch entweichenden Chlorwasserstoff (aus der intermediär gebildeten Chlorsulfonsäure) stattfindet. Die Masse ist nun fest geworden und wird auf einer Glassinternutsche durch Absaugen und Abpressen möglichst von der Schwefelsäure befreit und dann auf Ton gestrichen.

Die Reinigung haben wir auf zwei Arten vorgenommen: Eine gute Ausbeute erhält man, wenn man das Produkt in 500 bis 700 cm³ heissem Wasser löst, mit 20 cm³ konz. Salzsäure versetzt und durch Einstellen in Eis und Rühren rasch zur Ausscheidung bringt. Die Behandlung wird wiederholt, dann saugt man ab und trocknet bei 100°. Das Produkt ist für alle präparativen Zwecke geeignet.

In den meisten Fällen haben wir eine etwas umständlichere Reinigung über das Bariumsalz ausgeführt. Die rohe Disulfosäure wird in kochendem Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat versetzt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr auftritt. Nach nochmaligem Aufkochen wird vom Bariumsulfat abgesaugt und das Filtrat stark eingedampft. Wenn die Krystallisation einsetzt, lässt man erkalten und saugt das Bariumsalz ab; die Mutterlauge gibt nach weiterem Eindampfen eine zweite Krystallisation. Durch Trocknen bei 110 bis 120° wird das Salz wasserfrei. Zur Gewinnung der freien Sulfosäure wird es in heissem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt; das Filtrat krystallisiert beim Eindampfen. Die freie Disulfosäure besteht aus grünlich grauen Kryställchen, die in Wasser mit brauner Farbe leicht löslich sind.

Triazol (Formel XXXI) aus der Disulfosäure des o-Aminoazo-p-toluols.

Bei einem Sulfonierungsversuch wurde das Gefäss ins Wasserbad eingesenkt, so dass die Temperatur über 85° stieg. Bei der üblichen Aufarbeitung ergab der Zusatz von Eiswasser zunächst keine Krystalle; schliesslich schied sich ein violett gefärbtes Produkt anstelle des normalen grün gefärbten aus. Es wurde ebenfalls ins Bariumsalz verwandelt. Die vom Bariumcarbonat und -sulfat abfiltrierte Lösung (1—1½ Liter) erstarrte über Nacht zu einem Brei von gelborange gefärbten Krystallblättchen, die nach Trocknen bei 140° 10 g wogen.

Die verdünnte Lösung zeigt bläuliche Fluoreszenz. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurden weisse seidenglänzende Krystallwarzen erhalten, die wieder bei 140° getrocknet wurden.

Wenn man die sicher vorhandenen drei Stickstoffatome zu Grunde legt, geht aus dem gefundenen Atomverhältnis Ba:N:S \cong 2:3:4 hervor, dass zwei weitere Sulfogruppen eingetreten sind und die Tetrasulfosäure als neutrales Bariumsalz vorliegt. Die Substanz kann in Anbetracht ihrer Farblosigkeit keine Aminoazo-Verbindung mehr sein. Offenbar ist hier ein substituiertes Benzotriazol (Pseudo-azimid) entstanden, was eine Wegoxydation von zwei Wasserstoffatomen erfordern würde. Solche Körper entstehen

in der o-Reihe erfahrungsgemäss nicht nur bei der Oxydation von o-Amino-azokörpern¹⁾, sondern auch beim blossen Erhitzen²⁾ oder schliesslich sogar spontan in saurer Lösung durch eine Art Disproportionierung³⁾. (Andernfalls wäre das entsprechende Dihydrotriazol zu erwarten, doch scheinen Hydroderivate hier nicht bekannt zu sein.)

0,2776 g Subst. gaben 14,5 cm³ N₂ (14°, 740 mm)

0,1796 g Subst. gaben 0,1784 g BaSO₄ (S-Best.)

0,2630 g Subst. gaben 0,1316 g BaSO₄ (Ba-Best.)

C₁₄H₉O₁₂N₃S₄Ba₂, 6 H₂O Ber. N 4,55 S 13,90 Ba 29,79%
 Gef. „ 4,73 „ 13,64 „ 29,45%

Reduktion der o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure (XXX).

1. Mit alkalischem Hydrosulfit. 2 g Substanz wurden in einer Mischung von 30 cm³ Alkohol, 17 cm³ Wasser und 17 cm³ 10-proz. Natronlauge unter Kochen gelöst und mit Hydrosulfit bis zur völligen Entfärbung versetzt. Es wurden hierzu 2,7 g Hydrosulfit benötigt. Die filtrierte Lösung enthielt die entsprechende Hydrazoverbindung. An der Luft nahm sie wieder die orange Färbung des Natriumsalzes der Aminoazotoluol-disulfosäure an. Dieses krystallisierte beim Stehen aus und wurde als freie Sulfosäure identifiziert. Ähnlich verlief ein Versuch in rein wässriger Lösung.

2. Titration mit Titantrichlorid. Verwendet wurde ein Präparat von Disulfosäure, welches ohne besondere Reinigung bei 130° getrocknet war. 2 g wurden mit Wasser zu 500 cm³ gelöst und je 50 cm³ nach Zusatz von 5 cm³ reiner konz. Salzsäure mit einem geringen Überschuss von Titantrichloridlösung fünf Minuten gekocht. Dann wurde eine abgemessene überschüssige Menge einer bekannten Methylenblaulösung zugesetzt und die Blaufärbung mit Titantrichlorid zurücktitriert. Nach Abzug des Methylenblauwertes ergab sich in drei Versuchen ein Verbrauch von 19,38; 19,95; 19,47 cm³ 0,1-n. Titantrichlorid; ber. 20,76 cm³ für reine Disulfosäure. Das Präparat war also 93,8-prozentig und ist normal titrierbar.

o-Disazo-farbstoff aus o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure und β-Naphtol (Formel XXXII).

Es wurden vier Methoden geprüft, die sich durch die Wahl des Lösungsmittels (Wasser oder Alkohol), die Art der Diazotierung und die Reihenfolge der Zusätze beim Kuppeln unterscheiden; sie sind in der Diss. A. Courtin (Basel 1932) beschrieben. Am besten bewährte sich folgende Darstellung:

19,5 g (0,05 Mol) Disulfosäure des o-Aminoazo-p-toluols (Formel XXX) werden in 200 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und mit 12,5 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Dann wird bei 0° mit einer Lösung von 3,6 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser diazotiert und eine weitere halbe Stunde gerührt, wobei die Diazopaste wieder auf - 10° gekühlt wird. Nun gibt man auf einmal eine Lösung von 7,2 g β-Naphtol in 35 cm³ Alkohol hinzu und versetzt dann langsam und tropfenweise mit 17,5 cm³ konz. Natronlauge 40° Bé. Anfänglich bemerkt man nichts; ist aber der grösste Teil der Natronlauge zugegeben, so setzt plötzlich die Kupplung ein. Es entsteht eine tiefrote Lösung; vorübergehend tritt auch meist eine mässige Stickstoff-

¹⁾ Th. Zinke, B. 18, 3134, 3142 (1885); F. H. Witt, B. 45, 2383 (1912).

²⁾ Charrier, G. 40, II. 132 (1910).

³⁾ F. H. Witt, B. 45, 2384 (1912).

entwicklung ein, die bei Zugabe des Restes der Natronlauge aufhört. Die Temperatur steigt trotz Kältemischung auf 5° , sie wird unter weiterem Rühren wieder auf -5° erniedrigt. Die Reaktion soll schwach alkalisch sein. Wenn sich das Reaktionsgemisch langsam wieder auf Zimmertemperatur erwärmt, erstarrt es zu einem dicken roten Krystallbrei, der abgesaugt und getrocknet 27 g wiegt.

Für gewöhnlich ist das Trocknen überflüssig, da der Farbstoff direkt aus einer Mischung von 130 cm^3 Alkohol und 80 cm^3 Wasser umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 10 g trockene Substanz; sie wird verbessert, wenn man den Farbstoff mit kleinen Portionen 60-proz. Alkohol wiederholt auskocht. Der schön krystallisierte Farbstoff ist ein rotes Pulver, das etwa der Nuance pa 20 in *Ostwald's* Farbatlas entspricht.

Der Farbstoff war nach der Analyse 83-proz., das Atomverhältnis S:N = 1:1,95 (Ber. 1:2).

0,2236 g Subst. gaben $15,50\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (12° , 732 mm)
 0,1372 g Subst. gaben 0,0922 g BaSO_4
 $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_4\text{S}_2\text{Na}$ (mit 17% H_2O) Ber. N 7,96 S 9,11%
 Gef. „ 7,88 „ 9,23%

Der Farbstoff ist nicht substantiv gegen Baumwolle. Eine 6-proz. Färbung auf Wolle in schwefelsaurer Flotte gibt eine orangebraune Färbung, die sich beim Nachchromieren nach braun vertieft. Eine bei $40\text{--}65^{\circ}$ ausgeführte Färbung auf Seide im essigsauren Bad gab ein Orange. (Der analog gebaute isomere Para-disazo-farbstoff gibt auf Seide ein reines Rot.)

Eine wässrige 0,5-proz. Lösung des Farbstoffs ist ziegelrot und nicht besonders farbstark. Die folgenden Proben wurden mit je 30 cm^3 dieser Lösung ausgeführt.

Einwirkung von Säuren: Einige Tropfen Eisessig rufen in der Kälte keine Veränderung hervor. 0,5 bis 1 cm^3 konz. Salzsäure bewirken schon in der Kälte einen Übergang nach dunkelrot, dann hellbraun, wobei ein feiner dunkler Niederschlag ausfällt. Einstündiges Kochen mit 4 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure gibt eine dunkel kirschrote Färbung ohne Niederschlag, beim Neutralisieren annähernd reversibel.

Einwirkung von Alkalien: Einige Tropfen 10-proz. Natronlauge rufen eine intensive dunkel kirschrote Färbung hervor, doch wird auch beim kurzen Kochen keine eigentliche Zersetzung beobachtet. Die Färbung ist beim Neutralisieren annähernd reversibel.

Kochen: Eine weitere Probe wurde ohne Zusatz eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach $\frac{1}{2}$ Std. zeigten sich an der Kolbenwand die ersten Spuren des dunklen Zersetzungskörpers, dessen Menge weiterhin zunahm, indem auch die Lösung dunkler wurde. Die Erscheinungen sind also ähnlich wie bei der Behandlung mit Säuren, treten aber langsamer ein. Bei $2\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen mit Alkohol unter Rückfluss war keine Zersetzung zu bemerken.

Reduktion des Farbstoffs (XXXII) aus o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure und β -Naphthol.

1. Versuch mit Schwefelwasserstoff¹). In eine siedende alkoholische Lösung des Farbstoffs wurde 10 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten

¹) Ausgeführt mit Rücksicht auf eine Beobachtung von R. Stollé, B. 59, 1742 (1926).

schied sich über Nacht Schwefel in Nadeln aus. Das Filtrat hinterliess eine zähe braune Schmiere, aus der keine Krystalle zu erhalten waren.

2. Versuch mit Phenylhydrazin. 2 g Farbstoff wurden in 50 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser gelöst und mit 0,6 g Phenylhydrazin versetzt, d. h. einer Menge, die zur Reduktion beider Azogruppen in die Hydrazostufe genügen sollten. Bei zweistündigem Kochen unter Rückfluss wurde die Lösung dunkler, doch wurde beim Einengen nur eine plastische braune Masse erhalten.

3. Versuch mit alkalischer Glucose. Eine Messerspitze Farbstoff wurde im Reagensglas in wässrigem Alkohol gelöst und mit wenig verd. Natronlauge versetzt, wobei der erwähnte Umschlag nach tiefrot eintrat. Auf Zusatz von Glucose trat beim Erwärmen eine bedeutende Aufhellung ein, und zwar wurde die Lösung heller als sie anfänglich in neutralem Zustand gewesen war. Es trat also Reduktion ein, doch wurde das Produkt nicht näher untersucht, da die im folgenden beschriebene Hydrosulfit-Behandlung bessere Resultate ergab.

4. Reduktion mit Hydrosulfit in alkalischer wässrig-alkoholischer Lösung. 2 g Farbstoff wurden mit 30 cm³ Alkohol und 17 cm³ Wasser unter Zusatz von 16 cm³ 10-proz. Natronlauge am Rückflusskühler kochend gelöst; dazu gab man in kleinen Portionen 2,3 g Natriumhydrosulfit, bis die Lösung orange gelb wurde. Nachdem anorganische Salze abfiltriert waren, schied das Filtrat einen voluminösen Brei von gelben feinen Nadelchen aus, deren Menge aber meist nur 0,1 g betrug. Sie liessen sich aus 50-proz. Alkohol umkrystallisieren, aber trotz der Analyse noch nicht aufklären. (Durch gleichartige Reduktion von o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure wurden sie nicht erhalten).

Die Mutterlauge wurde zur Entfernung des Alkohols auf die Hälfte abdestilliert, mit dem doppelten Volum Wasser versetzt und mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert. Es fielen silberglänzende Kryställchen aus, die nach Waschen mit Wasser bei ungefähr 175° unter Zersetzung schmolzen und sich als 1-Amino-2-naphthol erwiesen. Sie waren unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig oder Natronlauge; die alkalische Lösung färbte sich rasch dunkel. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde das Diacetylderivat vom Smp. 203° (Lit. 206°), durch alkalische Benzoylierung das Dibenzoyl-derivat vom Smp. 229° (Lit. 226,5° und 235,5°) erhalten. Letzteres wurde analysiert.

0,1790 g Subst. gaben 6,05 cm³ N₂ (12°, 736,5 mm)

C₂₄H₁₇O₃N Ber. N 3,82 Gef. N 3,87%

Nachdem das Amino-naphthol aus der Lösung entfernt war, konnte im Filtrat durch stärkeres Ansäuern noch die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure ausgefällt und durch die bekannten Reaktionen (Naphtochinon-sulfosäure und Anilido-naphtochinon) nachgewiesen werden.

5. Die Reduktion mit Hydrosulfit in alkalisch-wässriger Lösung verlief ähnlich wie die vorher beschriebene, nur dass das Abdestillieren des Alkohols und das Eindampfen wegfiel. Es wurden 0,1 g gelbe Nadeln und beim Ansäuern 0,35 g 1-Amino-2-naphthol gefunden. Darauf wurde dann Filtrat auf 15 cm³ eingengt und mit reichlicher Alkoholzugabe die anorganischen Salze ausgefällt. Beim ernennten Ein-

dampfen blieb eine verschmierte Krystallmasse zurück, die auf Zusatz von starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure überging; letztere wurde wie vorher identifiziert.

6. Titration des Farbstoffs mit Titantrichlorid. Das verwendete Präparat war durch eine Schwefelbestimmung als 89,3-proz. ermittelt worden. Bei der Titration mit Titantrichlorid in stark saurer Lösung wurden zunächst niedrige Werte gefunden. Dies beruht auf der Selbstersetzung der sauren Lösung; auch in der Literatur¹⁾ wird in ähnlichen Fällen die saure Reduktion als anormal bezeichnet (Azimidbildung). Es wurde daher zunächst auf den üblichen Salzsäure-Zusatz verzichtet. Um die Acidität der an sich schon sauren Titanlösung noch mehr abzustumpfen, wurde in Gegenwart von 10 cm³ 20-proz. Seignettesalzlösung mit einem starken Überschuss von Titantrichlorid 5 Min. gekocht. Erst dann wurden 5 cm³ konz. Salzsäure und eine überschüssige Menge bekannter Methylenblaulösung zugesetzt und die blaue Lösung mit Titanlösung zurücktitriert. Die so erhaltenen Werte erwiesen den Farbstoff als 89,2- bis 89,9-proz., was mit der oben gemachten Angabe übereinstimmt.

Zersetzung des o-Disazo-farbstoffs XXXII (aus o-Aminoazo-p-toluoldisulfosäure und β -Naphtol) durch Säure.

Wie bereits erwähnt, verändert der Farbstoff beim Kochen mit Salzsäure seine Nuance. Um die Art dieser Veränderung näher zu studieren, wurden 3 g Farbstoff in 150 cm³ kochendem Wasser gelöst, mit 10 cm³ konz. Salzsäure versetzt und 10 Minuten gekocht. Als nun der Kolben unter Umschütteln in Eiswasser gekühlt wurde, schied sich ein dunkler Körper („Substanz A“) ab, der weiter unten behandelt wird.

Das Filtrat wurde auf ein Drittel eingedampft, mit der gleichen Menge konz. Salzsäure versetzt und mit Eis gekühlt. Es schied sich ein zunächst noch rötlich gefärbter Krystallbrei aus. Dieser wurde in heissem Wasser gelöst und mehrmals mit frischer Tierkohle gekocht, das Filtrat eingengt und mit Salzsäure unter Kühlung zur Krystallisation gebracht. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Wasser-Salzsäure war die Substanz schneeweiss. Sie wurde zunächst im Exsikkator und erst dann bei 120° getrocknet, da sie sonst im Krystallwasser schmilzt. Durch das Trocknen wird sie etwas gelblich und sehr hygroskopisch.

Nach der Analyse liegt die Disulfosäure des 2-Tolyl-5-methyl-benzotriazols (Formel XXXIV), d. h. ein „Pseudoazimid“ (mit 1 Mol H₂O) vor.

¹⁾ Th. Zincke und A. Th. Lawson, B. 20, 1173 (1887).

Als charakteristisches Atomverhältnis wurde gefunden S:N = 2:2,97; ber. 2:3.

0,1998 g Subst. gaben 18,00 cm³ N₂ (9°, 724 mm)

0,2084 g Subst. gaben 0,2402 g BaSO₄

C₁₄H₁₃O₆N₃S₂; H₂O Ber. N 10,47 S 15,89%

Gef. „ 10,36 „ 15,83%

Der oben beschriebene dunkle Körper (Substanz A) musste die Naphtolkomponente in irgend einer Form enthalten. Es liessen sich drei Substanzen daraus erhalten:

Das Rohprodukt löst sich in verd. Natronlauge mit dunkelbrauner Farbe, die an der Luft rasch dunkelgrün und dann langsam orange wird. (Übergang von 1,2-Dioxy-naphtalin in Tetraoxydinaphtyl (XXXVI) und weiter in Oxy-naphtochinon; vgl. den theoretischen Teil.) Zur Isolierung eignet sich aber diese alkalische Behandlung wegen der kleinen Substanzmenge nicht. Die dunkle Substanz (etwa 1 g) wurde vielmehr zum Zwecke der Acetylierung mit 10 bis 15 cm³ Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von 2 g wasserfreiem Natriumacetat 15 Minuten gekocht. Schon beim Zusatz von Natriumacetat fiel eine organische Substanz (1) aus, die sich der Acetylierung entzog. Nach Abkühlung des Acetylierungsgemisches auf 60° wurde durch allmählichen Zusatz von 10 cm³ Wasser das Essigsäure-anhydrid zerlegt und das Natriumacetat gelöst. Die Substanz (1) liess sich nach Erkalten abfiltrieren.

Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Wasser eine gelbgrüne Substanz aus, die abgesaugt und wieder in zwei Körper zerlegt wurde. Sie wurde mit 20 cm³ Alkohol ausgekocht und wieder filtriert. Auf dem Filter blieben 0,15 g grauweisses Pulver (Substanz 2) zurück; das alkoholische Filtrat gab beim Fällen mit Wasser eine Substanz 3.

Substanz 1 wog 0,3 g, war nicht acetyliert und enthielt neben Stickstoff auch Schwefel, musste also neben der Naphtolkomponente wenigstens einen der sulfonierten Benzolreste enthalten. Sie wurde aus 20 cm³ 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, wobei blass orangegelbe verfilzte Nadeln erhalten wurden, die bei 130° getrocknet wurden.

2,838 mg Subst. gaben 0,183 cm³ N₂ (21°, 752 mm)

11,593 mg Subst. gaben 7,350 mg BaSO₄

C₁₇H₁₃O₄N₂SNa Ber. N 7,69 S 8,81%

Gef. „ 7,41 „ 8,71%

Das Atomverhältnis S:N ist genau 1:2. Da der ursprüngliche Farbstoff nur zwei Sulfogruppen enthielt (in jedem Benzolkern eine), kommen für dieses Spaltprodukt 1 oder 2 Schwefelatome in Betracht, was 2 bzw. 4 Stickstoffatomen entspricht. Bei Annahme von 2 S und 4 N müsste das ganze Skelett erhalten geblieben sein; dann wären aber die gefundenen Werte nur durch einen abnorm grossen Krystallwassergehalt erklärlich. Dieser ist aber nicht vorhanden, da die Substanz bei 130° getrocknet war und bei stärkerem Erhitzen keine Veränderung zeigte, also wahrscheinlich wasserfrei ist. Demnach bleibt nur die Annahme von 1 S und 2 N, was auf Anwesenheit von einem Benzol- und einem Naphtalinkern hinweist. Die Werte stimmen auf ein Sulfosalz des Toluol-azo-naphtols, doch ist die Substanz für einen Oxy-azokörper zu hell. Die Formel soll daher nur das ungefähre Skelett wiedergeben.

Substanz 2 ist ein Acetylderivat. Die 0,15 g Substanz wurden aus 100 cm³ heissem Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann

bei 137° (ab 128° Sintern). Da weder Stickstoff noch Schwefel vorhanden sind, kann nur die Naphtalinkomponente, und zwar in entzotierter Form, vorliegen. Da das Diacetyl-1,2-dioxy-naphtalin schon bei 104° schmilzt, ist an seiner Stelle das Tetra-acetyl-derivat des Tetra-oxy-dinaphtyls (Formel XXXVII) zu erwarten, dessen Bildung hier vorausszusehen ist¹⁾, und auf das die Analyse genügend stimmt. *F. Strauss*, *O. Bernouilly* und *P. Mautner*¹⁾ fanden bei 137° einen Erweichungspunkt mit folgendem unscharfem Schmelzen. Demnach kann kein Zweifel an der Identität sein; nur waren unsere aus kleinen Materialmengen isolierten Präparate nicht ganz so rein wie diejenigen der genannten Forscher.

4,390 mg Subst. gaben 11,045 mg CO₂ und 1,795 mg H₂O

C₂₂H₂₂O₈ Ber. C 69,11 H 4,56%
Gef. „ 68,62 „ 4,59%

Substanz 3 wurde aus 50-proz. Alkohol und dann zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann scharf bei 178°. Offenbar lag hier das freie (nicht acetylierte) Tetra-oxy-dinaphtyl (XXXVI) vor. *Stenhouse* und *Groves*²⁾ fanden den Smp. 176—178°; spätere Beobachter fanden höhere Schmelzpunkte.

B) Nitrosobenzol-Methode.

o-Disazo-verbinding aus *o*-Aminoazo-*p*-toluol und Nitrosobenzol (Formel XXIII).

4,2 g *o*-Aminoazo-*p*-toluol werden in 20 cm³ Eisessig auf dem Wasserbad gelöst; dazu gibt man eine Lösung von 2 g Nitrosobenzol in 20 cm³ Alkohol. Nachdem man noch 2 g Natrium-acetat zugegeben hat, wird die Mischung noch 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dann setzt man 5 cm³ Wasser zu, lässt erkalten und kühlt schliesslich mit Eis. Am Boden sammelt sich eine harzige Masse an, die im Lauf von mehreren Stunden krystallisiert erstarrt. Zur Reinigung wird sie zweimal aus je 20 cm³ abs. Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene auxochromlose Farbstoff besteht aus schönen bordeauxroten Krystallblättchen vom Smp. 85°.

5,07 mg Subst. gaben 14,15 mg CO₂ und 2,58 mg H₂O

0,1494 gaben 23,6 cm³ N₂ (15°, 735 mm)

C₂₀H₁₈N₄ Ber. C 76,39 H 5,77 N 17,84%
Gef. „ 76,12 „ 5,69 „ 17,83%

C) Die Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode zur Darstellung auxochromloser oder methoxyl-haltiger Verbindungen.

(mit *E. Merz* bearbeitet.)

Farbstoffe aus Orange II.

Bezüglich der Darstellung des Hydrazo-azofarbstoffs X und seiner Oxydation zum Disazo-farbstoff XI können wir alle Angaben von *H. Bucherer* und *F. Stickel*³⁾

¹⁾ A. 444, 170 (1925). ²⁾ A. 194, 208 (1878). ³⁾ J. pr. [2] 110, 312 ff. (1925).

bestätigen. Das Endprodukt wurde nach Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol durch eine Schwefelbestimmung als rein bestätigt. X ist als Pulver rot, in Wasser mit oranger Farbe ziemlich schwer löslich; XI ist als Pulver hellbraun, in Lösung matter orange als X.

Der Hydrazo-azofarbstoff wurde vor der Titration mit Titantrichlorid wegen seiner Empfindlichkeit gegen Luft nicht umkrystallisiert. Bei Zugabe eines dreifachen Titanüberschusses und Rücktitration mit Methylenblau wurden nur etwa 1,5 Atome Wasserstoff verbraucht, bei direkter Titration in 50-proz. Alkohol 1,4 Atome. Dieses Minus gegenüber der berechneten Menge (6 Atome) ist begreiflich, da die Hydrazo-azofarbstoffe durch Säure in Semidine oder Azine umgelagert werden können. Das Arbeiten in verd. Alkohol war nötig, weil die heisse wässrige Lösung beim Ansäuern dunkle unlösliche Produkte abscheidet¹⁾, welche nur langsam von Titantrichlorid angegriffen werden. In verd. Alkohol bleiben sie mit rotvioletter Farbe in Lösung.

Der hellbraune Disazo-farbstoff (XI) liess sich in der gewöhnlichen Weise überhaupt nicht titrieren und gab wechselnde Werte zwischen 0,8 und 1,5 Atomen Wasserstoff.

Nachdem wir dann bei auxochromhaltigen Farbstoffen gute Resultate in schwach weinsaurer Lösung erhalten hatten, wurden die Erfahrungen auf den vorliegenden Fall übertragen. Die Anwendung von Seignettesalz und schliesslich sogar die sodaalkalische Reduktion mit nachträglichem Ansäuern gaben zwar wesentlich höhere, u. a. auch ungefähr stimmende Werte, doch war die Streuung so gross, dass man nicht von einer Titration sprechen kann. Vielleicht hängt das mit dem Mangel an Auxochrom zusammen, der oft die Titration beeinträchtigt.

Anwendung der Bisulfit-Phenylhydrazin-Reaktion auf den Monoazofarbstoff Sulfanilsäure → Schäffer-Säure.

33 g des umkrystallisierten Monoazo-farbstoffs XVII, der aus Diazo-sulfanilsäure durch Kupplung mit Schäffer-Säure dargestellt wird, werden auf dem Wasserbad in 190 cm³ technischer Natriumbisulfitlösung gelöst, mit 8 g Phenylhydrazin versetzt und weiter 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es entsteht das Bisulfit-Additionsprodukt des Hydrazo-azo-farbstoffs XVIII (ähnlich wie Formel IX). Die Reaktion ist beendet, wenn eine mit Natronlauge versetzte Tüpfelprobe keine Orangefärbung mehr ergibt; das fertige Additionsprodukt wird nämlich nur durch heisse Natronlauge zerlegt.

Die erkaltete krystallinische Masse wird mit 140 cm³ Wasser versetzt und bis zur Lösung Dampf eingeleitet; dann gibt man langsam 100 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu. Man leitet etwa eine halbe Stunde lang Dampf ein, bis im Auslauf einer Tüpfelprobe kein gelber Niederschlag (Bisulfit-Anlagerungsprodukt) mehr zu erkennen ist.

Nach raschem Abkühlen wird der auskrystallisierte Hydrazo-azo-farbstoff (XVIII) abfiltriert, mit Kochsalzlösung gewaschen und das rote Pulver auf Ton im Exsikkator getrocknet. Er hat eine tiefer rote Farbe als Farbstoff X. Mit Salzsäure gibt er auch eine Violett-färbung.

¹⁾ Diese sind wohl identisch mit dem violetten Produkt, welches sich nach Bucherer und Stickel bei der Tüpfelprobe mit konz. Salzsäure bildet, und dessen Verschwinden bei der Oxydation zum Disazokörper als geeignetes Kriterium benutzt wird.

Zur Überführung in den Disazo-farbstoff XIX wird die gesamte Menge in einem halben Liter heissem Wasser gelöst, filtriert und mit 50 cm³ konz. Natronlauge versetzt, worauf unter weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade Luft eingeleitet wird. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, dass eine Tüpfelprobe mit Salzsäure nicht mehr violett wird, sondern unverändert (rot) bleibt. Der Disazo-farbstoff ist ein rosastichig hellbraunes Pulver.

Auch bei diesen Verbindungen gab die saure Titration mit Titantrichlorid aus den vorher angegebenen Gründen nur Bruchteile der berechneten Werte.

Anwendung der Bisulfit-Phenylhydrazin-Reaktion auf den Monoazofarbstoff o-Anisidin → Schäffer-Säure.

12,3 g o-Anisidin (0,1 Mol) werden mit 30 cm³ heissem Wasser verrührt und in dünnem Strahl 25 cm³ konz. Salzsäure unter Rühren hinzugegeben, erkalten gelassen und mit Eis auf 0° gestellt; dann wird mit 7 g Natriumnitrit in 35 cm³ Wasser bei 0—5° diazotiert.

Die Diazolösung wird unter starkem Rühren in dünnem Strahl zu einer eiskalten filtrierten Lösung von 27,2 g 86-proz. Schäffer-Salz in 300 cm³ Wasser und 25 g Soda zugegeben. Sofort fällt der rote Farbstoff aus. Nach einstündigem Rühren wird die meist gallertartige Masse zum Kochen erhitzt und durch allmählichen Zusatz von 250 g Kochsalz ausgesalzen; nach Erkalten wird der pulvrige Farbstoff XL abgesaugt und getrocknet.

19 g dieses Farbstoffs werden mit 130 cm³ technischer Bisulfitlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich die Bisulfitverbindung gebildet hat. Darauf gibt man 6 g Phenylhydrazin zu und erhitzt weitere 6 Stunden. Mittels der Tüpfelprobe lässt sich dann keine Bisulfitverbindung des ursprünglichen Farbstoffs mehr nachweisen. Die Bisulfitverbindung des entstandenen Hydrazo-azo-farbstoffs (XLI) wird in 350 cm³ heissem Wasser gelöst, mit 70 cm³ konz. Natronlauge versetzt und dann durch halbstündiges Einleiten von Dampf unter Abspaltung von Sulfit zerlegt. Falls der Hydrazo-azo-farbstoff (XLI) harzig ausfällt, wird er nochmals in heissem Wasser gelöst und mit 10 g Kochsalz pro 100 cm³ Lösung ausgesalzen. Der Farbstoff bildet ein rotes Pulver; seine Lösung gibt mit konz. Salzsäure eine rotviolette Färbung.

Will man weiter den Disazo-farbstoff (XLII) herstellen, so löst man den Hydrazo-azo-farbstoff noch als Paste in 750 cm³ heissem Wasser, filtriert nach Bedarf und leitet nach Zusatz von 50 cm³ konz. Natronlauge auf dem Wasserbad längere Zeit (bis 17 Stunden) Luft ein, bis mit der Tüpfelprobe kein Hydro-azo-farbstoff mehr nachgewiesen werden kann. Nach Erkalten wird der auskristallisierte Disazo-farbstoff abgesaugt und auf Ton getrocknet. Er ist stumpf hellbraun; seine Lösung gibt mit Salzsäure nur eine schwache Gelbfärbung.

Löslichkeit der beschriebenen Farbstoffe.

Von den untersuchten 6 Farbstoffen dieser Gruppe war XLII am schwersten löslich, indem sich 0,9 g in 600 cm³ Wasser erst beim Kochen lösten. Farbstoff X ist fast ebenso

schwer löslich, XLI etwas leichter; XI und XIX sind leicht löslich, XVIII am leichtesten, schon in der Kälte. Alle Lösungen sind etwas trüb.

Baumwolle wurde von den Lösungen auch in Gegenwart von Glaubersalz nicht angefärbt, sondern höchstens leicht getrübt. Beim Kochen mit Wolle im sauren Bade wurden die Stränge matt bräunlich orange; dass hierbei die Hydrazo-azo-farbstoffe nur wenig stärkere Töne ergaben, mag auf ihrer Oxydation an der Luft beruhen.

D) Auxochrom-haltige Farbstoffe nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode.

Acetamino-o-disazo-farbstoff (Formel XLV).

10 g Mono-azofarbstoff XLIII aus p-Amino-acetanilid und Schäffer-Säure¹⁾ werden acht Stunden mit 3,5 g Phenylhydrazin und 100 cm³ technischer Bisulfitlösung auf dem Wasserbad erwärmt. Der erhaltene gelbe Körper XLIV wird abgesaugt. Zur Reinigung wird er in 250 cm³ warmer 5-proz. Essigsäure gelöst und das überschüssige Phenylhydrazin mit etwas Benzaldehyd ausgefällt, wobei ein Farbumschlag von Braun nach Schwarzbraun eintritt. Nachdem das Benzal-phenylhydrazon abfiltriert ist, wird der gelbe Körper (XLIV) wieder mit Natronlauge ausgefällt und aus 120 cm³ 60-proz. Alkohol umkrystallisiert.

Um das Bisulfit wieder von der Azogruppe abzulösen, werden 5 g mit 100 cm³ 5-proz. Natronlauge erwärmt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Diese wird etwa 10 Minuten auf 90 bis 95° gehalten; dabei erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken roten Brei. Nach dem Abnutschen wird zweimal aus je 50 cm³ 20-proz. Alkohol umkrystallisiert und der Farbstoff (XLV) bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er ist ein braunes Pulver, das sich in alkoholhaltigem Wasser mit nicht besonders intensiver rotbrauner Farbe löst.

Dass die ursprüngliche Hydrazogruppe in 2-Stellung zur Azogruppe oxydiert ist, ist nach Analogie anzunehmen und wird durch folgenden Versuch bestätigt. Die wässrige Lösung gibt mit verd. alkalischem Hydroperoxyd keine Farbveränderung; bei Anwesenheit einer Hydrazogruppe müsste eine solche infolge Oxydation eintreten. Wohl aber tritt beim Erwärmen mit alkalischer Glucose eine Farbvertiefung ein, welche auf der bekannten Reduktion eines Disazokörpers zum tieferfarbigen Hydrazo-azokörper beruht. Verd. Alkali allein bewirkt keine Veränderung.

0,1160 g Subst. gaben 14,1 cm³ N₂ (13°, 760 mm)

C₂₄H₁₈O₄N₅SNa Ber. N 14,14 Gef. N 14,03%

Zum Nachweis der Acetylgruppe wurde eine Probe mit kochender Natronlauge verseift und nach Zusatz von Schwefelsäure die Essigsäure abdestilliert. Das saure Destillat hinterliess nach Neutralisation mit Natronlauge und Eindampfen Natriumacetat, das durch die Kakodylprobe und den Geruch nach Essigsäure beim Verreiben mit Bisulfat nachgewiesen wurde.

¹⁾ Darstellung analog dem ähnlichen Farbstoff mit 1-Naphtol-4-sulfosäure; vgl. *Schultz'* Farbstoff-Tabellen VII. Aufl. No. 312 und B. 15, 2826 (1882). Beim Aussalzen in der Kälte fällt der Farbstoff zunächst schleimig aus. Wird die Reaktionsmasse auf 70° erwärmt, so wird das Produkt pulvrig und kann nach Erkalten als bordeauxrote Paste leicht abgesaugt und aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert werden. Vgl. Diss. *A. Courtin*, Basel (1932).

Mono-azofarbstoff p-Phenylen-diamin → *Schäffer-Säure*¹⁾
(Formel XLVI).

Der durch Kupplung von 15 g p-Amino-acetanilid mit der entsprechenden Menge *Schäffer-Säure* erhaltene und abgeseugte Farbstoffteig (Formel XLV) wird verseift, indem man ihn mit 500 g Wasser und 55 cm³ Natronlauge von 40° Bé. vermischt und 2½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die noch heisse Lösung wird vorsichtig mit 150 g festem Kochsalz ausgesalzen. Beim Erkalten fällt der Farbstoff in dunkeln glänzenden Krystallen aus, die sich in Wasser dunkelrot lösen.

Gelber Körper (Formel XLVII).

40 g Farbstoff p-Phenylen-diamin → *Schäffer-Säure* (voriges Präparat) werden mit 400 cm³ technischer Bisulfitlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann 14 g Phenylhydrazin zugegeben und weitere 9 Stunden auf dem Wasserbad gelassen. Dabei entsteht ein zunächst noch orangeroter Krystallbrei, der nach völligem Erkalten abgenutscht wird. Für präparative Zwecke wird das verlustreiche Umkrystallisieren vermieden und die Paste nur durch zweimaliges Anteigen mit Wasser und Abnutschen gereinigt, wodurch sie gelb wird. Die Ausbeute beträgt 25 g. Analysenpräparate wurden durch rasches Umkrystallisieren aus 600 cm³ heissem Wasser erhalten, doch sank hierbei die Ausbeute auf 10 g.

Die Substanz ist gelb. Bei 90° wird sie rasch gelbgrün; daher wurde sie nur 15 Minuten im Trockenschrank auf 50° erwärmt und im Vakuum über Calciumchlorid aufbewahrt. Sie enthielt dann noch 3 Mol Krystallwasser.

0,1598 g Subst. gaben 16,8 cm³ N₂ (14°, 766 mm)

0,1862 g Subst. gaben 0,1468 g BaSO₄

0,3076 g Subst. gaben 0,0304 g Na₂SO₄

C₂₂H₂₀O₆N₅S₂Na, 3H₂O Ber. N 11,84 S 10,85 Na 3,89%

Gef. „ 12,08 „ 10,83 „ 3,89%

Es liegt also ein Mono-natriumsalz vor; die andere Sulfogruppe ist durch die Aminogruppe gebunden.

An der Luft und beim Erwärmen färbt sich der gelbe Körper infolge von Oxydation grün. Durch Reduktionsmittel, z. B. Kochen mit Natriumbisulfitlösung, wird die gelbe Farbe wieder hergestellt.

Überführung des gelben Körpers (XLVII) in den p-Oxy-o-disazofarbstoff (IL).

Zur Abspaltung des an die Azogruppe gebundenen Bisulfits muss der gelbe Körper mit verdünnter Natronlauge erwärmt werden; Soda oder Ammoniak sind nicht genügend wirksam. Gleichzeitig wird die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt und die Hydrazogruppe an der Luft zur Azogruppe oxydiert. Um eine weitergehende Zersetzung unter Stickstoffentwicklung, die hier leicht eintritt, ein-

¹⁾ Analogiefälle B. 17, 344 (1884); *Schultz'* Farbstoff-Tabellen VII. Aufl. No. 312.

zuschränken, wurden Versuche bei 90° und 70° ausgeführt; erstere verliefen günstiger, da bei 20 Minuten langem Erwärmen auf 70° neben dem neuen Produkt auch eine wesentliche Menge gelbes Ausgangsmaterial (wahrscheinlich jetzt als Dinatriumsalz) zurück-erhalten wurde.

5 g gelber Körper werden mit 100 cm³ 5-proz. Natronlauge auf 90° erwärmt. Langsam tritt Lösung mit tiefroter Farbe ein. Bei 70° ist bereits alles gelöst, und nachdem die Temperatur auf 90° gestiegen ist, beginnt nach etwa zwei Minuten ein roter Körper auszufallen. Man lässt noch etwa 10 Minuten bei 90°, wobei eine schwache Stickstoffentwicklung auftritt, und saugt nach dem Erkalten ab. (Untersuchung des Filtrats vgl. weiter unten.)

Die rote Paste wird mit 60 cm³ 50-proz. Alkohol ausgekocht und von einer kleinen Menge eines hellroten schwerlöslichen Nebenproduktes abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisieren 0,4 g glänzende, leuchtend rote Blättchen aus, die nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Nach einstündigem Erwärmen auf 100° sind sie gewichtskonstant.

3,98 mg Subst. gaben 8,20 mg CO₂ und 1,31 mg H₂O
 0,1340 g Subst. gaben 14,3 cm³ N₂ (14°, 738 mm)
 0,1214 g Subst. gaben 0,0616 g BaSO₄
 C₂₂H₁₅O₄N₄SNa Ber. C 58,12 H 3,33 N 12,34 S 7,06%
 Gef. „ 56,19 „ 3,68 „ 12,12 „ 6,97%

Abgesehen von dem zu niedrig gefundenen Kohlenstoff stimmen alle Werte auf die wasserfreie Formel. Das Atomverhältnis ist S:N:O = 0,25:1:1,07 oder ungefähr 1:4:4, sodass auf eine Sulfogruppe nur vier Stickstoffatome vorhanden sind, aber anstatt des fünften ein neues Sauerstoffatom eingetreten ist. Eine weitere Bestätigung der Struktur ergeben die nächsten Präparate.

Die erfolgte Oxydation der Hydrazo- zur Azogruppe ergibt sich wieder aus folgender Probe: Die Lösung in (pyridinhaltigem) Wasser gibt mit verdünntem alkalischem Hydroperoxyd keine Farbveränderung, wohl aber eine Farbvertiefung beim Erwärmen mit alkalischer Glucose.

Der Farbstoff ist nicht substantiv gegen Baumwolle, zieht aber auf Wolle schon beim Zusatz weniger Tropfen 10-proz. Essigsäure fast vollständig auf. Die orangefarbene Ausfärbung sieht einer Färbung mit Orange II (Mono-azofarbstoff aus Sulfanilsäure und β-Naphtol) sehr ähnlich.

Acetyl-derivat. 2 g Farbstoff werden mit Essigsäure-anhydrid überzichtet und unter Umschwenken langsam soviel Schwefelsäure zugetropft, bis die violette Farbe verschwindet und das gelbe Acetylderivat ausfällt. Nach 30 Min. wird in Wasser gegossen und der Niederschlag nach einigen Stunden abgenutzt. Er wird in 150 cm³ 50-proz. Alkohol heiss gelöst und nach dem Filtrieren mit 10 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Beim Erkalten fallen 1,5 g grünlich gelbe Kryställchen aus, die bei 120° getrocknet werden. Sie enthielten 11,61 % Stickstoff, während die Formel C₂₄H₁₈O₅N₄S 11,82% erfordert.

Wir haben bei der Gewinnung des roten Oxy-o-disazo-farbstoffs auch eine Aufklärung der reichlich vorhandenen Nebenprodukte versucht. Das alkalisch-wässrige Filtrat, welches nach Absaugen des roten Farbstoffs verblieb, wurde ausgesalzen und die gefällte tiefrote schmierige Paste in etwas Wasser gelöst. Durch verdünnte Essigsäure

liess sich ein rotstichig schwarzes körniges Pulver fällen, das wir unter dem Gesichtspunkt untersuchten, ob hier der „normal“ zu erwartende Amino-disazo-farbstoff XLVIII vorliegen könnte. Das Produkt wurde teils durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol, teils durch Umfällen aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gereinigt und war dann mikrokristallin. Es wurde bei 130° zur Konstanz getrocknet und enthielt nach der Analyse 8,05% Schwefel und 15,12 bzw. 15,39% Stickstoff, während ein Amino-disazo-farbstoff (Formel XLVIII) 7,24 % Schwefel und 16,24% Stickstoff erfordert. Das Produkt nähert sich also einigermaßen der Aminofornel, doch sollen keine Schlüsse auf die Konstitution gezogen werden.

Versuche mit dem Farbstoff aus p-Aminophenol und Schäffer-Säure
(Formeln L → LI → IL).

5,5 g p-Aminophenol wurden in einer Mischung von 12 cm³ konz. Salzsäure und 50 cm³ Eiswasser suspendiert und mit einer Lösung von 3,5 Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser bei 0° diazotiert.

Für die Kupplung wurden 20 g Schäffer-Salz (68-proz.) in 150 cm³ Wasser und 15 cm³ Natronlauge von 40° Bé gelöst und auf — 3° gekühlt. Beim Zugeben der Diazolösung stieg die Temperatur auf 0°. Durch eine gute Kältemischung sorgte man dafür, dass die Flüssigkeit bis zum Festwerden, d. h. auf etwa —5° abgekühlt wurde. Trotzdem trat eine Stickstoffentwicklung auf; offenbar verläuft die Kupplung langsam, sodass eine wesentliche Zersetzung nicht zu vermeiden war. Das Gemisch wurde drei weitere Stunden stark gekühlt und über Nacht bei Zimmertemperatur belassen. Am andern Tag wurde die tief violettbraune Lösung mit Essigsäure angesäuert und der unreine Farbstoff L als dunkle harzige Masse ausgesalzen.

Der Farbstoff war schwer zu reinigen, ergab aber auch ohnedies bei der Bisulfit-Phenylhydrazin-Reaktion die erwarteten Produkte. Die Masse wurde mit 200 cm³ technischer Bisulfitlösung und 7 g Phenylhydrazin 9 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei wurde ein gelber plastischer Körper (LI) erhalten, der gleich weiter verarbeitet wurde.

Er wurde mit 100 cm³ 5-proz. Natronlauge auf 90° erwärmt und 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Dabei fielen langsam rote Krystalle aus, die sich nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol als identisch mit dem p-Oxy-o-disazo-farbstoff (IL) erwiesen. (Aussehen, Löslichkeit, Art des Krystallisierens, tiefrote Lösung in konz. Schwefelsäure, am oberen Rand allmählich violett werdend; Eingiessen in Wasser gibt violette Färbung; Acetylderivat.)

Versuche mit dem Farbstoff aus O-Acetyl-p-aminophenol und Schäffer-Salz
(Formeln LII → IL).

Das O-Acetyl-p-aminophenol wurde nach den Angaben von *L. Galatis* dargestellt¹⁾. Experimentell ist dazu zu bemerken, dass man das Benzal-p-aminophenol, welches sich in kalter 20-proz. Natronlauge nicht glatt löst, zweckmässig zunächst mit 5 cm³ Pyridin-Wasser (1:1) verreibt und dann erst die Natronlauge zugibt. Nach erfolgter alkalischer Acetylierung und Abspaltung der Benzalgruppe mit Schwefelsäure liefert die Destillation im Vakuum wohl ein weisses Produkt, doch findet anscheinend teilweise Zersetzung statt, da das Destillat von neuem freies p-Aminophenol enthält, das durch Umkrystallisieren abzutrennen ist. Ausserdem gibt die Destillation zur Hälfte einen dunklen harzigen Rückstand. Wir haben daher teilweise auf die Destillation verzichtet und nur aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert.

7,5 g O-Acetyl-p-aminophenol werden in 100 cm³ 5-proz. Salzsäure bei Zimmertemperatur gelöst, bei 0° mit 10 cm³ 5-n. Natriumnitritlösung diazotiert und in eine Lösung von 20 g Schäffer-Salz

¹⁾ B. 59, 848 (1926).

(69-proz.) in 60 cm³ Wasser und 40 cm³ 10-proz. Natronlauge bei 0° eingegossen. Die Kupplung tritt sofort ein und es fällt der ziegelrote Farbstoff LII aus. Man setzt noch etwas verdünnte Natronlauge zu, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Eine schwache Stickstoffentwicklung liess sich nicht vermeiden. Nach einer Stunde wird die Farbpaste abgesaugt, mit Alkohol angeteigt und nach nochmaligem Absaugen im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 15 g.

Bisulfit-Phenylhydrazin-Reaktion: 10 g Farbstoff werden mit 100 cm³ technischer Bisulfitlösung und 3,5 g Phenylhydrazin 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde tritt bereits Lösung mit roter Farbe ein; weiterhin wird die Lösung immer gelbstichiger. Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen wird. Zur Reinigung wird er in 80 cm³ heissem Wasser gelöst, filtriert und mit 20 cm³ Bisulfitlösung und 20 cm³ Kochsalzlösung versetzt. Beim Erkalten fällt das gelbe Bisulfit-Additionsprodukt der o-Hydrazo-azoverbindung krystallinisch aus (Formel ähnlich wie XLIV).

Verseifung zum p-Oxy-o-disazo-farbstoff II: Die Abspaltung von Bisulfit, Verseifung der Acetoxygruppe und Oxydation der Hydrazogruppe findet beim Erwärmen mit Natronlauge statt, doch erhielten wir bei den ersten Versuchen infolge von Nebenreaktionen (Abspaltung von Phenylhydrazin?) nur 10% Ausbeute an dem gewünschten Farbstoff. Durch Zerlegung in kleine Portionen und vorsichtiges Arbeiten wurde die Ausbeute auf 25% verbessert.

2 g des gelben Körpers werden in 50 cm³ kochendem Wasser gelöst, mit 20 cm³ 10-proz. Natronlauge versetzt und die Temperatur auf 90° gehalten. Nach ein bis zwei Minuten beginnt sich der Farbstoff abzuschneiden; man lässt dann unter zeitweiligem Umrühren erkalten und erhält nach Absaugen 0,6 g des Farbstoffs II.

Darstellung des Farbstoffs p-Aminophenol → *Schäffer-Säure* (Formel L).

Da die direkte Kupplung von diazotiertem p-Aminophenol mit *Schäffer-Säure* kein reines Produkt ergibt, wurde der Farbstoff aus seinem Acetyl-derivat LII durch Verseifen dargestellt. 3 g Farbstoff aus O-Acetyl-p-aminophenol wurden in 100 cm³ 5-proz. Natronlauge gelöst eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wurde er nach Zugabe von 10 cm³ konz. Natronlauge noch $\frac{3}{4}$ Stunden erwärmt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einigen cm³ Kochsalzlösung versetzt, worauf der rote Farbstoff ausfiel. Nach dem Erkalten wurde derselbe abgesaugt und aus 35 cm³ 90-proz. Alkohol umkrystallisiert; er besteht aus leuchtend roten Nadelchen.

Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet, wobei die Farbe sich vertiefte.

0,0964 g Subst. gaben 6,5 cm³ N₂ (11°, 746 mm)

C₁₆H₁₁O₄N₂SNa Ber. N 8,00 Gef. N 7,85%

E) para-Disazo-farbstoffe.

Disulfosäure des p-Aminoazo-o-toluols.

Das in üblicher Weise bereitete¹⁾ Chlorhydrat des p-Aminoazo-o-toluols besteht aus glänzenden bräunlich roten Tafelchen und wird aus einer grossen Menge stark verd. Salzsäure umkrystallisiert. Die freie Base, welche durch Verreiben mit verd. Ammoniak erhalten wird, ist anfangs ölig, erstarrt dann und wird aus der dreifachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Da sie noch nicht rein ist, wird sie in der dreifachen Menge Äther aufgenommen und von einer dunklen Verunreinigung abfiltriert. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die mit Eis gekühlte Ätherlösung wird das Chlorhydrat als rötlich graues Pulver erhalten.

Es wird in die fünffache Menge 26-proz. Oleum ($d^{20} = 1,935$) eingetragen und zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird unter Eiskühlung die dreifache Menge Eiswasser langsam zugegeben. Nach zwei bis drei Stunden wird filtriert und auf Ton abgepresst. Am andern Tag wird die Disulfosäure in viel siedendem Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach nochmaligem Aufkochen wird vom Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat stark eingedampft, worauf beim Erkalten das Bariumsalz auskrystallisiert. Zur Analyse wird es aus Wasser umkrystallisiert und bei 140° getrocknet, worauf es wasserfrei ist.

0,2028 g Subst. gaben 0,0906 g $BaSO_4$

$C_{14}H_{13}O_6N_2S_2Ba$ Ber. Ba 26,33 Gef. Ba 26,29%

Ein bei 80° getrocknetes Salz erwies sich als Mono-hydrat. Es verlor bei 140° 3,54% Wasser; ber. für 1 H_2O 3,34%.

Die freie Sulfosäure wird durch Zerlegung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten. Sie ist bordeauxrot, während die entsprechende Disulfosäure des o-Aminoazo-p-toluols olive bzw. graugrün ist.

p-Disazo-farbstoff aus p-Aminoazo-o-toluol-disulfosäure und β -Naphthol (Formel XXXIII).

9,63 g Disulfosäure (0,025 Mol) werden mit 2,62 g wasserfreier Soda und 1,725 g Natriumnitrit (100-proz.) in 70 g Wasser gelöst und auf 3° gekühlt. Dazu lässt man eine eiskalte Mischung von 14 cm^3 konz. Salzsäure und 70 cm^3 Wasser zufließen. Augenblicklich erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem dicken Öl, das in etwa 10 Minuten dünnflüssig wird und langsam die Diazoverbindung in kleinen Krystallen abscheidet. Nach zwei Stunden lässt man die Suspension in eine unter 0° gekühlte Lösung von 3,63 g β -Naphthol in 14 cm^3 Natronlauge von 40° Bé. und 70 cm^3 Wasser einlaufen, so dass die Endreaktion alkalisch ist. Der rote Farbstoff wird nach einigen Stunden durch ein gehärtetes Filter abgesaugt. Die Paste wird mit 200 cm^3 50-proz. Alkohol eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, heiss filtriert und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Am nächsten Tag ist die Lösung zu einem dicken Krystallbrei erstarrt.

Das trockene Pulver entspricht ungefähr dem Ton pi 17 des Ostwald'schen Farbatlas, ist aber intensiver, leuchtender und etwas rotstichiger. Zur Analyse wurde eine Probe bei 140° getrocknet (hygroskopisch).

¹⁾ Vgl. R. Möhlau und H. Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, III. Aufl., S. 140.

0,2820 g Subst. gaben 22,30 cm³ N₂ (14°, 738 mm)
0,2156 g Subst. gaben 0,1664 g BaSO₄
0,2772 g Subst. gaben 0,0672 g Na₂SO₄
C₂₄H₁₈O₇N₄S₂Na₂ Ber. N 9,59 S 10,98 Na 7,89%
Gef. „ 8,99 „ 10,60 „ 7,85%

p-Disazo-farbstoff aus *p*-Aminoazo-*o*-toluol und β -Naphthol
(Formel XXIX).

2,25 g *p*-Aminoazo-*o*-toluol (0,01 Mol) wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst, mit 2 cm³ konz. Salzsäure versetzt und mit 2 cm³ einer 5-n. Natriumnitritlösung bei 0° diazotiert. Nachdem die Lösung weitere 15 Min. gerührt worden war, gab man 1,44 g β -Naphthol in fester Form zu, kühlte auf -6° und fällte den Farbstoff mit 1,7 cm³ Natronlauge von 40° Bé. Der erhaltene Farbstoff (roh 4,5 g) wurde aus der achtfachen Menge Benzol umkrystallisiert und zeigte den Smp. 165—167°.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Vergleich der Absorptionsspektren einiger *o*-Disazo-farbstoffe
mit denen der isomeren *p*-Verbindungen**

(9. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte¹⁾)

von Friedrich Bürki, Alfred Courtin und Paul Ruggli.

(11. XII. 31.)

Da die Konstitution farbiger Verbindungen am besten durch den optischen Vergleich mit Verbindungen bekannter Konstitution ermittelt wird, haben wir die Spektren von zwei *o*-Disazo-farbstoffen untersucht und mit denen der isomeren *p*-Disazo-farbstoffe verglichen. Die Darstellung der Verbindungen ist in der voranstehenden Arbeit beschrieben. Es handelt sich um folgende vier Farbstoffe:

- I. *o*-Disazo-farbstoff: *o*-Aminoazo-*p*-toluol gekuppelt mit β -Naphthol,
- II. Isomerer *p*-Disazo-farbstoff: *p*-Aminoazo-*o*-toluol gekuppelt mit β -Naphthol,
- III. *o*-Disazo-farbstoff: *o*-Aminoazo-*p*-toluol-disulfosäure gekuppelt mit β -Naphthol,
- IV. Isomerer *p*-Disazo-farbstoff: *p*-Aminoazo-*o*-toluol-disulfosäure gekuppelt mit β -Naphthol.

¹⁾ 8. Mitteilung voranstehend.

0,2820 g Subst. gaben 22,30 cm³ N₂ (14°, 738 mm)
0,2156 g Subst. gaben 0,1664 g BaSO₄
0,2772 g Subst. gaben 0,0672 g Na₂SO₄
C₂₄H₁₈O₇N₄S₂Na₂ Ber. N 9,59 S 10,98 Na 7,89%
Gef. „ 8,99 „ 10,60 „ 7,85%

p-Disazo-farbstoff aus *p*-Aminoazo-*o*-toluol und β -Naphthol
(Formel XXIX).

2,25 g *p*-Aminoazo-*o*-toluol (0,01 Mol) wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst, mit 2 cm³ konz. Salzsäure versetzt und mit 2 cm³ einer 5-n. Natriumnitritlösung bei 0° diazotiert. Nachdem die Lösung weitere 15 Min. gerührt worden war, gab man 1,44 g β -Naphthol in fester Form zu, kühlte auf -6° und fällte den Farbstoff mit 1,7 cm³ Natronlauge von 40° Bé. Der erhaltene Farbstoff (roh 4,5 g) wurde aus der achtfachen Menge Benzol umkrystallisiert und zeigte den Smp. 165—167°.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Vergleich der Absorptionsspektren einiger *o*-Disazo-farbstoffe
mit denen der isomeren *p*-Verbindungen**

(9. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte¹⁾)

von Friedrich Bürki, Alfred Courtin und Paul Ruggli.

(11. XII. 31.)

Da die Konstitution farbiger Verbindungen am besten durch den optischen Vergleich mit Verbindungen bekannter Konstitution ermittelt wird, haben wir die Spektren von zwei *o*-Disazo-farbstoffen untersucht und mit denen der isomeren *p*-Disazo-farbstoffe verglichen. Die Darstellung der Verbindungen ist in der voranstehenden Arbeit beschrieben. Es handelt sich um folgende vier Farbstoffe:

- I. *o*-Disazo-farbstoff: *o*-Aminoazo-*p*-toluol gekuppelt mit β -Naphthol,
- II. Isomerer *p*-Disazo-farbstoff: *p*-Aminoazo-*o*-toluol gekuppelt mit β -Naphthol,
- III. *o*-Disazo-farbstoff: *o*-Aminoazo-*p*-toluol-disulfosäure gekuppelt mit β -Naphthol,
- IV. Isomerer *p*-Disazo-farbstoff: *p*-Aminoazo-*o*-toluol-disulfosäure gekuppelt mit β -Naphthol.

¹⁾ 8. Mitteilung voranstehend.

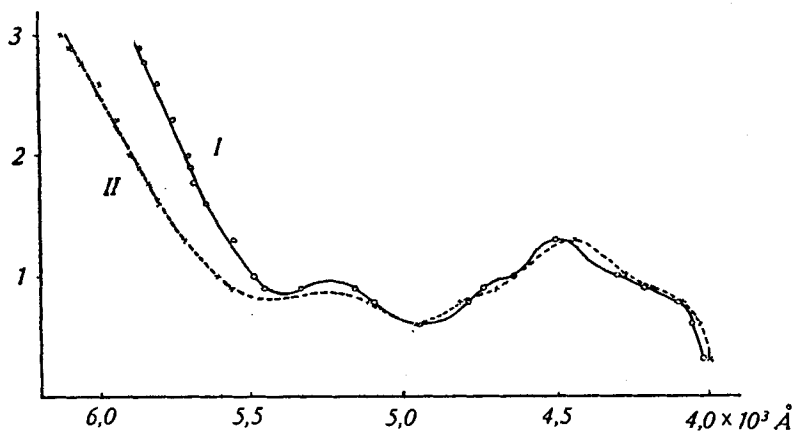
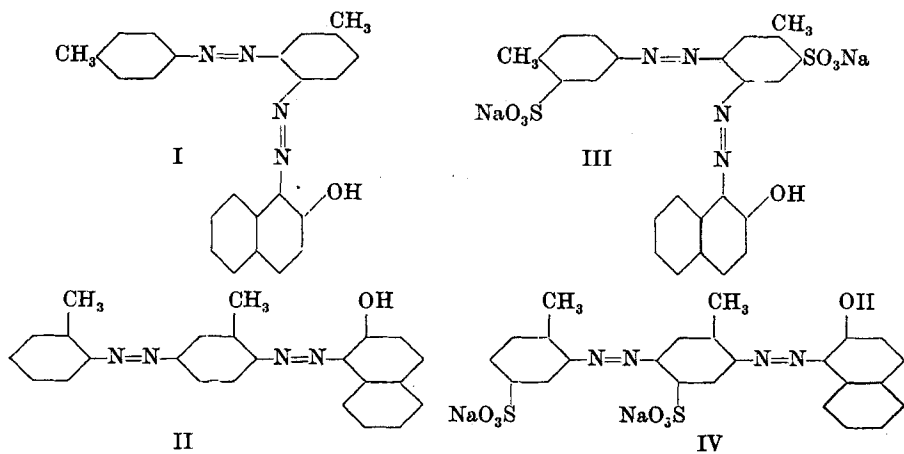


Fig. 1.

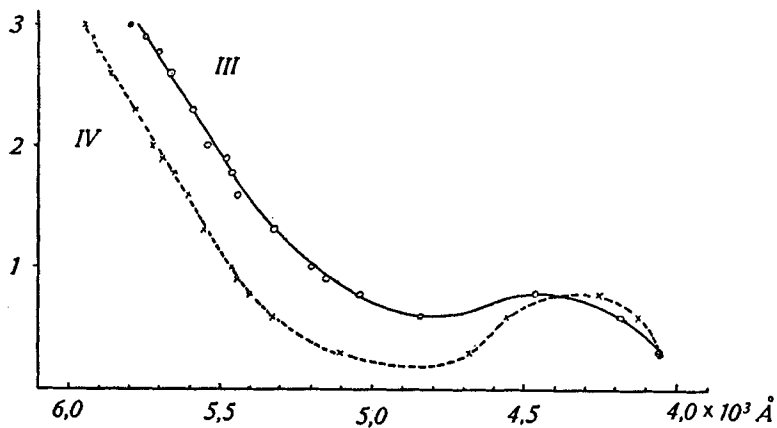


Fig. 2.

Aus den Kurven ersieht man, dass die p-Farbstoffe tieferfarbig sind, dass der Typus der spektralen Absorption aber derselbe ist, was auf analoge Konstitution der o-Verbindungen im Sinne der Disazostruktur hinweist.

Experimenteller Teil.

Das Absorptionsspektrum wurde nach der *Hartley-Baly-Methode*¹⁾ mit Hilfe eines Prismen-Spektrographen auf panchromatischen *Perutz-Platten* (Perchromo B) aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine Wolfram-Punktlichtlampe. Die Farbstofflösung befand sich in einem *Baly-Rohr* der Firma *Zeiss*.

Es wurden Aufnahmen von den Schichtdicken 10, 8, 6, 4, 2 cm gemacht und dieselbe Aufnahmeserie mit 10- und 100-fach verdünnten Lösungen wiederholt. Die konstante Belichtungszeit betrug zwei Minuten. Zu Eichzwecken machten wir über alle 15 Absorptionsspektren noch eine Aufnahme der Quecksilberlinien. Die Platten wurden nach einem zum Spektralapparat gehörigen Massstab ausgewertet und die Resultate auf Millimeterpapier aufgetragen. Die Abscisse enthält die Wellenlängen in Ångström-Einheiten, während auf der Ordinate die Logarithmen der Schichtdicken aufgetragen sind. Die Schichtdicken der verdünnteren Lösungen sind in Zehntelsmillimeter der Anfangskonzentration umgerechnet worden, so dass die 15 Aufnahmen der Anfangskonzentration mit den Schichtdicken 1000, 800, 600, 400, 200, 100, 80, 60, 40, 20, 10, 8, 6, 4, 2 Zehntelsmillimeter entsprechen.

Die nicht sulfonierten Farbstoffe I und II wurden in Chloroform gelöst; da diese Lösungen stärker absorbieren als diejenigen der sulfonierten Farbstoffe, wurde eine Anfangskonzentration von 0,02% gewählt. Die sulfonierten Farbstoffe III und IV wurden in 60-proz. Alkohol gelöst; ihre Anfangskonzentration war 0,1%.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt und Anstalt
für Organische Chemie.

Über peri-Disazofarbstoffe I

(10. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte²⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Courtin.

(11. XII. 31.)

Über peri-Disazo-Verbindungen (Typus I) ist wenig bekannt. Die nächstliegende Möglichkeit, ihre Darstellung von einer Tetrazo-Verbindung des 1,8-Naphtylen-diamins aus in Angriff zu nehmen, erscheint nach den bisherigen Erfahrungen wenig aussichtsvoll. Unter den gewöhnlichen Bedingungen entsteht bei Einwirkung von Nitritlösung auf Salze des 1,8-Naphtylen-diamins das rote Azimid³⁾ der

¹⁾ Vgl. *F. Weigert*, *Optische Methoden der Chemie*, Leipzig 1927, S. 205 ff.

²⁾ 9. Mitteilung voranstehend.

³⁾ *A. de Aguiar*, *B.* 7, 309 (1874).

Aus den Kurven ersieht man, dass die p-Farbstoffe tieferfarbig sind, dass der Typus der spektralen Absorption aber derselbe ist, was auf analoge Konstitution der o-Verbindungen im Sinne der Disazostruktur hinweist.

Experimenteller Teil.

Das Absorptionsspektrum wurde nach der *Hartley-Baly-Methode*¹⁾ mit Hilfe eines Prismen-Spektrographen auf panchromatischen *Perutz-Platten* (Perchromo B) aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine Wolfram-Punktlichtlampe. Die Farbstofflösung befand sich in einem *Baly-Rohr* der Firma *Zeiss*.

Es wurden Aufnahmen von den Schichtdicken 10, 8, 6, 4, 2 cm gemacht und dieselbe Aufnahmeserie mit 10- und 100-fach verdünnten Lösungen wiederholt. Die konstante Belichtungszeit betrug zwei Minuten. Zu Eichzwecken machten wir über alle 15 Absorptionsspektren noch eine Aufnahme der Quecksilberlinien. Die Platten wurden nach einem zum Spektralapparat gehörigen Massstab ausgewertet und die Resultate auf Millimeterpapier aufgetragen. Die Abscisse enthält die Wellenlängen in Ångström-Einheiten, während auf der Ordinate die Logarithmen der Schichtdicken aufgetragen sind. Die Schichtdicken der verdünnteren Lösungen sind in Zehntelsmillimeter der Anfangskonzentration umgerechnet worden, so dass die 15 Aufnahmen der Anfangskonzentration mit den Schichtdicken 1000, 800, 600, 400, 200, 100, 80, 60, 40, 20, 10, 8, 6, 4, 2 Zehntelsmillimeter entsprechen.

Die nicht sulfonierten Farbstoffe I und II wurden in Chloroform gelöst; da diese Lösungen stärker absorbieren als diejenigen der sulfonierten Farbstoffe, wurde eine Anfangskonzentration von 0,02% gewählt. Die sulfonierten Farbstoffe III und IV wurden in 60-proz. Alkohol gelöst; ihre Anfangskonzentration war 0,1%.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt und Anstalt
für Organische Chemie.

Über peri-Disazofarbstoffe I

(10. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte²⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Courtin.

(11. XII. 31.)

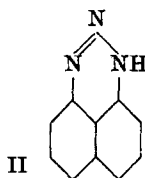
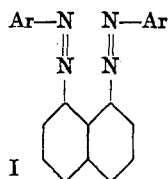
Über peri-Disazo-Verbindungen (Typus I) ist wenig bekannt. Die nächstliegende Möglichkeit, ihre Darstellung von einer Tetrazo-Verbindung des 1,8-Naphtylen-diamins aus in Angriff zu nehmen, erscheint nach den bisherigen Erfahrungen wenig aussichtsvoll. Unter den gewöhnlichen Bedingungen entsteht bei Einwirkung von Nitritlösung auf Salze des 1,8-Naphtylendiamins das rote Azimid³⁾ der

¹⁾ Vgl. *F. Weigert*, *Optische Methoden der Chemie*, Leipzig 1927, S. 205 ff.

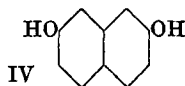
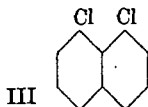
²⁾ 9. Mitteilung voranstehend.

³⁾ *A. de Aguiar*, *B.* 7, 309 (1874).

Formel II. Immerhin konnte *H. Erdmann*¹⁾ eine teilweise normale Tetrazotierung des peri-Diamins durch Überführung in 1,8-Dichlor-naphtalin (III) beweisen, doch ist die Ausbeute infolge Zersetzlichkeit des Zwischenproduktes minimal.



Mehr Aussicht bietet die Kupplung eines geeigneten Dioxy-, Diamino- oder Aminoxy-naphtalins mit zwei Mol einer Diazoverbindung, sofern man Sorge trägt, dass die beiden eintretenden Azogruppen in peri-Stellung zueinander stehen. Verschiedene Verbindungen kommen hier als möglich in Betracht²⁾ und werden von uns auf ihren Kupplungsort untersucht. Am sichersten wählt man aber als Kupplungskomponente das 2,7-Dioxy-naphtalin (IV), welches durch Alkalischmelze aus Naphtalin-2,7-disulfosäure gewonnen wird. Da eine Kupplung in para-Stellung zum Auxochrom hier nicht möglich ist, muss die Kupplung in ortho-Stellung zu den Hydroxylgruppen erfolgen. Da weiterhin erfahrungsgemäss beim 2-Naphtol und seinen Analogen nur die 1-Stellung, nicht aber die 3-Stellung als „wahre“ ortho-Stellung fungiert³⁾, ist beim 2,7-Dioxy-naphtalin ein Eintritt der Azogruppen in 1- und 8-Stellung, also in peri-Stellung zueinander, zu erwarten.



E. Nötting und *Rohrbach* haben, wie aus einer kurzen Vortragsnotiz⁴⁾ hervorgeht, mit zwei Mol Diazo-naphtionsäure einen braunen Disazo-farbstoff erhalten, der weiter nach einem Patent der Firma *L. Cassella & Co.*⁵⁾ durch Reduktion in ein Diamino-dioxy-naphtalin

¹⁾ A. 247, 365 (1888).

²⁾ *G. Heller* und *H. Kretschmann* erhielten aus 1,8-Dioxy-naphtalin und 2 Mol diazotiertem Anilin in essigsaurer Lösung bei nicht glatter Reaktion einen in Alkali unlöslichen Disazo-farbstoff. Sie vermuten Kupplung in 4- und 5-Stellung, doch kommt für die zweite Kupplung statt der 5-Stellung auch die 7-Stellung in Betracht. B. 54, 1098 (1921).

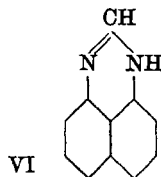
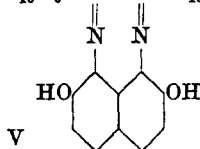
³⁾ Vgl. z. B. *J. Obermiller*, J. pr. [2] 126, 279 bis 281 (1930) und die bekannte Erfahrung, dass bei dauerhaft besetzter 1-Stellung keine Kupplung oder höchstens die Bildung einer Diazo-amido- oder Diazo-oxy-verbindung eintritt.

⁴⁾ Sitzungsbericht der Schweiz. Chem. Ges. vom 16. II. 1907; vgl. Arch. Gen. 1907.

⁵⁾ D. R. P. 108 166, Frdl. 5, 171 (1899). Bei der weiteren Patentliteratur über die Kupplung scheint es sich nur um Mono-azofarbstoffe zu handeln. Vgl. Frdl. 4, 689, 805.

übergeht, welches chromierte Wolle blauschwarz färbt. Auch *F. Kaufler* und *E. Bräuer*¹⁾ haben die Kupplung untersucht, und zwar mit zwei Mol des energisch kuppelnden Diazo-p-nitranilins. Sie erhielten ein trennbares Gemisch von Mono-azofarbstoff und 10 bis 20% Dis-azofarbstoff. Neben diesen Angaben existieren ältere Versuche von *A. Clausius*²⁾, nach welchen das 2,7-Dioxy-naphtalin nur zu einmaliger Kupplung befähigt sein soll; auch bildet es mit salpetriger Säure nur eine Mononitrosoverbindung. Nach diesen Angaben scheint eine vorhandene Azogruppe immerhin einen gewissen hindernden oder wenigstens erschwerenden Einfluss auf den Eintritt einer zweiten Azogruppe in peri-Stellung auszuüben.

Da uns nicht nur die präparative, sondern auch die färberische Seite der Frage interessierte, haben wir uns an die wasserlöslichen Farbstoffe gehalten. Es kam uns zunächst darauf an, die Konstitution des Farbstoffs aus zwei Mol Diazo-naphtionsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin entsprechend der Formel V sicherzustellen. Dies ist einwandfrei möglich, wenn es gelingt, die in 1,8-Stellung stehenden Gruppen unter Bildung eines peri-Rings miteinander zu verknüpfen. Hier kommt in erster Linie das Ringsystem des Perimidins (VI) in Betracht, welches nach den schönen Untersuchungen von *F. Sachs*, *O. Dimroth* u. a. durch Ringschluss von peri-Diaminen mit Ameisensäure entsteht.

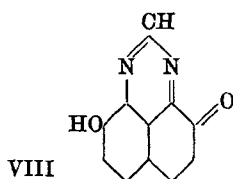
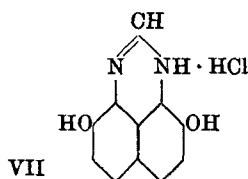


Wir haben daher die Reduktion des Farbstoffs V mit Stannochlorid und Chlorwasserstoff in hochprozentiger Ameisensäure vorgenommen und erhielten dabei durch reduktive Spaltung zu 1,8-Diamino-2,7-dioxy-naphtalin und Ringschluss mit der Ameisensäure das Chlorhydrat des noch unbekanntem 2,7-Dioxy-1,8-perimidins (VII) in schönen bräunlich orangen Nadeln. Dieses Chlorhydrat löst sich in kaltem, besser in warmem Wasser mit gelber bis hellbrauner Farbe. Setzt man vorsichtig verdünntes Ammoniak zu, so fällt die freie Perimidin-Base zunächst in hellgelben Nadelchen aus; doch tritt momentane Oxydation des gelösten Anteils zu einer blauen Lösung auf, was natürlich durch Schütteln beschleunigt wird. Bei Zusatz eines Tropfens Natronlauge geht alles mit tiefblauer Farbe in Lösung. Die blaue Lösung enthält die Alkaliver-

¹⁾ B. 40, 3270 (1907).

²⁾ B. 23, 523 (1890).

bindung des entsprechenden Oxy-perimidin-chinons (Formel VIII), welches durch Salzsäure als tiefroter Niederschlag gefällt wird. Präparativ haben wir die Darstellung dieses Oxy-chinons meist so vorgenommen, dass wir die Lösung des Oxy-perimidin-chlorhydrates (VII) mit Ferrichlorid oxydierten. Man erhält dann das Oxy-chinon (VIII) in schönen schwarzroten Nadeln. Die tiefe Farbe beruht auf der gleichzeitigen Anwesenheit einer phenolischen Molekelhälfte (inneres Chinhydron).



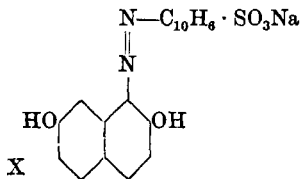
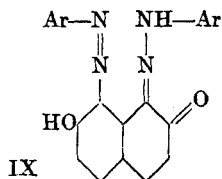
Durch diese Reaktionen ist die Struktur des peri-Disazo-farbstoffes im Sinne der Formel V sichergestellt.

Die Titration mit Titantrichlorid gelingt nur unter gewissen im experimentellen Teil angegebenen Vorsichtsmaßregeln.

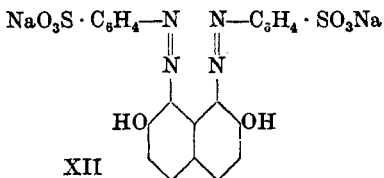
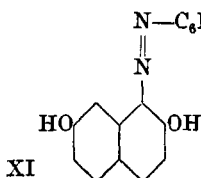
Der Farbstoff ist nicht substantiv gegen Baumwolle. Auf Wolle können je nach den Bedingungen verschiedene Töne erzielt werden. Wenn der Farbstoff lauwarm gelöst, dann angesäuert und nach Einbringen der Wolle zum Sieden erwärmt wird, ist die 2-proz. Färbung rötlich-braun; diese Nuance entspricht dem unveränderten Farbstoff. Wird jedoch der Farbstoff heiss und neutral gelöst, so schlägt er alsbald nach Blau um; fügt man erst dann die Wolle und Essigsäure zu, so färbt sich die Wolle bei 2% Farbstoff trüb dunkelviolett und dann braun (nachchromiert dunkelbraun); stärkere Lösungen geben schwarzbraun oder bei 6% Farbstoff ein volles Schwarz. Nachchromieren vertieft alle Färbungen etwas.

Die kalte wässrige Lösung des Farbstoffs ist dunkel rotbraun; sie ist aber, wie schon aus dem neutralen Färberversuch hervorging, nicht stabil. Bei mehrtägigem Stehen, schnell beim Erwärmen auf 80 bis 100°, geht sie in Blau über. Diese Umwandlung wurde untersucht, konnte aber noch nicht völlig aufgeklärt werden. Wir ziehen bei der blauen Verbindung eine Umlagerung der einen Molekelhälfte zu einem Chinon-hydrazon, etwa im Sinne der Formel IX, in Betracht. Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, dass das Oxy-perimidin-chinon (VIII) als Natriumsalz ebenfalls blau ist. Die blau gewordene Farbstofflösung wird durch Zinkstaub und Säure leicht schon in der Kälte entfärbt; gegen Titantrichlorid zeigt sie einen ähnlichen Titrationswert wie die unveränderte Lösung. Es gelang dann auch, die blaue Substanz krystallisiert zu erhalten; sie war noch

nicht ganz rein, doch deutet die Analyse auf Abspaltung einer Sulfogruppe hin.



Wir haben auch den Mono-azofarbstoff X mit einem Mol Diazo-naphtionsäure dargestellt; er ist als Pulver dunkelrot, in Lösung rein rot und färbt Wolle tiefrot, etwa wie Echtrot A. Ferner wurden die beiden Farbstoffe aus einem bzw. zwei Mol Sulfanilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin dargestellt. Der Mono-azofarbstoff XI ist braun und schlägt mit Alkali nach Violett um; er färbt Wolle mattbraun. Der Disazo-farbstoff XII gibt ein tieferes Braun, das im Gegensatz zum Monoazo-farbstoff alkaliecht ist.



Eine doppelte Kupplung gelingt beim 2,7-Dioxy-naphtalin nur mit energisch kuppelnden Diazo-komponenten und ist dadurch einigermaßen eingeschränkt. Wir suchen daher nach weiteren Darstellungsmöglichkeiten für peri-Disazofarbstoffe.

Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir verbindlichst für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial.

Experimenteller Teil.

2,7-Dioxy-naphtalin (Formel IV).

Die Substanz wurde uns in freundlicher Weise von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel zur Verfügung gestellt. Zum Teil haben wir das Präparat selber nach der Vorschrift von *Weber*¹⁾ mit einigen Abänderungen dargestellt.

Die Unbequemlichkeit der Laboratoriumsdarstellung beruht auf der hohen Temperatur (bis 300°), der Empfindlichkeit gegen Luft und dem starken Schäumen, was entweder grosse Gefässe erfordert oder nur kleine Substanzmengen zu verarbeiten gestattet. Wir benutzten einen Kupferzylinder²⁾ von 26 cm Höhe und 12 cm Durchmesser. Der mittels Bajonettverschluss befestigte Deckel trägt in seiner mittleren Durchbohrung eine Stopfbüchse mit starkem kupfernen Rührer, der den Boden und unteren Teil der Zylinderwand bestreicht. Die Stopfbüchse wird mittels einer Bleirohrspirale durch kaltes Wasser gekühlt. Der Deckel trägt weiterhin an der einen Seite ein Einleitungsrohr für Stickstoff, an der andern Seite ein kurzes, durchgehendes, 18 mm weites Rohr, dessen Rand innen

¹⁾ B. 14, 2206 (1881); vgl. auch *V. Merz* und *W. Weith*, B. 10, 1233 (1877).

²⁾ Hergestellt vom Institutsmechaniker Herrn *A. Kohler*.

1 cm vorsteht, damit das einzutragende granuliertes Natriumhydroxyd direkt in die Schmelze fällt. Nach aussen kann das Rohr mit einem Kork und einem durchgehenden abwärts gebogenen Glasrohr versehen werden, damit das verdampfende Wasser, begünstigt durch den Stickstoffstrom, entweicht.

80 g gepulvertes Natriumsalz der Naphtalin-2,7-disulfosäure werden in 240 cm³ kochendem Wasser gelöst und in den Zylinder gegeben, der in einem geräumigen Ölbad befestigt ist. Unter mechanischem Rühren und Überleiten von Stickstoff wird die Temperatur langsam gesteigert und allmählich 240 g Natriumhydroxyd in rotulis eingetragen. Das Eintragen muss wegen des Schäumens langsam erfolgen; das Schäumen hört erst bei 160° auf. Schliesslich erhitzt man das Ölbad auf 295 bis 300° und hält 6 Stunden bei dieser Temperatur. Wenn das Rührwerk hierbei versagt, kann es abgestellt werden.

Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze aus dem Zylinder gebrochen, auf Erbsengrösse zerkleinert und in einer grossen Porzellanschale mit 1200 cm³ konz. roher Salzsäure aufgenommen, wobei das Dioxy-naphtalin mit viel Kochsalz gemischt ausfällt. Um die Auflösung der letzten Anteile der Schmelze zu bewirken, lässt man die ganze Masse über Nacht in einem verschlossenen *Erlenmeyer*-Kolben unter Stickstoff stehen. Wenn alles umgesetzt ist, wird der gesamte Niederschlag durch ein gehärtetes Filter abgesaugt und durch Verreiben mit Wasser das Kochsalz entfernt. Das ungelöste Dioxy-naphtalin wird aus einem Liter heissem Wasser unter Zusatz von wenig Bisulfatlösung und Tierkohle umkristallisiert. Da es in kaltem Wasser nennenswert löslich ist, setzt man der heissen filtrierten Lösung 150 bis 200 g Kochsalz zu. Beim Erkalten erhält man 13 bis 14 g 2,7-Dioxy-naphtalin in grauweissen Kryställchen vom Smp. 183° (*Weber*: 184°). Die Ausbeute (90% d. Th.) bleibt zwar hinter der maximalen von *Weber* erreichten erheblich zurück, doch ist das Produkt gleich rein.

Die Lösung gibt mit Ferrichlorid eine unbeständige blaugrüne Färbung, mit Chlorkalklösung die schon von *Ebert* und *Merz*¹⁾ erwähnte Dunkelrotfärbung, die bald in braun übergeht; die Reaktion mit Dichromat ist nicht charakteristisch.

*peri-Disazo-farbstoff: 2 Mol Naphtionsäure gekuppelt mit 2,7-Dioxy-naphtalin*²⁾ (Formel V).

13,4 g (0,042 Mol statt der berechneten 0,040 Mol) Natrium-naphtionat (mit 4 H₂O) und 3,2 g Natriumnitrit werden in 125 cm³ Wasser gelöst, gekühlt und unter weiterer Kühlung in die kalte Mischung von 3,6 g konz. Schwefelsäure und 40 cm³ Wasser eingerührt. Nach zehn Minuten wird durch ein gehärtetes Filter abgesaugt. Die Diazopaste wird mit etwas Wasser angeteigt und mit höchstens 100 cm³ Wasser in einem *Erlenmeyer*-Kolben gespült, der eine vorgekühlte Lösung von 3,2 g 2,7-Dioxy-naphtalin (0,02 Mol) in 16 cm³ 10-proz. Natronlauge und 40 cm³ 20-proz. Sodalösung enthält. Die Auflösung des Dioxy-naphtalins und die Kupplung haben wir aus Vorsicht im Stickstoffstrom vorgenommen. Wesentlich ist, dass die Kupplung in möglichst konzentrierter Lösung stattfindet.

Der Kolben wird nach erfolgter Zugabe verschlossen und das Reaktionsgemisch unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird im Verlauf von einer Stunde auf 50° erwärmt und mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung

¹⁾ B. 9, 610 (1876).

²⁾ Vgl. *L. Cassella & Co.*, D. R. P. 108 166; Frdl. 5, 171.

von 50° versetzt. Beim Erkalten fällt der Farbstoff in prächtig glitzernden Kryställchen aus. Nach dem Absaugen wird die Farbstoffpaste von einer kleinen Menge eines Nebenproduktes (anscheinend Mono-azofarbstoff) befreit, indem man sie dreimal mit je 60 cm³ 80-proz. Alkohol kurz aufkocht und heiss kräftig abnutscht.

Mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit der wässrigen Lösung haben wir das Präparat direkt im Vakuumexsikkator getrocknet und frisch pulverisiert. Dann wurde es mit 75 cm³ über Kaliumcarbonat destilliertem Aceton 10 Minuten unter Rückfluss gekocht und nach erneutem Absaugen bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1344 g Subst. gaben 9,3 cm³ N₂ (11°, 734 mm) (schwer verbrennlich)

0,2022 g Subst. gaben 0,1376 g BaSO₄

$C_{30}H_{18}O_8N_4S_2Na_2$	Ber. N 8,33	S 9,54%
	Gef. „ 7,94	„ 9,35%

Titration mit Titantrichlorid: Wegen der im theoretischen Teil beschriebenen Veränderlichkeit der wässrigen Lösung wurde für jeden Versuch eine frisch bereitete Lösung von 0,100 g Farbstoff in 50 cm³ lauwarmem Wasser verwendet. Bei den ersten Versuchen zur direkten Titration konnte die Lösung überhaupt nicht entfärbt werden, da die anfänglich rotbraune Lösung intermediär ein schwerlösliches rotes Zwischenprodukt ausschied, das nur schwierig weiter reagierte.

Die Titration gelang schliesslich am besten indirekt derart, dass die Farbstofflösung kalt mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge Titantrichloridlösung versetzt und dann 15 Minuten gekocht wurde, bis die Farbe in ein schwaches Rosa übergegangen war. Nach Zusatz von 5 cm³ konz. Salzsäure wurde eine bekannte Menge einer Standard-Methylenblaulösung zugegeben. Durch Wiederholung des Versuches mit verschiedenen Mengen Titanlösung musste der Punkt getroffen werden, wo das Methylenblau gerade verbraucht wurde und ein nachträglicher kleiner Zusatz nicht mehr sofort verschwand. Diese umständliche Methode war deshalb nötig, weil überschüssiges Methylenblau wegen der gleichfalls reduzierenden Spaltprodukte des Farbstoffs in diesem Fall nicht exakt zurücktitriert werden konnte.

In drei übereinstimmenden Versuchen brauchten je 0,1 g Farbstoff 11,8 cm³ 0,1814-n. TiCl₃ und 50 cm³ Methylenblaulösung, die ihrerseits 9,706 cm³ 0,1-n. TiCl₃ äquivalent waren. Demnach waren verbraucht 11,70 cm³ 0,1-n. TiCl₃; berechnet sind 11,90 cm³.

Übergang in die blaue Verbindung: Beim Erwärmen wird die rotbraune wässrige Farbstofflösung bei etwa 65° violettbraun und dann blau. Die feste blaue Verbindung erhielten wir folgendermassen: 2 g des braunen Farbstoffs wurden in 70 cm³ warmem Wasser gelöst, filtriert und einige Minuten auf 100° erwärmt. Dabei trat der Umschlag nach blau ein, und ein dunkler krystalliner bronze-glänzender Körper fiel aus. Durch Zusatz von Kochsalzlösung wurde die Fällung noch vermehrt. Das nach dem Erkalten abgesaugte¹⁾ blauschwarze Produkt wurde aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und 5 Stunden bei 130° getrocknet, doch konnte eine befriedigende Gewichtskonstanz nicht erzielt werden, da das Gewicht im Exsikkator zunahm.

¹⁾ Das Filtrat gab beim Sättigen mit Kochsalz noch 0,1 g einer roten Substanz.

Eine analysierte Probe enthält

C 51,54, H 3,57, N 8,84, S 5,83, Na 3,57, O 26,65%.

Dies entspricht einem Atomverhältnis 30 C : 4 N : 1,26 S; die Substanz war also nicht rein, zeigt aber einen starken Rückgang des Schwefelgehaltes (Abspaltung einer Sulfogruppe?).

Säuert man die wässrige blaue Lösung an und gibt Zinkstaub zu, so tritt in der Kälte Entfärbung ein; an der Luft wird die farblose Lösung rotviolett und dann nach mehreren Stunden grün. (Der braune ursprüngliche Farbstoff wird bei gleicher Behandlung bedeutend langsamer reduziert.) Versetzt man die blaue Lösung mit einer Spur Hydrosulfit oder einem Tropfen Bisulfitlösung, so schlägt die Farbe in Braunrot um, das der ursprünglichen Farbe sehr ähnlich ist. Kocht man die angesäuerte blaue Lösung längere Zeit mit Zinkstaub und Salzsäure, bis sich an der Luft keine rotviolette Farbe mehr zeigt, so lässt sich durch verd. Schwefelsäure beim Erkalten das schwerlösliche Sulfat des 1,8-Diamino-2,7-dioxy-naphtalins abscheiden.

2,7-Dioxy-perimidin (Formel VII).

5 g des vorher beschriebenen rotbraunen peri-Disazo-farbstoffs werden in 100 g 85-proz. technischer Ameisensäure ohne Erwärmen gelöst bzw. suspendiert, 20 g Stannochlorid zugegeben und solange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich die dunkle Farbe aufhellt und alles in eine olivgraue Suspension übergegangen ist. Nunmehr erwärmt man langsam und lässt zwei Stunden am Rückflusskühler sieden, worauf heiss durch eine Glassinter-Nutsche abgesaugt wird. Der ungelöste Rückstand besteht im wesentlichen aus Naphtionsäure.

Das Filtrat ist dunkelbraun und enthält das Hexachlorostanniat des Dioxy-perimidins. Es wird mit Wasser auf 300 cm³ verdünnt, erwärmt und während einer Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Wenn die Fällung der Zinnsulfide vollständig ist, so werden diese abgesaugt und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen. Wenn bei nochmaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff in das nun gelbe Filtrat keine Fällung mehr entsteht, wird dasselbe im Rundkolben im Vakuum auf dem Wasserbad bis auf etwa 100 cm³ eingedampft. Dabei krystallisieren orange Nadeln, die noch mit wenig Naphtionsäure verunreinigt sind. Das nach Erkalten abgesaugte Rohprodukt wird daher erneut in 60 cm³ heissem Wasser gelöst, von der ungelösten Naphtionsäure durch Filtrieren getrennt und mit 30 cm³ heisser 10-proz. Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat des 2,7-Dioxy-perimidins in schönen bräunlich orangen verfilzten Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 0,9 g oder etwa 50% der Theorie.

0,1276 g Subst. gaben 13,7 cm³ N₂ (14°, 737 mm)

0,1050 g Subst. gaben 0,0640 g AgCl

C₁₁H₈O₂N₂, HCl · Ber. N 11,85 Cl 14,99%

Oxy-perimidin-chinon (Formel VIII).

Das Oxy-chinon kann aus dem Dioxy-perimidin durch Oxydation mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung gewonnen und mit Säure ausgefällt werden. Für präparative Zwecke wurde meist Ferrichlorid verwendet.

0,4 g Dioxy-perimidin-chlorhydrat werden in 30 cm³ Wasser gelöst und vorsichtig mit Ferrichloridlösung versetzt, wobei zunächst eine rotviolette Färbung auftritt. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis die überstehende Lösung blau ist und sich ein dunkelrotes Pulver ausgeschieden hat, das abfiltriert wird. Es ist wenig löslich in Wasser mit blauer Farbe; in Alkohol löst es sich ebenfalls ziemlich wenig, und zwar mit roter Farbe. Zur Reinigung wird das Oxy-chinon in der etwa 200-fachen Menge heissem Alkohol gelöst. Die besten Krystalle wurden erhalten, als die erkaltete Lösung mit einem Drittel ihres Volumens Äther versetzt und dann in einer Schale auf etwa ein Fünftel eingedunstet wurde. Das Oxy-chinon krystallisierte hierbei in 1 bis 2 mm langen rötlich schwarzen metallisch glänzenden Nadeln. Dieselben zeigen keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern werden bei etwa 160° blau, indem die Kryställchen zerfallen.

In Ammoniak oder besser verd. Natronlauge löst sich die Substanz mit intensiv blauer Farbe und ist durch Zusatz von Säuren wieder als tieferer Niederschlag fällbar.

4,643 mg Subst.	gaben 11,25 mg CO ₂	und 1,35 mg H ₂ O
2,967 mg Subst.	gaben 0,361 cm ³ N ₂	(23°, 747 mm)
C ₁₁ H ₄ O ₂ N ₂	Ber. C 66,64	H 3,05 N 14,14%
	Gef. „ 66,26	„ 3,25 „ 13,79%

Mono-azofarbstoff aus 1 Mol Naphthionsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin (Formel X).

6,7 g (0,021 Mol)¹⁾ Natrium-naphthionat (4 H₂O) werden diazotiert, die abgesaugte Diazopaste in etwa 100 cm³ Wasser aufgeschlämmt und in eine Lösung von 3,2 g (0,02 Mol) 2,7-Dioxy-naphtalin in 16 cm³ 10-proz. Natronlauge und 60 cm³ 10-proz. Sodalösung bei 10° eingegossen. Nun wird gut geschüttelt, noch eine Stunde mit Eis gekühlt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am folgenden Tag wird auf 50° erwärmt und mit 100 cm³ warmer Kochsalzlösung versetzt. Nach einigen Minuten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von roten Kryställchen, die nach Erkalten abgeseugt werden.

Die wässrige Lösung gibt mit Alkalien keinen Farbumschlag. Verd. Schwefelsäure flockt den Farbstoff fast vollkommen aus. Eine 4-proz. Färbung auf Wolle in saurem Bad zeigt ein reines Rot.

¹⁾ Der geringe Überschuss wurde genommen, um kleine Verluste beim Absaugen der Diazoverbindung zu decken.

Mono-azofarbstoff aus 1 Mol Sulfanilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin
(Formel XI).

Die Darstellung erfolgt ganz analog derjenigen des Mono-azo-farbstoffs aus Naphthionsäure. Kochsalz fällt den Farbstoff nicht aus der Lösung aus, daher wurde diese mit dem 1,5-fachen Volum Alkohol versetzt. Der Farbstoff fällt zuerst harzig aus, wird aber nach zweistündigem Stehen in Eis krystallin und kann abgesaugt werden. Er wird in Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure gefällt. Der umgefällte Farbstoff löst sich mit brauner Farbe in Wasser; Soda oder Natronlauge bewirken einen Umschlag nach Violett. Eine 4-proz. Färbung auf Wolle im sauren Bad ist hellbraun; beim Erwärmen mit Seifenlösung blutet der Farbstoff stark ab und die Lösung färbt sich violett.

Peri-disazo-farbstoff aus 2 Mol Sulfanilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin
(Formel XII).

7,26 g Sulfanilsäure (0,042 Mol) werden diazotiert, abgesaugt und bei 10° in eine Lösung von 3,2 g (0,02 Mol) 2,7-Dioxy-naphtalin in 16 cm³ 10-proz. Natronlauge und 40 cm³ 20-proz. Sodalösung eingetragen. Unter häufigem Umschwenken lässt man das Gemisch zwei Stunden in Eis und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Mit Kochsalz lässt sich der Farbstoff schwer aussalzen; die Lösung wurde daher bei 50° mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und nach Erkalten in Eis gestellt. Der Farbstoff fiel zuerst plastisch aus; nach mehrstündigem Stehen in Eis wurde er krystallinisch und liess sich absaugen. Er besteht aus dunklen Blättchen, die sich in Wasser mit brauner Farbe lösen. Seine Lösung verändert sich beim Kochen nicht sichtbar und ist auch nicht alkaliempfindlich. Eine 4-proz. Färbung auf Wolle zeigt ein reines Braun und ist im Gegensatz zum Mono-azofarbstoff seifenecht.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Gasometrische und polarimetrische Untersuchungen zur Photolyse
von Fructose und Glucose**

von August L. Bernoulli und Remy Cantieni.

(8. XII. 31.)

Literaturübersicht.

1910. Unter der Einwirkung von ultravioletten Strahlen bildet Fructose Formaldehyd, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Methylalkohol, Aldehyde und Säuren¹⁾.

1910. Wässrige Lösungen von Fructose und Glucose entwickeln beim Belichten mittels der Quecksilber-Lampe Gase folgender Zusammensetzung²⁾ (auf 100 Teile Gesamtgas umgerechnet):

	CO	CH ₄	H ₂	CO ₂
Fructose . . .	72,2	7,0	7,8	13,0
Glucose . . .	9,8	9,8	62,3	18,0

¹⁾ H. Bierry, V. Henry, A. Ranc, C. r. 151, 316 (1910); siehe auch Bioch. Z. 64, 257 (1914).

²⁾ D. Berthelot und H. Gaudschon, C. r. 151, 395 (1910).

Mono-azofarbstoff aus 1 Mol Sulfanilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin
(Formel XI).

Die Darstellung erfolgt ganz analog derjenigen des Mono-azo-farbstoffs aus Naphthionsäure. Kochsalz fällt den Farbstoff nicht aus der Lösung aus, daher wurde diese mit dem 1,5-fachen Volum Alkohol versetzt. Der Farbstoff fällt zuerst harzig aus, wird aber nach zweistündigem Stehen in Eis krystallin und kann abgesaugt werden. Er wird in Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure gefällt. Der umgefällte Farbstoff löst sich mit brauner Farbe in Wasser; Soda oder Natronlauge bewirken einen Umschlag nach Violett. Eine 4-proz. Färbung auf Wolle im sauren Bad ist hellbraun; beim Erwärmen mit Seifenlösung blutet der Farbstoff stark ab und die Lösung färbt sich violett.

Peri-disazo-farbstoff aus 2 Mol Sulfanilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin
(Formel XII).

7,26 g Sulfanilsäure (0,042 Mol) werden diazotiert, abgesaugt und bei 10° in eine Lösung von 3,2 g (0,02 Mol) 2,7-Dioxy-naphtalin in 16 cm³ 10-proz. Natronlauge und 40 cm³ 20-proz. Sodalösung eingetragen. Unter häufigem Umschwenken lässt man das Gemisch zwei Stunden in Eis und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Mit Kochsalz lässt sich der Farbstoff schwer aussalzen; die Lösung wurde daher bei 50° mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und nach Erkalten in Eis gestellt. Der Farbstoff fiel zuerst plastisch aus; nach mehrstündigem Stehen in Eis wurde er krystallinisch und liess sich absaugen. Er besteht aus dunklen Blättchen, die sich in Wasser mit brauner Farbe lösen. Seine Lösung verändert sich beim Kochen nicht sichtbar und ist auch nicht alkaliempfindlich. Eine 4-proz. Färbung auf Wolle zeigt ein reines Braun und ist im Gegensatz zum Mono-azofarbstoff seifenecht.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

**Gasometrische und polarimetrische Untersuchungen zur Photolyse
von Fructose und Glucose**

von August L. Bernoulli und Remy Cantieni.

(8. XII. 31.)

Literaturübersicht.

1910. Unter der Einwirkung von ultravioletten Strahlen bildet Fructose Formaldehyd, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Methylalkohol, Aldehyde und Säuren¹⁾.

1910. Wässrige Lösungen von Fructose und Glucose entwickeln beim Belichten mittels der Quecksilber-Lampe Gase folgender Zusammensetzung²⁾ (auf 100 Teile Gesamtgas umgerechnet):

	CO	CH ₄	H ₂	CO ₂
Fructose . . .	72,2	7,0	7,8	13,0
Glucose . . .	9,8	9,8	62,3	18,0

¹⁾ H. Bierry, V. Henry, A. Ranc, C. r. 151, 316 (1910); siehe auch Bioch. Z. 64, 257 (1914).

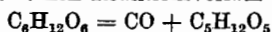
²⁾ D. Berthelot und H. Gaudschon, C. r. 151, 395 (1910).

1912. Das bei der Photolyse von Glucose sich entwickelnde Gasgemenge besteht aus 16,2% CO₂, 40,4% CO und 43,4% H₂. Diese Gase stammen nicht direkt aus der Hexose; sie entstehen aus einer primär gebildeten Säure. Für das Gas aus Fructoselösungen ergibt sich die Zusammensetzung: 6,8% CO₂, 89,1% CO und 4,1% H₂¹⁾.

1911. Bei Gegenwart von Soda verläuft die Photolyse der Glucose ohne Gasentwicklung. Gebildet werden Säuren, Aldehyde und Glucoson²⁾.

1913. Fructoselösungen können als Aktinometer für ultraviolette Strahlen dienen, da bei hoher Fructosekonzentration die Menge des entwickelten Gases unabhängig von der Konzentration der Lösung und dem absorbierten Licht proportional ist³⁾.

1915. Für den photochemischen Reaktionsverlauf der Fructose



beträgt der Temperaturkoeffizient zwischen 40 und 70° 1,035⁴⁾.

1924. Fructose wird im Ultraviolett siebenmal schneller als Glucose zersetzt⁵⁾.

Apparatur.

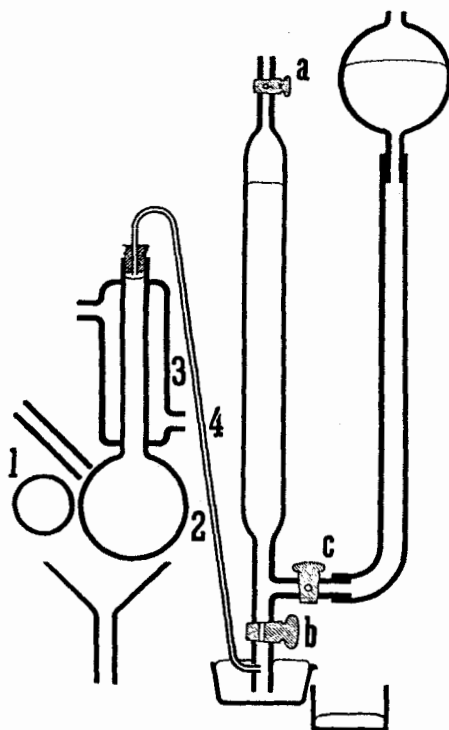


Fig. 1.

- 1 Leuchtrohr der Quarzquecksilberlampe
 2 Quarzkolben (50 cm³ Inhalt)
 3 Kühlmantel 4 Kapillarrohr

¹⁾ H. Euler und E. Lindberg (Bioch. Z. **39**, 410 (1912).

²⁾ P. Mayer, Bioch. Z. **32**, 1 (1911).

³⁾ D. Berthelot und H. Gaudechon, C. r. **156**, 707 (1913).

⁴⁾ D. Berthelot, C. r. **160**, 440 (1915).

⁵⁾ P. Beyersdorfer und W. Hess (B. **57**, 1708 (1924).

Obenstehende Skizze veranschaulicht die Versuchsanordnung zur Photolyse der Fructose und Glucose. An der Gasbürette ist ein seitliches Ansatzrohr mit Glashahn *c* angebracht. Bei geschlossenen Hähnen *a* und *c* sammelt sich das Gas in der Bürette an. Um das Volumen des Gases zu messen, wird Hahn *b* geschlossen und Hahn *c* geöffnet. Als Sperrflüssigkeit ist Quecksilber verwendet worden.

Durch den Kühlmantel um den Hals des Quarzkolbens fließt Wasser, wodurch ein zu starkes Erwärmen der Lösung verhindert wird. Soll die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, so wird der Kolben mit Wasser berieselt. In diesem Fall beträgt der Abstand zwischen Kolben und Lampenrohr statt 0 mm ca. 1 mm. Zu allen Versuchen wurde eine Horizontal-Quarzquecksilberlampe der Firma *Heraeus* in Hanau, Typ C 2, verwendet. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 120 Volt Spannung. Die Stromintensität wurde mit Hilfe eines Rheostaten in Serienschaltung zwischen 3 und 4,4 Amp. gehalten. Die Spannung der Lampe wurde an deren Polen durch ein parallel geschaltetes Voltmeter gemessen.

Die polarimetrischen Messungen sind mit Hilfe eines Halbschattenapparates (*Reichert*, Wien) in einem mit Mantel versehenen 40 cm-Rohr ausgeführt. Da die Drehung der Fructose von der Temperatur abhängig ist, wurden alle Bestimmungen bei konstanter Temperatur ausgeführt. Zu diesem Zweck lässt man Wasser, das in einem Thermostaten auf 25° gehalten wird, mittels einer Zahnradschleife, angetrieben durch einen Elektromotor, durch den Mantel des Beobachtungsrohres zirkulieren. Zur Kontrolle der Temperatur der Fructoselösung ist in der Erweiterung des Rohres ein Thermometer eingesetzt. Die Quarzlampe befindet sich in einem Kartongehäuse mit einer Spaltöffnung. Das Licht geht beim Passieren des Spaltes durch ein Merkur-Grünfilter (*Ilford*, London).

Gasanalyse.

Über die Methodik, die zur Untersuchung der bei der Photolyse von Fructose und Glucose entstehenden Gase angewandt wurde, soll folgendes Beispiel orientieren.

1. Kohlendioxyd. Die zum Auffangen der Gase benutzte Bürette wird mit einer mit Kalilauge (1:2) gefüllten *Hempel*-Pipette verbunden. Die Bürette enthält 12,7 cm³ Gas. Durch Hinübertreiben des Gases in die Absorptionspipette und leichtes Schütteln derselben findet Absorption des Kohlendioxyds statt. Nach dem Zurückführen des Gases in die Bürette beträgt das Volumen 11,9 cm³; also sind 0,8 cm³ Kohlendioxyd absorbiert worden.

2. Sauerstoff. Die Bestimmung des Sauerstoffes verläuft analog der des Kohlendioxyds. Als Absorptionsflüssigkeit dient hier eine Mischung von 1 Vol. einer 25-proz. Pyrogallolösung mit 5 Vol. Kalilauge (3:2). Absorbiert wurden 0,3 cm³.

3. Kohlenmonoxyd. Die Absorption geschieht mittels ammoniakalischer Cuprochloridlösung, die sich in einer *Hempel*-Pipette befindet. Zur Herstellung dieses Absorptionsmittels löst man 250 g Ammonchlorid in 750 cm³ Wasser. 200 g Cuprochlorid werden nun mit der Salmiaklösung geschüttelt und hierauf mit 250 cm³ Ammoniak (spez. Gew. 0,910) versetzt. Die Lösung wird filtriert und in eine Standflasche gebracht, die eine bis an den Flaschenhals reichende Kupferspirale enthält. Da häufig gebrauchte Kupferchlorürlösungen leicht Kohlenoxyd abspalten, wurde das Gas nochmals mit einer nur wenig gebrauchten Cuprochloridlösung zusammengebracht. Die Absorption betrug 4,8 cm³.

4. Wasserstoff. Der Rest des Gases, bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff, wird mit ca. 5 cm³ Sauerstoff gemischt. Man verbindet die Bürette mit einem dickwandigen Kapillarrohr, das drei Platindrähte enthält, und schliesst daran eine mit Quecksilber gefüllte *Hempel*-Pipette an. Das Kapillarrohr mit dem Platin wird zum Glühen gebracht und das Gas so lange hindurch geleitet, bis sein Volumen sich nicht mehr verändert. Das Volumen des mit Sauerstoff gemischten Gases beträgt 12 cm³, nach dem Verbrennen des Wasserstoffes 4,2 cm³. Die Kontraktion ist also gleich 7,8 cm³. $\frac{2}{3}$ dieser Kontraktion ergeben das Volumen des Wasserstoffes = 5,2 cm³. Um zu zeigen, dass das Gas methan-frei ist, wurde dasselbe nach der Verbrennung mit Kalilauge zusammengebracht; eine Kontraktion konnte nicht beobachtet werden.

Fructose.

1. Beziehungen zwischen Gasmenge, Belichtungsdauer, Lichtintensität und Fructosekonzentration.

a) Gasmenge und Belichtungsdauer.

Berthelot und Gaudechon¹⁾ belichten Fructoselösungen von der Konzentration 16:100. Sie erhalten je nach der Lichtstärke 0,60 bis 3,12 cm³ Gas pro Stunde. Die Gasvolumina, die alle 5 Minuten gemessen werden, zeigen strenge Proportionalität mit den Belichtungszeiten.

Im folgenden Versuch ist die Belichtungszeit auf 24 Stunden ausgedehnt worden. In dieser Zeit wurden 35,3 cm³ Gas (0°, 760 mm) ausgedehnt. Belastung der Lampe 3 Amp. (28 V). Abstand zwischen Lampe und Kolben 0 mm. Temperatur der Lösung ca. 70°. Konzentration der Fructoselösung²⁾ 12:100. Nach je 2 Stunden wurde das Volumen des Gases gemessen.

Stunden	cm ³ Gas	Temp. und Druck	cm ³ Gas bei 0°, 760 mm	Differenz in cm ³
2	5,5	(17,6°; 723,8 mm)	4,9	
4	10,6	(18,2°; 722,9 mm)	9,4	4,5
6	15,1	(18,7°; 721,9 mm)	13,4	4,0
8	19,2	(19,3°; 720,9 mm)	17,0	3,6
10	22,8	(19,5°; 720,3 mm)	20,2	3,2
12	26,0	(19,8°; 720,0 mm)	23,0	2,8
14	27,4	(18,0°; 741,8 mm)	25,1	2,1
16	29,9	(18,7°; 741,6 mm)	27,3	2,2
18	32,3	(19,0°; 740,6 mm)	29,4	2,1
20	34,5	(19,3°; 740,6 mm)	31,4	2,0
22	36,7	(20,0°; 740,6 mm)	33,3	1,9
24	38,4	(19,3°; 740,8 mm)	35,3	2,0

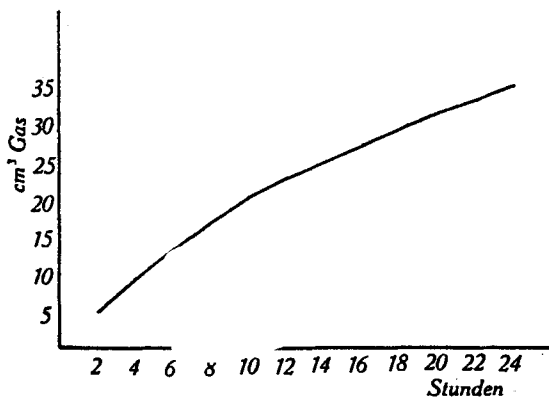


Fig. 2.

¹⁾ C. r. 156, 707 (1913).

²⁾ Lävulose kryst. von Schering-Kahlbaum.

Die Gasvolumina, die in je 2 Stunden gebildet werden, differieren bis zur zwölften Stunde nicht unbedeutend; nachher sind sie angenähert konstant.

b) Gasmenge und Lichtintensität.

Bierry, Henri und *Ranc*¹⁾ haben gezeigt, dass nur die ultravioletten Strahlen Zersetzung der Fructose unter Gasausscheidung bewirken. Nach *Berthelot* und *Gaudechon*²⁾ ist die Gasentwicklung aus höher konzentrierten Fructoselösungen proportional der Lichtintensität.

Es soll nun untersucht werden, ob die Zunahme der Ultraviolettentensität mit der des sichtbaren Lichtes bei zunehmender Strombelastung der Quarzquecksilberlampe proportional ist. Die Zunahme der Stärke des sichtbaren Teiles des Lichtes wurde mit Hilfe einer Photozelle gemessen. Das Anwachsen der Ultraviolettentensität ist ermittelt worden durch Bestimmung der Belichtungszeit, die nötig ist, damit sich ca. 26 cm³ Gas aus einer Fructoselösung (12 : 100) bilden können.

Die Photozelle befindet sich in einer Entfernung von 281 cm von der Lichtquelle. In dieser Distanz wird der grösste Teil des Ultravioletts durch die Luft, der Rest durch die Glashülle der Zelle absorbiert. Die Messung der Intensität des Photostromes geschieht mit einem Milliampèremeter. Die Ausschläge wurden bestimmt bei Strombelastungen der Lampe von 3,0, 3,4, 3,8 und 4,2 Amp.

3,0 Amp.	9 Milliamp.
3,4 „	15 „
3,8 „	45 „
4,2 „	140 „

Da die Stärke des Photostromes proportional der Intensität des sichtbaren Lichtes (I_s) ist, gilt:

$$\frac{I_s(3,4 \text{ A})}{I_s(3,0 \text{ A})} = \frac{15}{9} = 1,66$$

$$\frac{I_s(3,8 \text{ A})}{I_s(3,4 \text{ A})} = \frac{45}{15} = 3,00$$

$$\frac{I_s(4,2 \text{ A})}{I_s(3,8 \text{ A})} = \frac{140}{45} = 3,11$$

Vier Fructoselösungen gleicher Konzentration (12 : 100) wurden in nächster Nähe der Lampe bei 3,0, 3,4, 3,8 und 4,2 Amp. belichtet. Versuch bei 3,0 Amp. ohne Wasserkühlung, die drei anderen mit Wasserkühlung des Kolbenhalses.

1. 3 Amp. (28 Volt): 26,0 cm³ Gas in 12 Stunden (= 720 Minuten);
2. 3,4 Amp. (34 Volt): 25,8 cm³ Gas in 7 Stunden, 6 Minuten (= 426 Minuten);
3. 3,8 Amp. (48 Volt): 25,9 cm³ Gas in 2 Stunden, 21 Minuten (= 141 Minuten);
4. 4,2 Amp. (70 Volt): 25,8 cm³ Gas in 44 Minuten.

¹⁾ C. r. 151, 316 (1910).

²⁾ C. r. 156, 707 (1913).

Die Belichtungszeiten (Z) sind umgekehrt proportional den entsprechenden Ultraviolettintensitäten (I_u).

$$\frac{Z(3,0 \text{ A})}{Z(3,4 \text{ A})} = \frac{720}{426} = 1,69 = \frac{I_u(3,4 \text{ A})}{I_u(3,0 \text{ A})}$$

$$\frac{Z(3,4 \text{ A})}{Z(3,8 \text{ A})} = \frac{426}{141} = 3,02 = \frac{I_u(3,8 \text{ A})}{I_u(3,4 \text{ A})}$$

$$\frac{Z(3,8 \text{ A})}{Z(4,2 \text{ A})} = \frac{141}{44} = 3,20 = \frac{I_u(4,2 \text{ A})}{I_u(3,8 \text{ A})}$$

Die Verhältniszahlen von I , sind denen von entsprechenden I_u angenähert gleich. Daraus ergibt sich:

Die Intensität des ultravioletten Lichtes der Quarzquecksilberlampe sinkt oder steigt, je nach der Strombelastung, proportional dem sichtbaren Teil des Lichtes der Lampe.

c) Gasmenge und Fructosekonzentration.

Berthelot und *Gaudechon*¹⁾ fanden, dass bei hoher Fructosekonzentration die Menge des ausgeschiedenen Gases unabhängig von der Konzentration der Lösung ist.

Der Versuch von *Berthelot* und *Gaudechon* soll wiederholt werden, indem festgestellt wird, welche Zeit nötig ist, damit bei verschiedenen Fructosekonzentrationen ca. 25 cm³ Gas erhalten werden.

Strombelastung der Lampe 4,2 Amp. (70 V). Abstand zwischen Kolben und Lampenrohr 0 mm. Wasserkühlung des Kolbenhalses.

1. 1 : 100: in 160 Min. 25,3 cm³ Gas
2. 2,5 : 100: in 70 Min. 25,5 cm³ Gas
3. 5 : 100: in 50 Min. 25,3 cm³ Gas
4. 10 : 100: in 30 Min. 25,8 cm³ Gas
5. 25 : 100: in 30 Min. 25,9 cm³ Gas
6. 50 : 100: in 30 Min. 25,7 cm³ Gas
7. 100 : 100: in 30 Min. 25,7 cm³ Gas

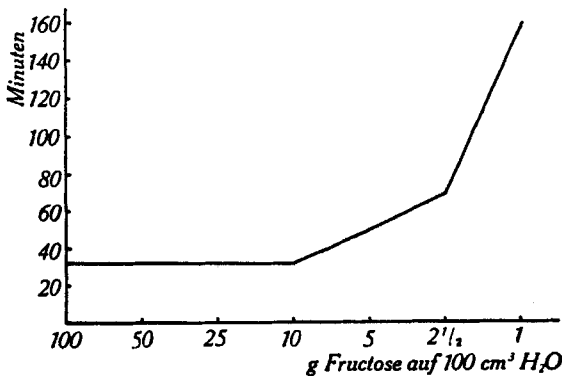


Fig. 3.

¹⁾ C. r. 156, 707 (1913).

2. Gasförmige Bestandteile.

Die Angaben in der Literatur über die Zusammensetzung der bei der Photolyse von Fructose entwickelten Gase weichen stark von einander ab. So finden *Berthelot* und *Gaudechon* CO, CO₂, H₂ und CH₄, während *Bierry, Henri* und *Ranc* nur CO und CO₂ erhalten.

	<i>Berthelot</i> und <i>Gaudechon</i>	<i>Euler</i> und <i>Lindberg</i>	<i>Bierry, Henry</i> und <i>Ranc</i>
CO ₂	13,0 ¹⁾	6,8 ¹⁾	4,7 ¹⁾
CO	72,2	89,1	95,3
H ₂	7,8	4,1	—
CH ₄	7,0	—	—

Es soll nun untersucht werden, ob die Zusammensetzung der Gase durch die Lichtintensität, die Konzentration der Lösung und die Temperatur beeinflusst werden.

a) Lichtintensität.

Die Lichtintensität in diesen Versuchen wurde durch verschiedene Strombelastungen der Lampe (3,4, 3,8, 4,2 Amp.) variiert. Lösungen von konstanter Konzentration (10 : 100) wurden solange belichtet, bis ca. 25 cm³ Gas ausgeschieden waren. Abstand zwischen Kolben und Lampenrohr 0 mm. Wasserkühlung des Kolbenhalses.

1. Versuch. 3,4 Amp. (34 V); in 7 Stunden, 6 Minuten wurden 24,8 cm³ Gas erhalten.

Gasanalyse:	CO ₂	0,5 cm ³
	O ₂	0,5 cm ³
	CO	20,7 cm ³
	H ₂	0,25 cm ³

Reaktion der belichteten Lösung: neutral.

Das in der Lösung enthaltene Kohlendioxyd verbrauchte zur Neutralisation 1,87 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxydlösung; dies entspricht 2,1 cm³ CO₂. Die Gesamtmenge CO₂ beträgt also 2,6 cm³.

2. Versuch. 3,8 Amp. (48 V); in 2 Stunden, 21 Minuten 25,9 cm³ Gas erhalten.

Gasanalyse:	CO ₂	0,6 cm ³
	O ₂	0,5 cm ³
	CO	22,1 cm ³
	H ₂	0,25 cm ³

Lösung: neutral. Verbrauch 0,95 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,1 cm³ CO₂. Gesamtmenge CO₂ 1,7 cm³.

3. Versuch. 4,2 Amp. (70 V); in 44 Minuten 25,8 cm³ Gas erhalten.

Gasanalyse:	CO ₂	0,6 cm ³
	O ₂	0,5 cm ³
	CO	21,6 cm ³
	H ₂	0,3 cm ³

¹⁾ Die hier angegebenen Zahlen sind auf 100 Teile Gesamtgas umgerechnet.

Lösung: neutral. Verbrauch 0,4 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 0,5 cm³ CO₂. Gesamtmenge CO₂ 1,1 cm³. Der Sauerstoff stammt zum grössten Teil aus der Apparatur, der Rest durch Photolyse des Wassers. Die Werte für CO und H₂ sind angenähert konstant, diejenigen für CO₂ nehmen mit steigender Lichtintensität ab:

Amp.	3,4	3,8	4,2
CO ₂	2,6	1,7	1,1

b) Konzentration der Lösung.

Um Beziehungen zwischen der Konzentration der Fructoselösung und der Zusammensetzung des Gases zu finden, wurden Lösungen von sieben verschiedenen Konzentrationen (1 bis 100 g Fructose auf 100 cm³ Wasser) bei konstanter Lichtintensität (4,2 Amp., 70 V) bis zur Ausscheidung von ca. 25 cm³ Gas belichtet.

1. Versuch. Fructose: Wasser = 100 : 100; in 30 Min. 24,7 cm³ Gas.

Analyse:	CO ₂	1,1 cm ³
	O ₂	0,6 cm ³
	CO	20,0 cm ³
	H ₂	0,25 cm ³

Lösung: neutral. Verbrauch 2,35 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 2,6 cm³ CO₂. Gesamtmenge CO₂ 3,7 cm³.

2. Versuch. Fructose: Wasser = 50 : 100; in 30 Minuten 25,7 cm³ Gas.

Analyse:	CO ₂	0,7 cm ³
	O ₂	0,5 cm ³
	CO	21,9 cm ³
	H ₂	0,25 cm ³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,82 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 2,0 cm³ CO₂. Gesamtmenge CO₂ 2,7 cm³.

3. Versuch. Fructose: Wasser = 25 : 100; in 30 Minuten 25,9 cm³ Gas.

Analyse:	CO ₂	0,6 cm ³
	O ₂	0,6 cm ³
	CO	21,8 cm ³
	H ₂	0,2 cm ³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,03 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,1 cm³ CO₂. Gesamtmenge CO₂ 1,7 cm³.

4. Versuch. Fructose: Wasser = 10 : 100; in 30 Minuten 25,0 cm³ Gas.

Analyse:	CO ₂	0,5 cm ³
	O ₂	0,5 cm ³
	CO	20,6 cm ³
	H ₂	0,25 cm ³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,00 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,1 cm³ CO₂. Gesamtmenge CO₂ 1,6 cm³.

5. Versuch. Fructose: Wasser = 5 : 100; in 50 Minuten 26,3 cm³ Gas.

Analyse:	CO ₂	0,8 cm ³
	O ₂	0,5 cm ³
	CO	22,2 cm ³
	H ₂	0,3 cm ³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,40 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,6 cm³ CO₂. Gesamtmenge CO₂ 2,4 cm³.

6. Versuch. Fructose: Wasser = 2,5:100; in 70 Minuten 25,5 cm³ Gas.

Analyse: CO₂ 0,8 cm³
 O₂ 0,5 cm³
 CO 21,4 cm³
 H₂ 0,25 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,54 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,7 cm³ CO₂.
 Gesamtmenge CO₂ 2,5 cm³.

7. Versuch. Fructose: Wasser = 1:100; in 2 Stunden, 40 Minuten 25,3 cm³ Gas.

Analyse: CO₂ 1,6 cm³
 O₂ 0,5 cm³
 CO 20,6 cm³
 H₂ 0,3 cm³

Lösung: eine Spur sauer. Verbrauch 2,97 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 3,3 cm³ CO₂.
 Gesamtmenge CO₂ 4,5 cm³.

Auch hier, wie in der vorhergehenden Versuchsreihe, sind die Mengen Kohlenmonoxyd in den einzelnen Versuchen von einander nicht wesentlich verschieden. Das gleiche trifft für Wasserstoff zu. Die Kohlendioxydentwicklung erweist sich dagegen als Funktion der Fructose-Konzentration. Ihr Minimum liegt zwischen den Konzentrationen von 10:100 und 25:100.

Konz.	100:100	50:100	25:100	10:100	5:100	2,5:100	1:100
CO ₂	3,7	2,7	1,7	1,6	2,4	2,5	4,5 cm ³

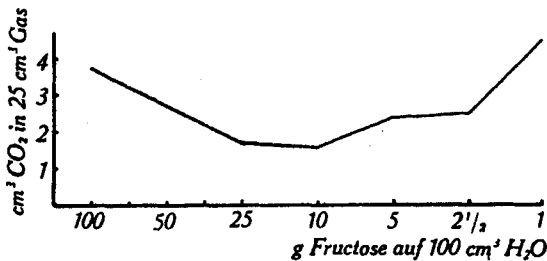


Fig. 4.

c) Temperatur.

Es sind hier zwei Versuche ausgeführt worden mit Lösungen von der Konzentration 10:100, bei gleicher Lichtintensität (3,0 Amp., 28 V) und gleicher Belichtungsdauer (8 Stunden), jedoch bei verschiedenen Temperaturen (ca. 18° und ca. 70°). Die Temperatur von ca. 18° wurde erreicht durch Berieseln des Kolbens mit Wasser die von ca. 70° ohne Wasserkühlung. In beiden Fällen betrug der Abstand zwischen Kolben und Leuchtrohr der Lampe ca. 1 mm.

1. Versuch. 18°; entwickelt 12,8 cm³ Gas.

Analyse: CO₂ 0,2 cm³
 O₂ 0,4 cm³
 CO 10,8 cm³
 H₂ 0,2 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,1 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,2 cm³ CO₂.
 Gesamtmenge CO₂ 1,4 cm³.

2. Versuch. 70°; entwickelt 18,0 cm³ Gas.

Analyse:	CO ₂	0,7 cm ³
	O ₂	0,8 cm ³
	CO	12,8 cm ³
	H ₂	0,1 cm ³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,14 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,3 cm³ CO₂. Gesamtmenge 2,0 cm³.

Diese beiden Versuche zeigen, dass die Temperatur ohne bedeutenden Einfluss auf die prozentuale Zusammensetzung des bei der Photolyse der Fructose entstehenden Gases ist.

	18°	70°
CO	87,8	85,9%
CO ₂	11,4	13,4%
H ₂	0,8	0,7%

3. Acidität.

1. Belichtet man eine Fructoselösung von der Konzentration 10:100 bei 3 Amp. Strombelastung, entsprechend 28 V Lampenspannung, im Abstand von ca. 1 mm ohne Wasserkühlung (Temperatur ungefähr 70°), indem man nach je einer Stunde die belichtete Lösung mit Methylorange auf saure Reaktion prüft, so findet man, dass die belichtete Lösung nach der zehnten Belichtungsstunde und nach Entwicklung von ca. 20 cm³ Gas sauer reagiert.

2. Belichtet man nun eine Fructoselösung von der gleichen Konzentration (10:100) bei 4,2 Amp. (70 V) mit Wasserkühlung, so ist die Lösung noch nach Entwicklung von 250 cm³ Gas neutral (Methylorange) und farblos.

3. Wiederholt man den zweiten Versuch bei ca. 80°, indem man nur den Kolbenhals mit Wasser kühlt, so beginnt die Lösung nach 182 cm³ Gasausscheidung zu schäumen¹⁾. Die belichtete Lösung ist gelbgrün gefärbt und zeigt stark saure Reaktion.

Aus diesen drei Versuchen geht hervor: Saure Körper werden beim Belichten wässriger Fructoselösungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht gebildet. Bei erhöhter Temperatur (70—80°) entstehen Säuren; die belichtete Lösung färbt sich gelbgrün, beginnt zu schäumen und trübt sich schliesslich. Wahrscheinlich ist, dass Färbung, Schäumen und Trübung durch Gegenwart von Säuren bedingt ist.

4. Polarimetrische Messungen.

Die beiden grundlegenden photochemischen Reaktionen der Ketone sind ²⁾:

1. R₁COR₂ = CO + R₁R₂
2. R₁COR₂ = R₃CO + R₄

¹⁾ Setzt man die Belichtung nach dem Schäumen der Lösung fort, so tritt Trübung derselben ein. ²⁾ Plotnikow, Lehrbuch der Photochemie, S. 525.

Nach dem ersten Schema zerfällt z. B. Aceton in Kohlenoxyd und Äthan, nach dem zweiten Pinakolin in Acetaldehyd und Isobutylen. Der entstandene Acetaldehyd ist photochemisch unbeständig und zerfällt weiter in Kohlenoxyd und Methan.

Es soll nun untersucht werden, welcher der beiden Reaktionen die Fructose als Keton sich fügt. In beiden Fällen findet Bildung von Kohlenoxyd statt. Im ersten Fall verläuft dieselbe primär, im zweiten sekundär. Reagiert Fructose nach Schema 1, dann müsste die Kohlenoxydentwicklung proportional der Abnahme der Fructose-Konzentration verlaufen und die abgespaltene Kohlenoxydmenge äquivalent der gespaltenen Fructosemenge sein.

Die Methode, den Zucker in der belichteten Lösung mittels reduzierbarer Substanzen — z. B. *Fehling'scher* Lösung — zu bestimmen, versagt, da sich bei der Photolyse der Fructose stark reduzierende Substanzen bilden. So entfärbt die belichtete Lösung in der Kälte energisch Permanganatlösung.

Die polarimetrische Methode ist erst dann anwendbar, wenn es sich gezeigt hat, dass bei der Belichtung der Fructoselösung optisch aktive Substanzen nicht gebildet werden.

Zu diesem Zweck wurden ca. 50 cm³ einer 10-proz. Fructoselösung bei 4,4 Amp. (80 V) belichtet (Abstand 1 mm, Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser). Dauer der Belichtung 2 Stunden.

Die belichtete Lösung wird mit ca. 10 g Bäckerhefe innig gemischt und 6 Stunden im Thermostaten auf 36° gehalten. Nach 24-stündigem Stehen hebert man den oberen Teil der Flüssigkeit ab und filtriert die noch nicht ganz homogene Lösung durch ein Kolloidiumfilter. 5 cm³ von der nun völlig klaren Flüssigkeit werden mit einigen Tropfen Phenylhydrazin-Essigsäure (1 Teil Phenylhydrazin : 1 Teil 50-proz. Essigsäure) versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Das Ausbleiben der Osazonreaktion (gelber Niederschlag) beweist, dass die Lävulose quantitativ vergoren ist. Die so behandelte Lösung wurde polarimetrisch untersucht; es konnte keine Drehung konstatiert werden.

Versuche.

Fructose: Wasser = 10 : 100; 4,4 Amp., 80 Volt. d (Abstand zwischen Kolben und Brenner) = 1 mm. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser.

1. ¼ Stunde belichtet: 7,7 cm³ Gas (17,8°; 728 mm) = 6,92 cm³ Gas (0°; 760 mm); diese enthielten 6,29 cm³ CO (0°; 760 mm) = 90,91%.

Abnahme der Drehung: 0,66°.

2. ½ Stunde belichtet: 18,5 cm³ (18,8°; 721,7 mm) = 16,44 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 15,20 cm³ CO (0°; 760 mm) = 94,43%.

Abnahme der Drehung: 1,45°.

3. 1 Stunde belichtet: 40,9 (17,2°; 729,3 mm) = 36,92 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 34,53 cm³ CO (0°; 760 mm) = 93,54%.

Abnahme der Drehung: 3,07°.

4. 2 Stunden belichtet: 77,9 cm³ (19°; 727,1 mm) = 69,68 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 66,21 cm³ CO (0°; 760 mm) = 95,02%.

Abnahme der Drehung: 5,46°.

5. 4 Stunden belichtet:

a) 1. und 2. Stunde: 73,2 cm³ (17,5°; 715,3 mm) = 64,74 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 62,10 cm³ CO (0°; 760 mm) = 95,93%.

b) 3. und 4. Stunde: 69,7 cm³ (17,7°; 720,5 mm) = 62,05 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 57,26 cm³ CO (0°; 760 mm) = 92,28%.

In 4 Stunden wurden 119,36 cm³ CO (0°; 760 mm) entwickelt.

Abnahme der Drehung: 9,49°.

6. 8 Stunden belichtet:

a) 1. und 2. Stunde: 73,5 cm³ (17°; 717,2 mm) = 65,14 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 62,35 cm³ CO (0°; 760 mm) = 95,71%.

b) 3. und 4. Stunde: 69,5 cm³ (18,8°; 711,5 mm) = 60,87 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 56,33 cm³ CO (0°; 760 mm) = 92,54%.

c) 5. und 6. Stunde: 60,4 cm³ (17,7°; 701,7 mm) = 52,37 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 47,51 cm³ CO (0°; 760 mm) = 90,73%.

d) 7. und 8. Stunde: 48,1 cm³ (18,6°; 711,9 mm) = 42,18 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 37,54 cm³ CO (0°; 760 mm) = 89,00%.

In 8 Stunden wurden 203,73 cm³ CO (0°; 760 mm) entwickelt.

Abnahme der Drehung: 15,94°.

In folgender Tabelle finden sich die cm³ Kohlenoxyd, die in Belichtungszeiten von ¼—8 Stunden gebildet wurden, und die Drehungsabnahme der belichteten Lösung zu den entsprechenden Belichtungszeiten.

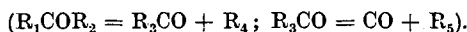
Belichtungs- dauer (Stunden)	cm ³ CO (0°; 760 mm.)	Drehungs- abnahme	cm ³ CO Drehungs- abnahme
¼	6,29	0,66°	9,53
½	15,20	1,45°	10,48
1	34,53	3,07°	11,25
2	66,21	5,46°	12,13
4	119,36	9,49°	12,58
8	203,73	15,94°	12,78

Aus den Quotienten $\frac{\text{cm}^3 \text{ CO}}{\text{Drehungsabnahme}}$ wird ersichtlich, dass die Kohlenmonoxydentwicklung nicht proportional dem Zerfall der Fructose verläuft.

Würde Fructose nach Gleichung 1) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{CO} + \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$) gespalten, dann entsprächen 28 g (= 22 412 cm³) CO 180 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und 66,7 cm³ CO 0,5357 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Belichtet wurden 4,626 g Fructose, die in 2 Stunden 66,7 cm³ CO (0°, 760 mm) entwickelten. Darnach sind 0,5375 g Fructose zersetzt. Die Drehung der unbelichteten Lösung beträgt 38,85°, die der belichteten 32,92°. Daraus folgt, dass die Konzentration der Fructose von 4,626 g auf 3,920 g,

also um 0,706 g, gefallen ist. Es ist also um 0,1685 (0,7060 minus 0,5375) g mehr Fructose gespalten worden als nach Reaktionsschema 1) möglich wäre. Daraus und aus der Nichtkonstanz der Quotienten

$\frac{\text{cm}^3 \text{ CO}}{\text{Drehungsabnahme}}$ folgt, dass CO nicht direkt aus Fructose, sondern sekundär aus ihr gebildet wird. Die Photolyse der Fructose verläuft somit nach Reaktionsschema 2)



Fructose mit Zusätzen.

Natriumchlorid.

Fructose: Wasser = 5,5:150. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

	g NaCl auf 100 cm ³ Lösung	erhalten cm ³ Gas
1.	2,5	33,2
2.	10	36,8
3.	25	37,6

I. 8 g Fructose und 8 g NaCl in 70 cm³ Wasser gelöst und mit Wasser auf 80 cm³ aufgefüllt, ergaben bei 4,2 Amp., 73 Volt 76,0 cm³ Gas in 73 Minuten. 31,6 cm³ Gas enthielten:

CO ₂	1,5 cm ³
O ₂	0,6 cm ³
CO	26,7 cm ³
H ₂	0,2 cm ³

II. analog I, jedoch ohne NaCl, ergaben 75,7 cm³ Gas in 113 Minuten. 31,4 cm³ Gas enthielten:

CO ₂	1,7 cm ³
O ₂	0,5 cm ³
CO	26,8 cm ³
H ₂	0,3 cm ³

Die Gasentwicklung wird durch Zusatz von Kochsalz beschleunigt. Die Zusammensetzung der Gase, die beim Belichten der Fructose mit und ohne Natriumchlorid entstehen, ist die gleiche.

Schwefelsäure.

Fructose: Wasser = 5,5:150. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

	cm ³ konz. H ₂ SO ₄ auf 150 cm ³ Lösung	erhalten cm ³ Gas
1.	0,1	21,4
2.	1,0	22,0
3.	10,0	21,6

I. 8 g Fructose wurden in 90 cm³ Wasser gelöst, mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 100 cm³ aufgefüllt. 4,2 Amp., 70 Volt. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 2 Stunden, 37 Minuten belichtet. Es wurden 33,1 cm³ Gas erhalten. Die belichtete Lösung war schwach grüngelb gefärbt. 33,1 cm³ enthielten

CO ₂	0,9 cm ³
O ₂	0,4 cm ³
CO	29,0 cm ³
H ₂	1,0 cm ³

II. analog I, jedoch ohne Schwefelsäure, ergaben in 111 Minuten 33,0 cm³ Gas. 33,0 cm³ enthielten:

CO ₂	0,7 cm ³
O ₂	0,5 cm ³
CO	29,6 cm ³
H ₂	0,2 cm ³

III. analog I, jedoch nur mit Wasserkühlung des Kolbenhalses. Temperatur ca. 80°.

Nach 1¾-stündiger Belichtung: Schäumen. 56 cm³ Gas in 2½ Stunden. Die belichtete Lösung zeigte Braunfärbung und Trübung. 31,9 cm³ enthielten:

CO ₂	1,3 cm ³
O ₂	0,8 cm ³
CO	25,0 cm ³
H ₂	1,6 cm ³

Aus Versuch I und II resultiert:

1. Schwefelsäure wirkt verlangsamend auf die Gasentwicklung.
2. Das Gas, das aus schwefelsäurehaltiger Fructoselösung gebildet wird, ist wasserstoffreicher.
3. Die Schwefelsäure enthaltende Fructoselösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nach ca. 33 cm³ Gasausscheidung gefärbt.

Die Versuche I, II, III zeigen, dass die Reaktionsverzögerung von der Menge der zugesetzten Schwefelsäure unabhängig ist. Versuch III bestätigt die Annahme, dass Färbung, Schäumen und Trübung der Lösung durch die Gegenwart von Säuren bedingt ist (siehe Fructose, Acidität).

Salzsäure.

Fructose: Wasser = 5,5:150. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

5,5 g Fructose wurden in ca. 125 cm³ Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 150 cm³ aufgefüllt.

	cm ³ konz. Salzsäure auf 150 cm ³ Lösung	erhalten cm ³ Gas
1.	0,1	21,7
2.	1,0	20,8
3.	10,0	21,5

Die belichtete Lösung war beim 3. Versuch schwach grüngelb gefärbt.

Die Gase von Versuch 1, 2 und 3 wurden gemischt und analysiert; 30,0 cm³ enthielten

CO ₂	0,7 cm ³
O ₂	0,7 cm ³
CO	24,7 cm ³
H ₂	0,8 cm ³

Die Wirkung der Salzsäure bei der Photolyse der Fructose entspricht derjenigen der Schwefelsäure. Es ist anzunehmen, dass die anderen Säuren sich analog verhalten.

Natriumhydroxyd.

Fructose: Wasser = 5,5 : 150. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

Von 150 cm³ Fructoselösung wurden 100 cm³ mit Natriumhydroxyd versetzt und 50 cm³ dieser Lösung belichtet.

Die optische Drehung wurde bestimmt von

1. Lösung ohne NaOH und unbelichtet;
2. Lösung mit NaOH und unbelichtet;
3. belichtete Lösung mit NaOH.

Die Differenz von 1 und 2 ergibt die Dunkelreaktion; die von 2 und 3 die Lichtreaktion, da sich Licht- und Dunkelreaktion additiv verhalten (Additionsgesetz von *Plotnikow*).

	g NaOH auf 100 cm ³ Lösg.	erhalten cm ³ Gas	Abnahme der Drehung		Reaktion der belichteten Lösung
			Dunkel	Licht	
1.	0	29,4	—	2,56°	neutral
2.	0,001	27,8	—	2,43°	Spur sauer
3.	0,01	8,9	0,04°	0,87°	neutral
4.	0,1	1,2	1,46°	1,10°	basisch
5.	1	—	?	?	basisch

Im Versuch 5 hat sich die NaOH-haltige Lösung, belichtet und unbelichtet, bräunlich gefärbt, so dass die Drehung nicht mehr ermittelt werden konnte.

Die Gase aus den Versuchen 2, 3 und 4 wurden gemischt und analysiert. 38,1 cm³ enthielten:

CO ₂	0,5 cm ³
O ₂	0,8 cm ³
CO	33,3 cm ³
H ₂	0,3 cm ³

1. Der Zusatz von Natriumhydroxyd wirkt auf die Gasentwicklung und Abnahme der Fructose-Konzentration hemmend, und zwar um so stärker, je mehr Natriumhydroxyd hinzugefügt wird.

2. Das Gas aus Natriumhydroxyd enthaltender Fructoselösung hat die gleiche Zusammensetzung wie das aus reiner Fructoselösung.

3. Natriumhydroxyd veranlasst das Entstehen saurer Produkte (Versuch 2 und 3).

Natriumcarbonat.

Fructose: Wasser = 10:100. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 3 Amp., 28 Volt. 2½ Stunden belichtet.

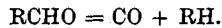
Von 150 cm³ Fructoselösung wurden 100 cm³ mit kalcinierter Soda versetzt und 50 cm³ dieser Lösung belichtet.

	g Na ₂ CO ₃ auf 100 cm ³ Lösg.	erhalten cm ³ Gas	Abnahme der Drehung		Reaktion der belichteten Lösung
			Dunkel	Licht	
1.	—	2,9	—	0,31°	neutral
2.	0,01	1,9	0,04°	0,19°	neutral
3.	0,05	0,5	0,17°	0,06°	basisch
4.	0,10	0,3	0,40°	0,02°	basisch

Wie zu erwarten, ist die Wirkung von Natriumcarbonat gleich der von Natriumhydroxyd.

Glucose.

Die Aldehyde zerfallen unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes nach der Gleichung¹⁾:



Die Photolyse der Glucose als Aldehyd müsste dann folgendermassen verlaufen:



Die Versuche von *Berthelot* und *Gaudechon*²⁾ zeigen, dass die Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd, die bei der Einwirkung von Ultraviolet auf Glucose entstehen, sich wie 86 zu 14 verhalten. Es wird also 6,35-mal mehr Wasserstoff als Kohlenmonoxyd gebildet. Nach den Angaben von *Euler* und *Lindberg*³⁾ ist das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd angenähert 1:1.

In den am Ende dieses Abschnittes beschriebenen zwei Versuchen wurde das Gas zu verschiedenen Zeiten analysiert. Dabei ergab sich, dass zu Anfang der Reaktion (1. bis 4. Stunde) das Verhältnis zwischen H₂ und CO wie 60,6 zu 39,4 ist, während von der 33. bis 40. Stunde im ausgeschiedenen Gas sich die Mengen H₂ zu CO wie 27,1 zu 72,9 verhalten.

	% H ₂	% CO
1.— 4. Stunde	60,61	39,39
1.— 8. „	52,00	48,00
9.—16. „	43,86	56,14
17.—24. „	37,36	62,64
25.—32. „	30,51	69,49
33.—40. „	27,12	72,88

¹⁾ *Plotnikow*, Lehrbuch der Photochemie, S. 523.

²⁾ C. r. 151, 395 (1910).

³⁾ Bioch. Z. 39, 410 (1912).

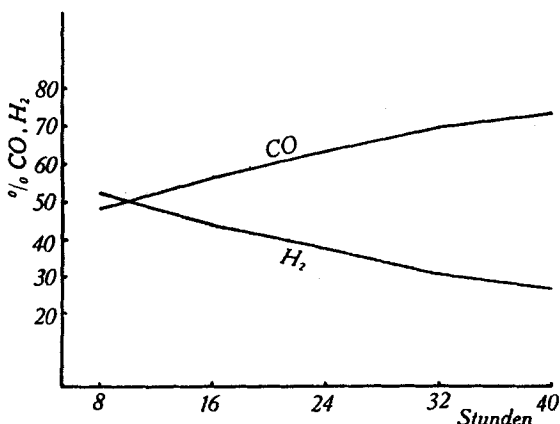


Fig. 5.

Aus diesem Resultat geht hervor, dass bei der Photolyse der Glucose zwei Reaktionen neben einander verlaufen: 1. Bildung von Kohlenoxyd (aus Glucose), 2. Bildung von Wasserstoff (aus Spaltprodukten der Glucose), derart, dass durch einen negativ wirkenden Katalysator, der sich bei einer dieser Spaltungsreaktionen bildet, die Wasserstoffentwicklung gehemmt wird.

Zur Feststellung, ob CO aus Glucose direkt oder über ein Zwischenprodukt gebildet wird, dient folgende Überlegung. Eine 10-proz. Glucoselösung ergab durch Belichtung 25,3 cm³ Kohlenoxyd. Durch polarimetrische Messungen¹⁾ lässt sich feststellen, dass 0,695 g Glucose verändert worden sind (Drehung vor Belichtung = 24,78°, entsprechend 4,890 g Glucose; Drehung nach Belichtung = 21,26°, entsprechend 4,195 g Glucose).

Wäre die Kohlenoxyd-Bildung primär ($C_6H_{12}O_6 = C_5H_{12}O_5 + CO$), dann müssten 0,695 g Glucose 86,52 cm³ CO abspalten. Erhalten wurden bloss 25,3 cm³. Es ist also mehr Glucose verändert worden als der obigen Gleichung entsprechen würde. Daraus folgt: Der Primärvorgang der Photolyse der Glucose verläuft ohne Gasentwicklung (die Bildung von CO ist sekundär).

Versuche.

1. 10-proz. Glucose-Lösung²⁾. 4,4 Amp., 80 Volt. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser. 40 Stunden belichtet.

1. bis 8. Stunde: 12,7 cm³ Gas. 12,7 cm³ enthielten

CO ₂	0,8 cm ³
O ₂	0,3 cm ³
CO	4,8 cm ³
H ₂	5,2 cm ³
52% H ₂	48% CO

¹⁾ Die Bestimmung des Gehaltes an Glucose in der belichteten Lösung mittels der polarimetrischen Methode ist wie bei der Fructose zulässig, da die belichtete und vergorene Lösung sich als optisch inaktiv erwies.

²⁾ Traubenzucker wasserfrei „Kahlbaum“.

9. bis 16. Stunde: 15,5 cm³ Gas. 15,5 cm³ enthielten

CO₂ 2,1 cm³
 O₂ 0,4 cm³
 CO 6,4 cm³
 H₂ 5,0 cm³

43,86% H₂ 56,14% CO

17. bis 24. Stunde: 14,4 cm³ Gas. 14,4 cm³ enthielten

CO₂ 2,9 cm³
 O₂ 0,4 cm³
 CO 5,7 cm³
 H₂ 3,4 cm³

37,36% H₂ 62,64% CO

25. bis 32. Stunde: 9,2 cm³ Gas. 9,2 cm³ enthielten

CO₂ 2,0 cm³
 O₂ 0,2 cm³
 CO 4,1 cm³
 H₂ 1,8 cm³

30,51% H₂ 69,49% CO

33. bis 40. Stunde: 10,1 cm³ Gas. 10,1 cm³ enthielten

CO₂ 2,5 cm³
 O₂ 0,3 cm³
 CO 4,3 cm³
 H₂ 1,6 cm³

27,12% H₂ 72,88% CO

In der 39. Stunde beginnt die Lösung zu schäumen. Die belichtete Lösung zeigt eine Spur von Gelbfärbung.

2. Analog Versuch 1, jedoch 4 Stunden belichtet.

Erhalten 4,1 cm³ Gas; diese enthielten

CO₂ 0,1 cm³
 O₂ 0,1 cm³
 CO 1,3 cm³
 H₂ 2,0 cm³

39,39% CO , 60,61% H₂

Glucose mit Zusätzen.

Schwefelsäure.

Glucose: Wasser = 5 : 100. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

5 g Glucose wurden in 50 cm³ Wasser gelöst, mit konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt.

	cm ³ konz. H ₂ SO ₄ auf 100 cm ³ Lösung	erhalten cm ³ Gas
1.	—	2,0
2.	0,1	3,4
3.	1,0	3,8
4.	10,0	4,3

Die Menge des gebildeten Gases steigt mit der Schwefelsäurekonzentration.

Salzsäure.

Versuchsbedingungen wie bei den Versuchen mit Schwefelsäure.

	cm ³ konz. Salzsäure auf 100 cm ³ Lösung	erhalten cm ³ Gas
1.	0,1	2,6
2.	1,0	3,8
3.	10,0	4,9

Die Wirkung der Salzsäure ist wie die der Schwefelsäure.

Natriumcarbonat.

Glucose: Wasser = 5 : 100. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

7,5 g Glucose wurden in 150 cm³ Wasser gelöst, 100 cm³ davon mit kalz. Soda versetzt und 50 cm³ der Lösung belichtet.

	g Na ₂ CO ₃ auf 100 cm ³ Lösung	erhalten cm ³ Gas	Abnahme der Drehung		Reaktion der belichteten Lösung
			Dunkel	Licht	
1.	0,01	0,8	0,09°	0,17°	neutral
2.	0,05	0,6	0,17°	0,15°	schwach basisch
3.	0,1	0,2	0,21°	0,17°	basisch
4.	0,5	—	0,45°	0,22°	basisch
5.	1	—	0,64°	0,25°	basisch
6.	5	—	1,38°	0,15°	basisch
7.	10	—	1,84°	0,11°	basisch

Wie bei der Fructose nimmt die Gasentwicklung mit steigender Konzentration an Natriumcarbonat ab. Bei 0,5% Natriumcarbonat hört die Gasentwicklung auf. Die Reaktion verläuft nun ohne Gasentwicklung weiter.

Natriumhydroxyd.

Glucose: Wasser = 5 : 100. 4 Amp., 60 Volt. 2½ Stunden belichtet.

5 g Glucose wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und mit 50 cm³ einer 0,002- bis 2-proz. Natronlauge gemischt.

	% NaOH	erhalten cm ³ Gas	Drehung ¹⁾ (Lichtreak- tion)
1.	0,001	1,4	-0,15
2.	0,01	0,4	-0,22
3.	0,1	0,1	+0,35
4.	1	—	-0,07

¹⁾ - bedeutet Abnahme, + Zunahme der Drehung.

Der Einfluss von Natriumhydroxyd ist ähnlich dem von Natriumcarbonat. Interessant ist hier die Zunahme der Drehung bei 0,1% NaOH, wohl durch Bildung eines optisch aktiven Körpers bedingt.

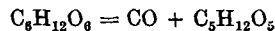
Vergleich zwischen Fructose und Glucose.

Im Prinzip verläuft die photochemische Spaltung eines Ketons wie die eines Aldehydes. In beiden Fällen wird die Carbonylgruppe aus der Molekel isoliert, und die beiden resultierenden Bruchstücke vereinigen sich zu einer neuen Molekel. Die Verhältnisse gestalten sich komplizierter, wenn die CO-Gruppe nicht allein austritt, sondern noch andere Gruppen mit sich reisst. Ein typisches Beispiel für diesen Fall ist die Photolyse des Pinakolins, das in Acetaldehyd und Butylen gespalten wird. Erst aus dem Acetaldehyd wird die CO-Gruppe als Gas (CO) in Freiheit gesetzt. Bei der Ultraviolettbestrahlung der Fructose bildet sich ein Gas, das hauptsächlich Kohlenoxyd enthält. Dass das Kohlenmonoxyd die isolierte CO-Gruppe repräsentiert, wurde schon von *Berthelot* ausgesprochen¹⁾.

Anders ist die Sachlage bei der Glucose. Hier erhält man hauptsächlich Wasserstoff, so dass angenommen wurde, die Bildung von Wasserstoff sei das Wesentliche im Verlauf der photochemischen Spaltung der Aldosen²⁾. In diesen Versuchen wurde nun das Gas aus belichteten Glucoselösungen nicht in seiner Gesamtheit analysiert, sondern die in bestimmten Zeiteinheiten entwickelten Gasvolumina wurden getrennt der Analyse unterzogen. Es ergab sich dabei, dass der Gehalt an Wasserstoff mit der Belichtungsdauer unter den an Kohlenoxyd sinkt.

Der eigentliche Reaktionsverlauf bei der Glucose (Bildung von CO) wird durch eine Nebenreaktion (Bildung von H₂) verschleiert. Erst durch Bildung negativ wirkender Katalysatoren wird die weitere Wasserstoffentwicklung gehemmt.

Die polarimetrischen Messungen zeigen, dass bei Fructose wie bei Glucose mehr Hexose verändert wird als nach der Gleichung



möglich ist. Daraus ergibt sich: Die Bildung von CO erfolgt bei der Photolyse der Fructose und Glucose nicht primär, sondern über ein Zwischenprodukt. Prinzipiell verläuft somit die photochemische Spaltung der Fructose wie die der Glucose.

Zusammenfassung.

Fructose.

1. Mit Hilfe einer Fructoselösung als Ultraviolett-Aktinometer und einer Photozelle lässt sich feststellen, dass die Änderung der

¹⁾ C. r. **160**, 440 (1915).

²⁾ *Berthelot* und *Gaudechon*, C. r. **151**, 395 (1910).

Ultraviolettintensität mit der des sichtbaren Lichtes der Quarzquecksilberlampe proportional verläuft.

2. Beim Belichten wässriger Fructoselösungen mit ultravioletten Strahlen bildet sich ein Gas, das neben Kohlendioxyd und Wasserstoff hauptsächlich Kohlenoxyd enthält. Der Gehalt an Kohlendioxyd ist abhängig von der Lichtintensität (mit steigender Lichtintensität sinkt die CO_2 -Konzentration) und der Konzentration der Lösung (das Minimum der CO_2 -Bildung liegt bei Konzentrationen zwischen 10 : 100 und 25 : 100).

3. Durch Belichtung bei höherer Temperatur (ca. 80°) entstehen saure Körper; bei gewöhnlicher Temperatur bleibt die Lösung neutral.

4. Die Bildung von Kohlenoxyd erfolgt nicht direkt aus Fructose, sondern über ein Zwischenprodukt.

5. Ein Zusatz von Natriumchlorid wirkt auf die Gasentwicklung der Fructose beschleunigend; ein Zusatz von Säuren und Basen wirkt verlangsamernd.

Glucose.

1. Wässrige Glucoselösungen entwickeln beim Belichten mit Ultraviolett ein Gasgemenge, bestehend aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Am Anfang der Reaktion erhält man mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd; mit fortschreitender Belichtungsdauer sinkt die H_2 -Konzentration unter die des Kohlenoxyds.

2. Wie bei Fructose erfolgt auch bei Glucose die Bildung von Kohlenoxyd sekundär.

3. Zusatz von Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) bewirkt Beschleunigung der Gasentwicklung. Alkalien verlangsamen die Gasbildung.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Polyterpene und Polyterpenoide LXIV¹⁾.
Synthese des Sapotalins und anderer Trimethyl-naphtaline

von L. Ruzicka und L. Ehmann.

(19. XII. 31.)

Die Konstitutionsaufklärung der zwei Trimethyl-naphtaline, des Agathalins²⁾ und des Sapotalins³⁾, die bei der Dehydrierung verschiedener Naturkörper mit Selen oder Schwefel entstehen, stösst bei Verfolgung der üblichen Abbaumethoden auf Schwierigkeiten. Es lassen nicht nur die Ausbeuten an den einzelnen Abbauprodukten viel zu wünschen übrig, sondern es ist auch zu berücksichtigen, dass man bei verschiedenen isomeren Trimethyl-naphtalinen die Konstitution nicht immer eindeutig durch Abbau ermitteln kann, sondern vielmehr zu zwei Möglichkeiten kommt, die dann durch Synthese entschieden werden müssen⁴⁾. Die so für die Aufklärung des Agathalins nötig gewesenen Synthesen einiger Naphtalinkohlenwasserstoffe liessen uns erkennen, dass ähnlich schmelzende Pikrate verschiedener Trimethyl-naphtaline nicht immer merkliche Schmelzpunktsdepressionen zeigen. Wir sind daher dazu übergegangen, alle noch unbekanntes Trimethyl-naphtaline synthetisch herzustellen, um so durch den Vergleich der Pikrate und Styphnate die Konstitutionsaufklärung der beiden genannten Trimethyl-naphtaline vollständig sicherzustellen.

Die Synthese des 1,2,5-Trimethyl-naphtalins, das sich auf Grund der Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte des Pikrats und Styphnats als identisch mit dem Agathalin erwies, wurde schon früher beschrieben⁵⁾. Ferner haben *Heilbron* und *Wilkinson*⁶⁾ die Synthesen des 1,3,5-, des 1,3,8- und des 2,3,5-Trimethyl-naphtalins beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese der anderen zehn isomeren Trimethyl-naphtaline berichtet, wovon nur das 1,2,6-Trimethylderivat durch erschöpfende Bromierung des Jonens schon bekannt gewesen war⁷⁾. Die von *Heilbron* und

¹⁾ LXIII. Mitt. Helv. 15, 3 (1932).

²⁾ Wir schlagen diese Bezeichnung für den Kohlenwasserstoff vor auf Grund seiner Bildung aus der Agathen-disäure, vgl. Helv. 13, 1405 (1930).

³⁾ Vgl. besonders *Ruzicka* und *van Veen*, Z. physiolog. Ch. 184, 69 (1929).

⁴⁾ Vgl. dazu *Heilbron* und *Wilkinson*, Soc. 1930, 2546 (1930).

⁵⁾ Helv. 13, 1411 (1930).

⁶⁾ Soc. 1930, 2537 und 1931, 1333.

⁷⁾ v. *Baeyer* und *Villiger*, B. 32, 2429 (1899).

Wilkinson beschriebenen Trimethyl-naphtaline haben wir in zum Teil abgeänderter Arbeitsweise bereitet¹⁾.

Von den Pikraten und Styphnaten wurden dann diejenigen, deren Schmelzpunkte nur wenige Grade voneinander liegen, einer Mischprobe im Verhältnis 1:1 unterzogen²⁾. Die dabei gemachten Beobachtungen sind unten zusammengestellt. Alle Angaben betreffen nicht korrigierte Schmelzpunkte. Es wurde bei den Bestimmungen die Substanz in ein auf etwa 10° unter dem Schmelzpunkt angeheiztes Paraffinölbad gegeben und dann die Temperatur 1—2° pro Minute gesteigert. Kleine Abweichungen von diesem Vorgehen beeinflussten den Schmelzpunkt nicht merklich.

A. Pikrate.

1. Eine deutliche Depression des Schmelzpunkts zeigten³⁾:

- 1,3,5 (140°) und 1,3,7 (142°): 135—137°
- 1,3,7 (142°) und 1,2,3 (142,5°): 124—128°
- 1,3,5 (140°) und 1,2,3 (142,5°): 136—137°
- 1,3,5 (140°) und 1,4,5 (144,5°): 136—139°
- 1,3,7 (142°) und 1,4,5 (144,5°): 131—133°
- 1,2,6 (120,5°) und 2,3,5 (122,5°): 114—116°
- 2,3,5 (122,5°) und 1,3,8 (122°): 113—118°
- 1,2,7 (129°) und 2,3,6 (130°): 115—123°
- 2,3,6 (130°) und 1,2,8 (133°): 113—120°
- 1,2,7 (129°) und 1,2,8 (133°): 123—125°

2. Eine schwache Depression des Schmelzpunkts zeigten:

- 1,4,6 (133°) und 1,2,5 (137,5°): 132—134°
- 1,2,5 (137,5°) und 1,3,5 (140°): 134—137°

3. Keine Depression des Schmelzpunkts zeigten:

- 1,2,3 (142,5°) und 1,4,5 (144,5°): 142—144°
- 1,4,5 (144,5°) und 1,2,4 (147,5°): 144—146°
- 1,2,3 (142,5°) und 1,2,4 (147,5°): 142—143°
- 1,2,6 (120,5°) und 1,3,8 (122°): 121—122°

B. Styphnate.

Eine nur schwache Depression zeigten:

- 1,2,4 (123,5°) und 1,4,5 (129,5°): 121—123°

Alle anderen Kombinationen führten zu deutlichen Depressionen:

- 1,2,8 (144,5°) und 2,3,5 (146,5°): 130—131°
- 2,3,5 (146,5°) und 1,2,6 (148°): 132—135°
- 1,2,6 (148°) und 1,3,7 (151,5°): 134—136°

¹⁾ Die von uns gefundenen (nicht korr.) Schmelzpunkte sind durchwegs 1—3° tiefer als die von den beiden Autoren angegebenen.

²⁾ Nur das 1,3,6-Trimethyl-pikrat (Smp. 115°) und das 2,3,6-Trimethyl-styphnat (Smp. 165°) wurden nicht in diese Untersuchung miteinbezogen, da deren Schmelzpunkte zu weit von denen der anderen Isomeren abweichen.

³⁾ In dieser Zusammenstellung sind die einzelnen Kohlenwasserstoffe durch Angabe der Stellungen der Methylgruppen bezeichnet. Daneben ist in Klammern der Schmelzpunkt angegeben, worauf der beobachtete Mischschmelzpunkt folgt.

1, 3, 7 (151,5°) und 1, 2, 7 (156°):	144—145°
1, 2, 8 (144,5°) und 1, 2, 6 (148°):	128—129°
2, 3, 5 (146,5°) und 1, 3, 7 (151,5°):	132—133°
1, 2, 8 (144,5°) und 1, 3, 7 (151,5°):	130—135°
1, 2, 3 (143,5°) und 1, 2, 8 (144,5°):	127—130°
1, 2, 3 (143,5°) und 2, 3, 5 (146,5°):	131—134°
1, 3, 8 (138°) und 1, 3, 5 (136,5°):	126—128°
1, 4, 5 (129,5°) und 1, 2, 5 (129,5°):	116—119°
1, 2, 4 (123,5°) und 1, 2, 5 (129,5°):	115—117°
1, 3, 6 (126°) und 1, 2, 4 (123,5°):	110—114°
1, 3, 6 (126°) und 1, 4, 5 (129,5°):	106—110°
1, 4, 6 (114°) und 1, 2, 4 (123,5°):	111—116°

Das Sapotalin erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats unzweideutig als das 1,2,7-Trimethyl-naphtalin. Es sei in diesem Zusammenhange auf die schon früher¹⁾ erwähnte Überführung dieses Kohlenwasserstoffs in eine Naphtalin-tricarbonsäure hingewiesen.

Bevor auf die Beschreibung der synthetischen Arbeit²⁾ eingegangen wird, wollen wir noch einige Bemerkungen vorausschicken. Es erwies sich allgemein, dass die Schmelzpunkte der Pikrate und Styphnate beim Aufbewahren, wohl unter partieller Zersetzung derselben in Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure bzw. Styphninsäure, unscharf und tiefer werden³⁾. Durch Umkrystallisieren der Präparate lässt sich leicht wieder der ursprüngliche Schmelzpunkt erreichen.

Pikrate	Styphnate
1, 2, 3 hell orangegelb	2, 3, 6 kanariengelb
1, 2, 6	1, 3, 5 zitronengelb
2, 3, 6 orangegelb	1, 2, 7 hellgelb
1, 2, 7	1, 2, 6 gelb
1, 2, 4	1, 2, 3
1, 3, 5	1, 3, 6
1, 3, 7	1, 2, 5
2, 3, 5	1, 3, 8
1, 3, 6	2, 3, 5 goldgelb
1, 4, 6 hell rotorange	1, 2, 8
1, 2, 8 rotorange	1, 4, 6
1, 3, 8	1, 3, 7 goldorange
1, 2, 5	1, 2, 4 gelborange
1, 4, 5 tief rotorange	1, 4, 5 rotbraun

¹⁾ Ruzicka, Huyser, Pfeiffer und Seidel, A. 471, 37 (1929).

²⁾ Die experimentelle Arbeit bildete Gegenstand zahlreicher Diplomarbeiten an der E. T. H.

³⁾ Zum Aufbewahren eignet sich nur vollständiger Glasverschluss gut. Besonders bei Anwendung von mit Stanniolpapier umwickelten Korkstopfen zum Verschliessen der Präparatenröhrchen tritt verhältnismässig bald Zersetzung ein.

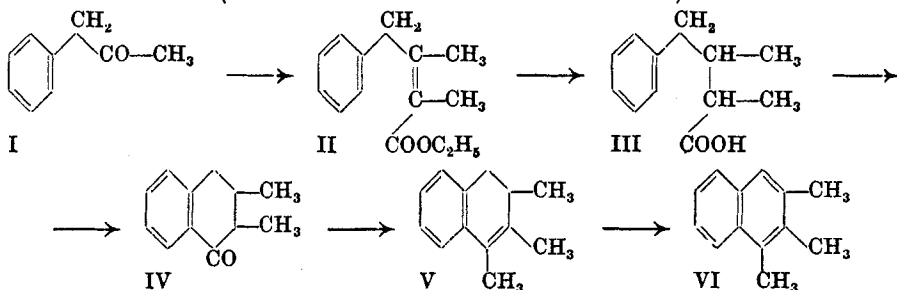
Die Pikrate besitzen, wie allgemein auch bei anderen Kohlenwasserstoffen, eine tiefere Farbe als die zugehörigen Styphnate. Während die letzteren fast ausnahmslos gelb bis rotbraun sind, weisen die Pikrate einen vorwiegend orangen Farbton auf. Unsere Präparate liessen sich in Reihen mit ungefähr zunehmender Farbvertiefung einordnen. (Vgl. die Tabelle S. 142.)

Besondere Zusammenhänge zwischen Farbe und Lagerung der Methylgruppen sind kaum zu erkennen, da übrigens auch die Reihenfolge bei den Pikraten und Styphnaten nicht genau übereinstimmt. Man findet wohl die 4 hellsten Pikrate auch unter den hellsten Styphnaten, ebenso ist das 1,4,5-Derivat in beiden Reihen deutlich am tiefsten farbig, sonst kommen aber grosse Abweichungen in der Reihenfolge vor.

1.

1,2,3-Trimethyl-naphthalin¹⁾

(mitbearbeitet von E. Keller und H. Schütze).



Methyl-benzylketon wurde nach der Methode von *Reformatsky* mit α -Brompropionester kondensiert. Das bei 147—165° (18 mm) siedende Gemisch von Oxy-ester und ungesättigtem Ester II wird in der bekannten Weise vollständig in den γ -Phenyl- α, β -dimethylcrotonsäure-äthylester übergeführt, Sdp. 143—146° (12 mm). Der Ester II wurde katalytisch hydriert. Der gesättigte Ester siedet bei 141—144° (12 mm) und liefert beim Verseifen nahezu quantitativ die α, β -Dimethyl- γ -phenyl-buttersäure (III)²⁾, die zwischen 140—150° (1,5 mm) destillierte.

3,071 mg Subst. gaben 8,46 mg CO₂ und 2,32 mg H₂O
 $C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 75,0 H 8,3 %
 Gef. „ 75,13 „ 8,45%

Das Säurechlorid siedet bei 130—140° (12 mm) und geht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid in 2,3-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (IV) über, Sdp. 125—130° (13 mm).

¹⁾ Wegen der genauen Arbeitsvorschriften vgl. unten die ganz analoge Synthese des 1,2,8-Trimethyl-naphthalins.

²⁾ G. *Schroeter*, B. 51, 1602 (1918) findet für die in anderer Weise hergestellte Säure III einen Sdp. von 179—180° (13 mm), für das Säurechlorid 136—143° (13 mm) und für das Keton 148—150° (17 mm).

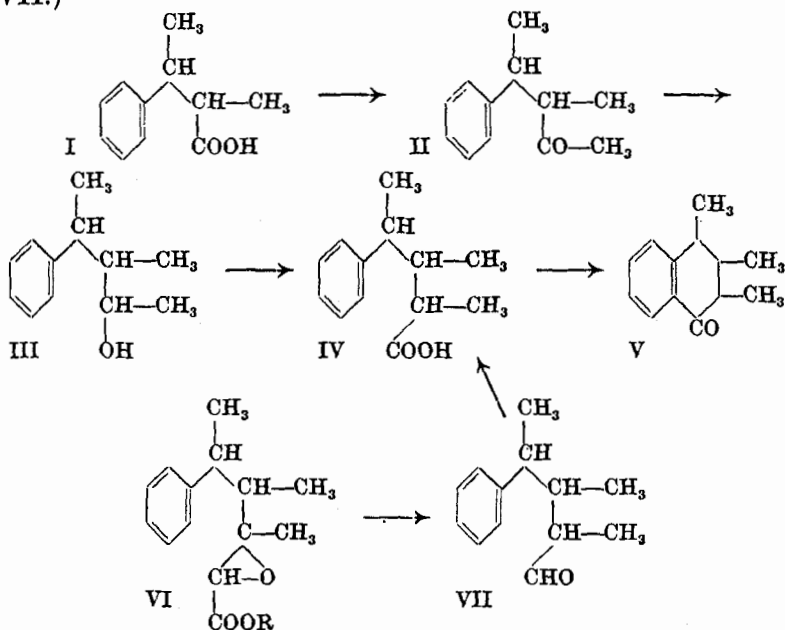
Das Keton wird mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt. Man erhält ein bei ungefähr 120° (12 mm) siedendes Öl, das zur Hauptsache aus dem Wasserabspaltungsprodukt des ursprünglich gebildeten tertiären Alkohols besteht. Dieses, in üblicher Weise dehydriert, liefert das gesuchte 1,2,3-Trimethyl-naphthalin, Sdp. 125—130° (12 mm). Das Pikrat krystallisiert in hellorange gelben Nadeln, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert bei 142,5° schmelzen.

3,816 mg Subst. gaben 8,00 mg CO₂ und 1,50 mg H₂O
 C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,12 H 4,28%
 Gef. „ 57,18 „ 4,40%

Das Styphnat schmilzt bei 143,5° und ist gelb.

Andere Vorversuche zur Synthese des 1,2,3-Trimethyl-naphthalin
 (mitbearbeitet von P. Parodi-Delfino).

Bevor die soeben geschilderte Darstellungsweise des 1,2,3-Trimethyl-naphthalins zur Ausführung kam, wurden zwei andere Arbeitswege versucht, die aber wegen zu schlechter Ausbeute wieder verlassen werden mussten. (Vergleiche die nachfolgenden Formeln I—VII.)



1. α, β -Dimethyl-zimtsäure-ester wurde mit Platinoxid in Essigesterlösung katalytisch hydriert. Der erhaltene α, β -Dimethyl-dihydrozimtsäure-ester destillierte bei 124—128° (11 mm) als farbloses Öl, und lieferte beim Verseifen mit äthylalkoholischer Lauge die Säure I, die zwischen 160—163° (12 mm) sott. Deren Chlorid, Sdp. 117—120° (12 mm), gab beim Kochen mit Methylzinkjodid in ätheri-

scher Lösung mit über 80% Ausbeute das Keton II, dessen Sdp. bei 115—117° (11 mm) lag.

Bei der Reduktion dieses Ketons mit Natrium und absolutem Alkohol erhielt man den sekundären Alkohol III, Sdp. 129—131° (11 mm). Dieser lieferte beim Erhitzen mit 40-proz. Bromwasserstoff-Eisessig in nur 25% Ausbeute¹⁾ das 2-Brom-3-methyl-4-phenylpentan, Sdp. 128—130° (11 mm). Das daraus hergestellte Nitril sott bei 132—138° (11 mm) und lieferte beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge bei 150° die α, β -Dimethyl- γ -phenyl-valeriansäure (IV), die bei 172—174° (10 mm) als dickflüssiges, gelbliches Öl destillierte.

Dieser Arbeitsgang wurde wegen der zu schlechten Ausbeute bei der Bromierung und Nitrilherstellung aufgegeben.

2. Hierauf versuchte man das Keton II über den Glycidester VI und den Aldehyd VII in die Säure IV überzuführen.

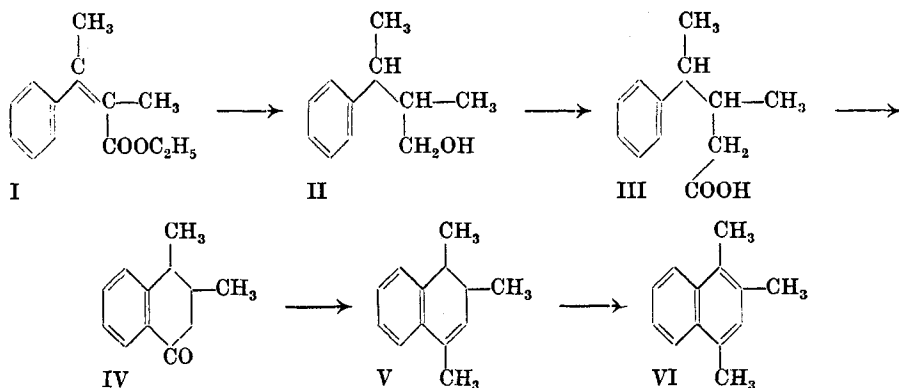
Die Kondensation des Ketons II mit Chloressigester und Natriumäthylat ergab mit etwa 10% Ausbeute den Glycidester VI, dessen Sdp. bei 162—163° (10 mm) lag. 70% des Ketons konnten wieder zurückgewonnen werden. Bei der darauffolgenden Verseifung und Kohlendioxydabspaltung erhielt man ein unscharf zwischen 130—140° (10 mm) siedendes Öl, das mit fuchsin-schweflicher Säure die für Aldehyde typische rotviolette Färbung gab.

Diese Variante wurde wegen der zu schlechten Ausbeute an Glycidester ebenfalls aufgegeben.

2.

1, 2, 4-Trimethyl-naphthalin²⁾

(mitbearbeitet von F. des Tombe und H. Ramondt.)



¹⁾ Als Vorlauf erhielt man eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die wohl das Produkt der Wasserabspaltung aus dem Alkohol III darstellt.

²⁾ Wegen der genauen Arbeitsvorschriften vgl. die analoge Synthese des 1,2,8-Trimethyl-naphthalins.

Durch Kondensation von Acetophenon und α -Brompropionester mit Zink in Benzol gelangt man nach *Rupe, Steiger und Fiedler*¹⁾ zum α, β -Dimethyl-zimtsäureester (I), vom Sdp. 123—126° (11 mm). Die Reduktion dieses Esters nach *Bouveault* lieferte uns β -Methyl- γ -phenyl-butylalkohol (II), der bei 123—124° (11 mm) siedet. Dessen Bromid destilliert bei 122° (12 mm).

4,690 mg Subst. gaben 10,035 mg CO₂ und 2,72 mg H₂O
 $C_{11}H_{15}Br$ Ber. C 58,2 H 6,65%
 Gef. „ 58,36 „ 6,49%

Aus dem Bromid wird durch Kochen mit Kaliumcyanid in wässrigem Alkohol das entsprechende Nitril dargestellt und dieses direkt verseift. Die β -Methyl- γ -phenyl-valeriansäure siedet bei 172° (12 mm) als farbloses dickflüssiges Öl. Deren Chlorid, Sdp. 132—133° (12 mm), erleidet beim Behandeln mit Aluminiumchlorid den Ringschluss zum 1,2-Dimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (IV), das bei 141° (12 mm) destillierte.

3,541 mg Subst. gaben 10,73 mg CO₂ und 2,505 mg H₂O
 $C_{12}H_{14}O$ Ber. C 82,7 H 8,0%
 Gef. „ 82,64 „ 7,92%

Bei der Umsetzung dieses Ketons mit Methylmagnesiumjodid entstand direkt das 1,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-naphthalin (V), dessen Sdp. bei 109° (11 mm) liegt. Es wird mit der gleichen Gewichtsmenge Selen 30 Stunden auf 320° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsprodukt erhält man das gesuchte 1,2,4-Trimethyl-naphthalin (VI), das nach zweimaliger Destillation über Natrium bei 146° (12 mm) siedet. Der Kohlenwasserstoff erstarrt beim Stehen und krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen, bei 50° schmelzenden Blättchen.

Das Pikrat krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, orange-farbigen Nadeln, die bei 147,5° schmelzen.

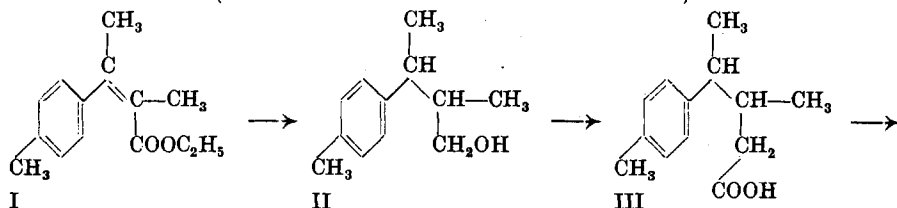
Das Styphnat, orangegelbe Nadeln, schmilzt bei 123,5°.

3,692 mg Subst. gaben 7,40 mg CO₂ und 1,43 mg H₂O
 $C_{18}H_{17}O_8N_3$ Ber. C 54,92 H 4,13%
 Gef. „ 54,67 „ 4,33%

3.

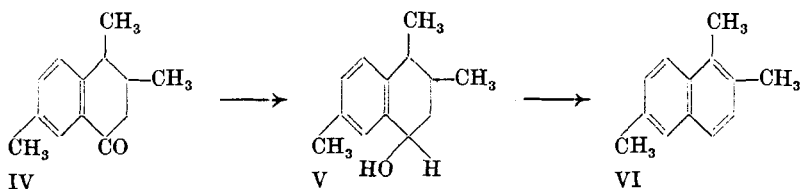
1,2,6-Trimethyl-naphthalin²⁾

(mitbearbeitet von *J. Cuenat* und *S. Biasutti*).



¹⁾ B. 47, 68 (1914).

²⁾ Wegen der genannten Vorschriften vgl. die analoge Synthese des 1,2,8-Trimethyl-naphthalins.



Der schon bekannte β -(p-Tolyl)- α , β -dimethyl-acrylsäure-äthylester (I)¹⁾ wurde nach der Methode von *Bouveault* zum 3-(p-Tolyl)-2-methyl-butan-1-ol (II) reduziert. Der Siedepunkt desselben lag bei 132—136° (12 mm). Durch Erhitzen des Alkohols II mit Bromwasserstoff-Eisessig erhielt man das entsprechende Bromid, das bei 138—140° (13 mm) destillierte. Das daraus hergestellte Nitril wurde im Autoklaven bei 150° verseift. Die 3-(p-Tolyl)-2-methyl-buttersäure (III) destillierte bei 188° (11 mm) als dickflüssiges Öl. Das Säurechlorid, Sdp. 144° (10 mm), lieferte mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff das 1,2,6-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (IV), Sdp. 153° (10 mm). Die Reduktion des Ketons mit Natrium und Alkohol führte zum sekundären Alkohol V, Sdp. 133—134° (10 mm), der mit Selen dehydriert das 1,2,6-Trimethyl-naphthalin (VI) lieferte. Der Naphthalin-Kohlenwasserstoff sott bei 146° (10 mm).

Das Pikrat²⁾ bildet orangefarbige Nadeln, die bei 120—121° schmelzen.

Das Styphnat, gelbe Nadeln, schmilzt bei 148°.

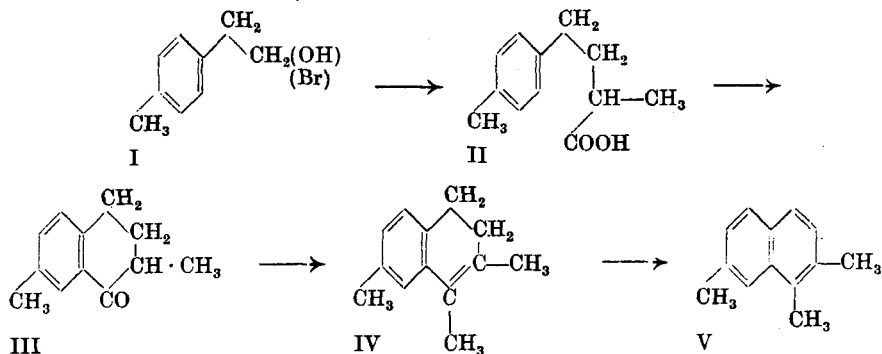
3,844 mg Subst. gaben 7,70 mg CO₂ und 1,42 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₇ O ₈ N ₃	Ber. C 54,86	H 4,1%
Gef. „	54,63	„ 4,13%

4.

1,2,7-Trimethyl-naphthalin (*Sapotalin*)

(mitbearbeitet von *Ad. Renold*).



¹⁾ *Rupe, Steiger und Fiedler*, B. 47, 72 (1914).

²⁾ *Baeyer und Villiger*, B. 32, 2429 (1899) geben als Schmelzpunkt des Pikrats, hergestellt ausgehend von Jonon, 122—123° an.

Die Synthese des 1,2,7-Trimethyl-naphthalins verläuft völlig analog wie die Darstellung des schon beschriebenen 1,2,5-Trimethyl-naphthalin¹).

β -(p-Tolyl)-äthylalkohol²) (I). Man erhielt diesen Alkohol durch Reduktion des p-Tolyl-essigesters mit Natrium und absolutem Äthylalkohol nach der Methode von *Bouveault*. Der Siedepunkt lag bei 117—118° (14 mm). Durch Erhitzen mit der dreifachen Menge 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig während 24 Stunden auf 100° erhielt man das dem Alkohol entsprechende bei 116° (16 mm) destillierende Bromid.

5,993 mg Subst. gaben 11,92 mg CO ₂ und 3,05 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₉ Br
Ber. C 54,26 H 5,58%
Gef. „ 54,25 „ 5,70%

α -Methyl- γ -(p-tolyl)-buttersäure (II). 52 g Bromid wurden in bekannter Weise mit Natrium-methyl-malonester (aus 64 g Methyl-malonester) in Benzol während 48 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeiten und Destillation erhält man 66 g [β -(p-Tolyl)-äthyl]-methyl-malonsäure-äthylester. Sdp. 191—193° (16 mm).

Durch Verseifung desselben und darauffolgende Decarboxylierung der sauern Anteile gewann man die Monocarbonsäure II, die bei 172° (13 mm), bzw. bei 188° (18 mm) als farbloses, dickflüssiges Öl destillierte. Die beim Abkühlen erstarrende Säure wurde in Essigester gelöst und krystallisierte in derben, bei 50° schmelzenden Blättchen³).

3,571 mg Subst. gaben 9,756 mg CO ₂ und 2,60 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ O ₂
Ber. C 75,0 H 8,3%
Gef. „ 74,58 „ 8,15%

40 g der Säure wurden mit 50 g Thionylchlorid bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt und dann direkt im Vakuum destilliert. Das Säurechlorid wurde als wasserhelles, dünnflüssiges Öl erhalten, das bei 142° (15 mm) sott (40,7 g).

2,7-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (III). 35,7 g Säurechlorid wurde mit 50 g Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung am Wasserbad erwärmt⁴). Nach dem Aufarbeiten und Destillieren erhielt man 27,6 g Keton (92,5% Ausbeute), das als farbloses Öl bei 142° (13 mm), bzw. 153° (18 mm) sott. Aus einer kleinen Probe wurde das Semicarbazon dargestellt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 218° schmolz.

3,977 mg Subst. gaben 9,853 mg CO ₂ und 2,60 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₇ ON ₃
Ber. C 67,5 H 7,4%
Gef. „ 67,44 „ 7,32%

¹) *Ruzicka* und *Hosking*, *Helv.* **13**, 1405 (1930).

²) Wurde von *Grignard*, *C. r.* **141**, 45 (1905), schon in anderer Weise hergestellt.

³) *Mayer* und *Stamm*, *B.* **56**, 1424 (1923) haben schon die in anderer Weise hergestellte Säure über das Chlorid ins Keton III umgewandelt.

⁴) Um eine Verschmierung zu hochsiedenden Produkten zu verhindern, muss die Reaktion abgebrochen werden, sobald kein Chlorwasserstoff mehr entweicht.

1,2,7-Trimethyl-3,4-dihydro-naphthalin (IV). 5,7 g des Ketons III wurden während 4 Stunden mit dem doppelten Überschuss an Methylmagnesiumjodid gekocht. Das erhaltene Reaktionsprodukt sott nach mehrmaligem Destillieren über Jod und schliesslich über Natrium einheitlich bei 130° (13 mm).

1,2,7-Trimethyl-naphthalin (V). Das Dihydro-naphthalin wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Selen 48 Stunden bei 285° dehydriert. Der Ätherextrakt wurde zur Reinigung zweimal über Natrium destilliert, wonach der Kohlenwasserstoff scharf bei 143° (13 mm) sott.

Das in üblicher Weise dargestellte Pikrat krystallisierte aus Methylalkohol in feinen, orange-gelben Nadelchen, die bei 129° schmelzen und mit dem gleichschmelzenden Sapotalin-pikrat keine Schmelzpunktsdepression geben.

4,109 mg Subst. gaben 8,55 mg CO₂ und 1,65 mg H₂O
 C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,12 H 4,28%
 Gef. „ 56,78 „ 4,49%

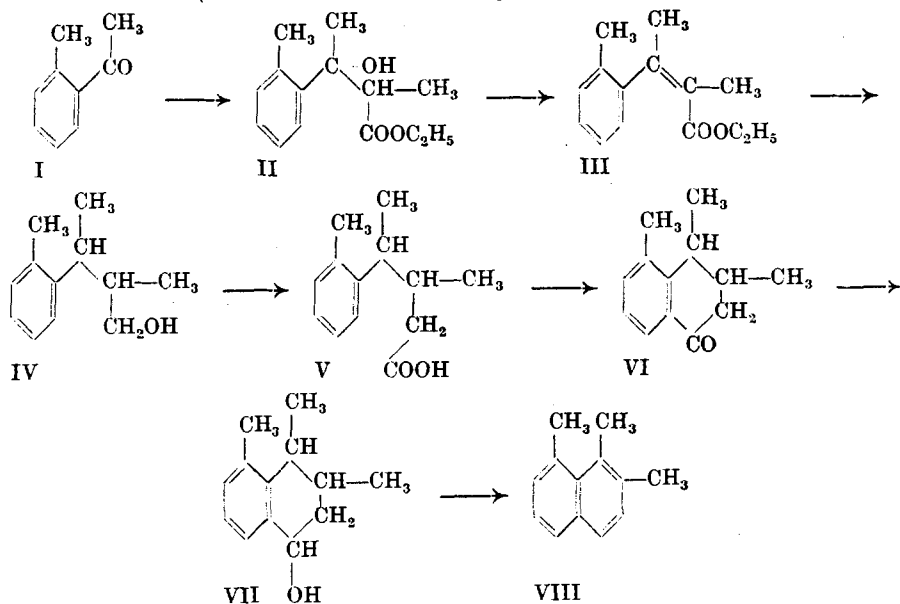
Das Styphnat krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, hellgelben, bei 156° schmelzenden Nadelchen, die nach Schmelzpunkt und Mischprobe ebenfalls mit Sapotalin-styphnat identisch sind.

4,123 mg Subst. gaben 8,325 mg CO₂ und 1,50 mg H₂O
 C₁₉H₁₇O₈N₃ Ber. C 54,92 H 4,13%
 Gef. „ 55,07 „ 4,07%

5.

1,2,8-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von J. Hartnagel und W. Hausschild.)



Der Gang der Synthese ist durch die Formeln I—VIII angedeutet; er ist in den wesentlichen Grundzügen der Synthese des Eudalins¹⁾ nachgebildet.

Durch Kondensation von *o*-Tolyl-methylketon (I) mit α -Brompropionester und Zink entsteht über den primär gebildeten Oxyester II der β -[*o*-Tolyl]- α -methyl-crotonsäure-ester (III). Der ungesättigte Ester III wurde nach der *Bouveault'schen* Methode zu γ -[*o*-Tolyl]- β -methyl-butylalkohol (IV) reduziert, und dieser durch Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig ins Bromid und durch Umsetzung desselben mit Kaliumcyanid ins Cyanid umgewandelt. Beim Verseifen mit methylalkoholischem Kali unter Druck entsteht die γ -[*o*-Tolyl]- β -methyl-valeriansäure (V), deren Chlorid beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in das 1,2,8-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (VI) übergeführt wurde. Man reduzierte hierauf das Tetralon VI mit Natrium und Alkohol zum sekundären Alkohol VII, der beim Erhitzen mit Selen glatt in den Kohlenwasserstoff VIII übergeht.

o-Tolyl-methyl-keton (I). Dieses Keton²⁾ wurde mit ca. 75-proz. Ausbeute durch Kondensation von *o*-Tolylsäurechlorid mit Methylzinkjodid gewonnen. Es destillierte zwischen 86—89° (10 mm).

β -[*o*-Tolyl]- α -methyl-crotonsäure-ester (III). 14 g mit Jod aktivierte Zinkspäne wurden mit absolutem Äther knapp überschichtet und tropfenweise mit einer Lösung von 19 g *o*-Tolyl-methyl-keton und 30 g α -Brompropionester in wenig Äther versetzt. Durch kurzes Erwärmen am Wasserbad wurde die Reaktion eingeleitet und die Reaktionslösung schliesslich während 5 Stunden kräftig im Sieden erhalten. Das Zink war nahezu völlig gelöst. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt auf Eis und Salzsäure gegossen, die Ätherschicht abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert. Neben einem kleinen Vorlauf, der zur Hauptsache aus unverändertem Keton bestand, destillierten 30 g des Reaktionsproduktes zwischen 122—142° (11 mm). Dieses Gemisch von Oxyester II und ungesättigtem Ester III wurde nun in benzolischer Lösung mit 120 g Phosphortribromid 24 Stunden stehen gelassen. Nach der Aufarbeitung durch Schütteln mit Eiswasser und Natronlauge wurde durch einstündiges Kochen mit Diäthylanilin Bromwasserstoff abgespalten³⁾. Der ungesättigte Ester III destillierte bei 128—132° (11 mm) als schwach gelbliches, bromfreies Öl.

¹⁾ *Ruzicka* und *Stoll*, *Helv.* 5, 923 (1922).

²⁾ *J. B. Senderens*, *C. r.* 152, 90 (1911), erhält beim Überleiten eines Gemisches von *o*-Tolylsäure und Essigsäure über Tonscherben bei 400—500° in nahezu quantitativer Ausbeute *o*-Tolyl-methyl-keton.

³⁾ *Ruzicka* und *Stoll*, *Helv.* 5, 933 (1922).

3,642 mg Subst. gaben 10,13 mg CO₂ und 2,75 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₆ O ₂	Ber. C 77,01	H 8,32%
	Gef. „ 75,86	„ 8,45%

γ -[o-Tolyl]- β -methyl-butylalkohol (IV). 40 g α -Methyl- β -[o-tolyl]-crotonsäure-ester (III) wurden in wenig absolutem Äthylalkohol gelöst und zu 150 g Natrium zulaufen gelassen. Man erwärmte im Ölbad auf 110—115° und liess soviel absoluten Alkohol zutropfen, wie gerade nötig ist, um alles Natrium zu lösen. Nach 4 Stunden wurde das Alkoholat mit wenig Wasser zersetzt und zur Verseifung des nicht reduzierten Esters noch eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Hierauf wurde der Äthylalkohol vorsichtig mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand nach weiterm Verdünnen mit Wasser erschöpfend mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wird solange mit Wasser gewaschen, bis dieses beim Ansäuern klar bleibt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers destillierte der Alkohol IV bei 141—144° (15 mm) als klares, dickliches Öl.

3,647 mg Subst. gaben 10,855 mg CO₂ und 3,37 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O	Ber. C 80,9	H 10,1%
	Gef. „ 81,17	„ 10,15%

Aus den Waschwässern wurde durch Ansäuern 15 g α -Methyl- β -[o-tolyl]-buttersäure gewonnen, die zwischen 170—176° (15 mm) destillierte. Durch Umkrystallisieren aus Toluol erhielt man weisse, derbe Nadeln vom Smp. 111°.

Bromid von IV. 14,4 g des Alkohols IV wurden mit 100 g 33-proz. Bromwasserstoff-Eisessig (etwa 5 facher Überschuss) im Bombenrohr 24 Stunden auf 100° erhitzt. Die zuerst klare Lösung war nun in zwei Schichten getrennt. Nach dem Eingiessen in Wasser wurde mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Das Bromid sott zwischen 134—140° (14 mm) (17,5 g).

γ -[o-Tolyl]- β -methyl-valeriansäure (V). 17,4 g Bromid wurden in 360 g Äthylalkohol mit einer Lösung von 15 g Kaliumcyanid (ungefähr 3-facher Überschuss) in 60 g Wasser 16 Stunden am Wasserbad gekocht. Dann wurde der Alkohol unter Anwendung eines Aufsatzes zur Hauptsache abdestilliert und der Rückstand nach dem Verdünnen durch Wasser mit Äther ausgezogen. Das nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende rohe Nitril der Säure V wurde nun direkt mit 40 g Kaliumhydroxyd (in möglichst wenig Wasser gelöst) und 200 g Methylalkohol im Autoklaven 10 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Methylalkohol durch Abblasen mit Wasserdampf aus dem Gemisch entfernt. Die stark alkalische Lösung befreite man durch Ausziehen mit Äther von den Neutralteilen. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Die Säure siedet bei 183—184° (14 mm)

als farbloses, dickflüssiges Öl. Die Ausbeute beträgt 10 g. Zur Analyse wurde die Säure nochmals im Hochvakuum destilliert. Sdp. 140,5—141° (0,7 mm).

3,704 mg Subst. gaben	10,255 mg CO ₂	und	2,95 mg H ₂ O
	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Ber. C	75,7 H 8,91%
		Gef. „	75,51 „ 8,91%

Säurechlorid von V. 10 g Säure wurden mit 15 g Thionylchlorid auf dem Wasserbad gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgesaugt und das Chlorid destilliert. Das Chlorid ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl, das bei 149° (15 mm) siedet.

1,2,8-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (VI). 15 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid wurden mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff überschichtet und langsam mit einer Lösung von 10,7 g des oben gewonnenen Säurechlorids im gleichen Gewicht Schwefelkohlenstoff versetzt, worauf man am Wasserbad bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung kochte. Die Aufarbeitung geschah in der üblichen Weise. Man erhielt 8,3 g des Ketons, das zwischen 162—166° (19 mm) destillierte. Zur weiteren Charakterisierung wurde ein kleiner Teil des Ketons ins Semicarbazon verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 225—227° unter Zersetzung schmolz.

3,975 mg Subst. gaben	10,03 mg CO ₂	und	2,83 mg H ₂ O
	C ₁₄ H ₁₈ ON ₃	Ber. C	68,6 H 7,8%
		Gef. „	68,81 „ 7,97%

1,2,8-Trimethyl-naphthalin (VIII). 3,25 g des obigen Ketons wurden auf übliche Weise mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert. Man erhielt 2,8 g eines dickflüssigen Öls, das zwischen 140—156° (16 mm) destillierte. Das Destillat scheint aus einem Gemisch des Alkohols VII mit dem entsprechenden Wasserabspaltungsprodukt, dem Dihydro-naphthalinkörper, zusammengesetzt zu sein.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde mit 10 g trockenem Selen während 56 Stunden auf 300—330° erhitzt. Nach dem Aufnehmen des Reaktionsproduktes in Äther wurde im Vakuum destilliert. Man erhält 1,9 g eines bei ca. 150° (16 mm) siedenden, farblosen Öls.

Pikrat. Der Naphthalinkohlenwasserstoff wurde in bekannter Art mit der berechneten Menge reiner Pikrinsäure ins Pikrat verwandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man rot-orange gefärbte Nadelchen, die bei 133° schmelzen.

3,861 mg Subst. gaben	8,09 mg CO ₂	und	1,46 mg H ₂ O
	C ₁₈ H ₁₇ O ₇ N ₃	Ber. C	57,13 H 4,29%
		Gef. „	57,17 „ 4,23%

Styphnat. Der aus dem obigen Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff destillierte bei 152—155° (14 mm), und ergab mit 1 Mol Styphninsäure in alkoholischer Lösung ein in goldgelben Nadelchen kristallisierendes Styphnat vom Smp. 144,5°.

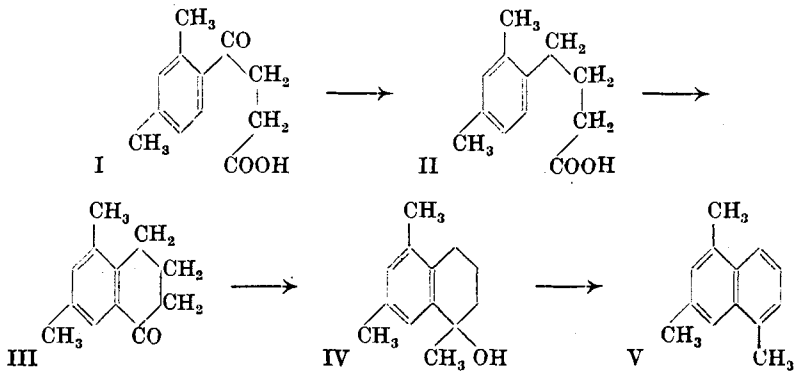
3,267 mg Subst. gaben 6,64 mg CO₂ und 1,19 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₇ O ₈ N ₃	Ber. C 54,93	H 4,13%
Gef. „	55,43	„ 4,08%

6.

1,3,5-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von R. Weber).



Bis zu der Reaktionsstufe II wurde nach den Angaben von *Krollpfeiffer* und *Schäfer*¹⁾ gearbeitet. Der weitere Weg stimmte in der Hauptsache überein mit der von *Heilbron* und *Wilkinson*²⁾ befolgten Arbeitsweise, die die Säure II in anderer Weise herstellten.

Während *Krollpfeiffer* und *Schäfer* aus der Säure II mit Schwefelsäure in 10 bis 15-proz. Ausbeute das Keton III erhielten, haben *Heilbron* und *Wilkinson* den Ringschluss durch Umsetzung des Säurechlorids in Petrolätherlösung mit Aluminiumchlorid durchgeführt. Wir arbeiteten dabei in Schwefelkohlenstofflösung, wo eine höhere Ausbeute (85—90%) zu erzielen war.

Die β -(2,4-Dimethyl-benzoyl)-propionsäure (I) wurde mit amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert. Man erhielt mit 75-proz. Ausbeute die γ -(2,4-Dimethyl-phenyl)-buttersäure (II), die zwischen 187—191° (12 mm) sott und beim Abkühlen zu einer bei 74° (*Krollpfeiffer*: 71°) schmelzenden, weissen strahligen Krystallmasse erstarrte. Das aus dieser Säure hergestellte Chlorid, Sdp. 149—152° (12 mm), lieferte beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 88-proz. Ausbeute das 1,3-Dimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (III), welches bei 159° (12 mm) sott. Das in der Vorlage erstarrende Keton schmolz bei ca. 40°. Die nun folgende

¹⁾ B. 56, 628 (1923).

²⁾ Soc. 1930, 2537.

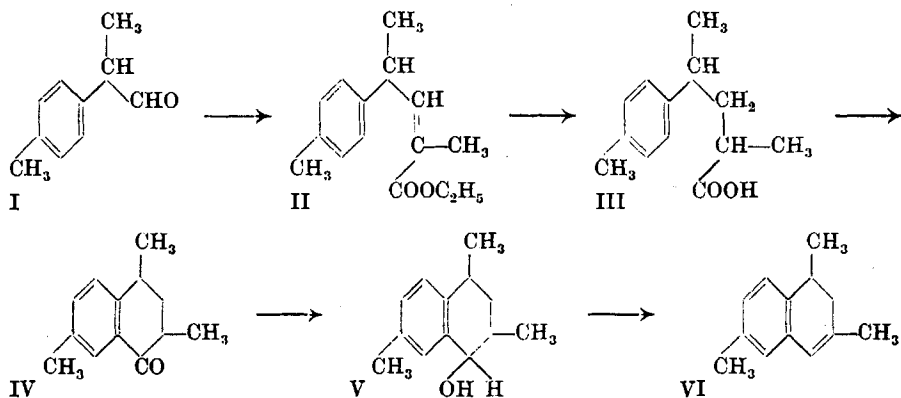
Umsetzung des Ketons III mit Methylmagnesiumjodid ergab ein Gemisch des tertiären Alkohols IV mit dessen Wasserabspaltungsprodukt, der Siedepunkt lag unscharf zwischen 134—146° (14 mm). Beim Erhitzen mit Selen wurde das Gemisch in das gesuchte 1,3,5-Trimethyl-naphthalin (V) übergeführt. Der Kohlenwasserstoff destillierte nach zweimaliger Reinigung mit Natrium bei 139,5° (10 mm) als farbloses Öl, das beim Abkühlen zu weissen bei 43° schmelzenden Krystallen erstarrte.

Das Pikrat krystallisierte aus Methylalkohol in feinen orangefelben Nadeln, Smp. 140°. Das Styphnat bildet zitronengelbe Nadeln vom Smp. 136,5°.

7.

1,3,6-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von H. Arni und Ed. Bernasconi).



Der benötigte schon bekannte p-Methyl-hydratropa-aldehyd (I) wurde nach der von *Darzens*¹⁾ beschriebenen Methode ausgehend von der Kondensation von p-Methyl-acetophenon und Chloressigester mit Natriumäthylat gewonnen. Das aus dem Aldehyd dargestellte Semicarbazon schmolz entsprechend den Angaben in der Literatur²⁾ bei 158°. Die nachfolgende Umsetzung des Aldehyds I mit α -Brompropionester und Zink in benzolischer Lösung lieferte direkt unter Wasserabspaltung 4-(p-Tolyl)-2-methyl-penten-(2)-säure-äthylester-(1) (II), der bei 165—170° (12 mm) als farbloses Öl destillierte. Die durch Verseifen des Esters II gewonnene Säure, Sdp. 175—179° (12 mm), bzw. 139—140° (0,5 mm) wurde katalytisch hydriert. Die so erhaltene γ -(p-Tolyl)- α -methyl-valeriansäure (III) sott bei 167—170° (10 mm). Deren Chlorid, Sdp. 145—152° (11 mm), lieferte beim Behandeln mit Aluminiumchlorid 1,3,6-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-

¹⁾ C. r. 139, 1216 (1904).

²⁾ Vgl. *Beilstein-Prager-Jacobson*, VII. 322 (1925).

tetrahydro-naphthalin (IV) das bei 145—150° (8 mm) destillierte. Das Keton wurde mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert und das beim Destillieren erhaltene Gemisch des Carbinols V mit dessen Wasserabspaltungsprodukt (VI), Sdp. 120—150° (10 mm), mit Selen dehydriert. Das 1,3,6-Trimethyl-naphthalin siedet bei 140—144° (10 mm).

Das Pikrat schmilzt bei 115° (hellorangefarbige Nadeln).

4,559 mg Subst. gaben 9,57 mg CO₂ und 1,80 mg H₂O

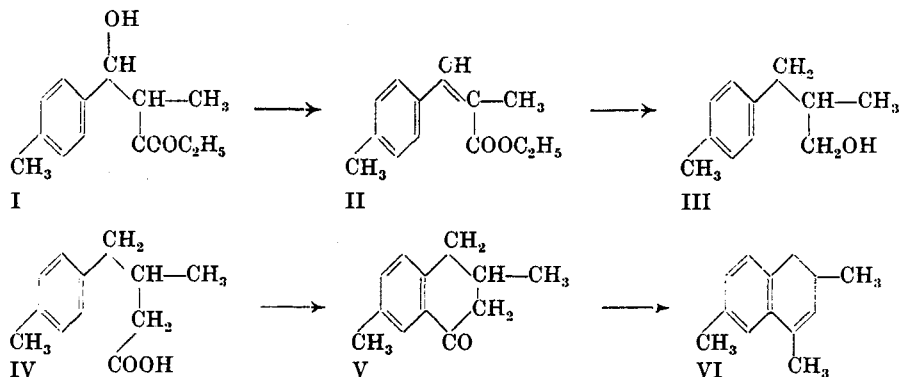
C ₁₉ H ₁₇ O ₇ N ₃	Ber. C 57,12	H 4,28%
	Gef. „ 57,25	„ 4,42%

Das Styphnat schmilzt bei 148° (gelbe Nadeln).

8.

1,3,7-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von P. Pieth und R. Thomann).



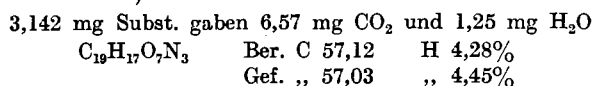
Der Gang der Synthese ist durch die Formelbilder I—VI erläutert. Es wurde im wesentlichen nach den bei der Eudalin-Synthese beschriebenen Vorschriften gearbeitet.

Durch Kondensation von p-Tolylaldehyd mit α-Brompropionester und Zink in benzolischer Lösung erhält man mit durchschnittlich 90% Ausbeute den Oxyester I, der als dickflüssiges Öl bei 168° (15 mm), bzw. 159—160° (11 mm) destillierte. Nach Bromierung des Oxyesters I mit Phosphortribromid und darauffolgender Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Dimethylanilin gelangt man zum p-Methyl-α-methyl-zimtsäure-ester (II), Sdp. 149° (12 mm). Der daraus durch Reduktion nach *Bouveault* erhaltene p-Methyl-β-methyl-hydrozimtalkohol (III) destillierte bei 129° (12 mm) als farbloses Öl.

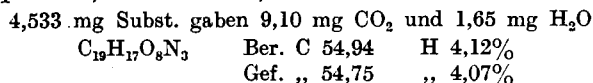
Das dem Alkohol III entsprechende Bromid, Sdp. 125° (12 mm) wurde über das Cyanid in die β-Methyl-γ-(p-tolyl)-buttersäure (IV) verwandelt, deren Siedepunkt bei 167—171° (8,5 mm) lag. Das Säurechlorid besitzt den Sdp. 131—132° (9 mm) und liefert mit

Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 90% Ausbeute das 3,7-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (V), ein bei 139° (10 mm) siedendes, dickes Öl, das rasch zu bei 47° schmelzenden kleinen Rosetten erstarrte¹⁾. Das Semicarbazon kristallisierte aus Methylalkohol in kleinen Blättchen vom Smp. 204° u. Z. Nach der Umsetzung des Ketons V mit einem Überschuss an Methylmagnesiumjodid und Destillation des Reaktionsproduktes über Jod und über Natrium, erhält man direkt das bei 115—117° (10 mm) destillierende 1,3,7-Trimethyl-3,4-dihydro-naphthalin (VI). Letzteres wurde mit dem gleichen Gewicht an Selen während 33 Stunden auf 300—330° erhitzt. Das Dehydrierungsprodukt wurde durch zweimalige Destillation über Natrium gereinigt. Das erhaltene 1,3,7-Trimethyl-naphthalin sott bei 131—133° (9 mm), $d_4^{21} = 0,9801$, $n_D^{15,5} = 1,5972$.

Das Pikrat kristallisiert aus Methylalkohol in orangegelben, verfilzten Nadelchen, die bei 142° schmelzen.



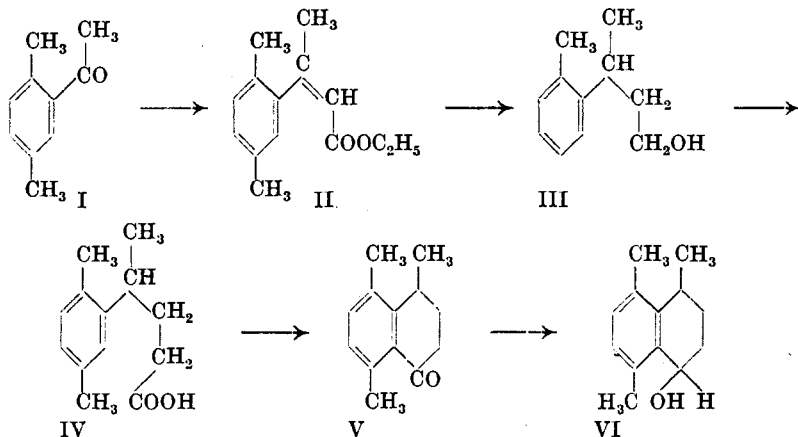
Das Styphnat kristallisiert aus Methylalkohol in goldorange-farbigen Spiessen, die bei 151,5° schmelzen.



9.

1,4,5-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von E. Hefti und A. Ramon Altuna).



¹⁾ Mayer und Stamm, B. 56, 1430 (1923), stellten die Säure IV in anderer Weise her und fanden für das daraus gewonnene Keton V einen Sdp. von 150° (15 mm) und für das Semicarbazon einen Smp. 203—205°.

Der Gang der Synthese ist durch die Formelreihe I—VI erläutert. Die Arbeitsweise lehnt sich eng an die bei der Eudalin-Synthese gegebenen Vorschriften an.

Das benötigte p-Xylyl-methyl-keton wurde nach den Angaben von *Claus* und *Wollner*¹⁾ durch Kondensation von Acetylchlorid mit p-Xylol in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid dargestellt. Bei der Umsetzung dieses Ketons mit Bromessigester und Zink in Benzollösung erhielt man ein Gemisch des Oxyesters und des ungesättigten Esters II. Die Vervollständigung der Wasserabspaltung mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure führte nicht zum Ziel. Es wurde daher das Estergemisch nacheinander mit Phosphortribromid und dann mit Dimethylanilin behandelt, wonach der bei 148—150° (12 mm) siedende 2,5-Dimethyl- β -methyl-zimtsäure-ester (II) erhalten wurde.

4,070 mg Subst.	gaben 11,50 mg CO ₂ und 3,00 mg H ₂ O	
C ₁₄ H ₁₈ O ₂	Ber. C 77,01	H 8,32%
	Gef. „ 77,07	„ 8,25%

Bei der *Bouveault*'schen Reduktion des Esters II erhielt man den gesättigten Alkohol III, Sdp. 141° (12 mm), der über das entsprechende Bromid, Sdp. 134—135° (12 mm), und Nitril die Säure IV lieferte. Die γ -(2,5-Dimethyl-phenyl-1)-valeriansäure destillierte bei etwa 170° (12 mm) als dickes Öl, das rasch zu bei 113,5° schmelzenden Krystallen erstarrt.

4,349 mg Subst.	gaben 12,07 mg CO ₂ und 3,445 mg H ₂ O	
C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Ber. C 75,68	H 8,80%
	Gef. „ 75,69	„ 8,86%

Das Säurechlorid siedet bei 144—145° (12 mm) und liefert mit Aluminiumchlorid das 1,4,5-Trimethyl-8-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (V), das bei 138° (12 mm) als dickes Öl destilliert. Das Keton wurde mit Natrium und absolutem Alkohol zum Carbinol VI reduziert, das bei 128° (12 mm) siedet. Letzteres dehydrierte man mit der gleichen Gewichtsmenge Selen bei 300°. Aus dem Reaktionsprodukt wurde nach der Reinigung über Natrium das 1,4,5-Trimethyl-naphthalin als farbloses Öl vom Sdp. 145° (12 mm) erhalten. Der Kohlenwasserstoff erstarrt bei Zimmertemperatur und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol kleine, bei 63° schmelzende Blättchen.

Das Pikrat, tief rotorangefarbige Nadelchen, schmilzt bei 144—145°.

4,384 mg Subst.	gaben 9,19 mg CO ₂ und 1,72 mg H ₂ O	
C ₁₉ H ₁₇ O ₇ N ₃	Ber. C 57,12	H 4,28%
	Gef. „ 57,17	„ 4,39%

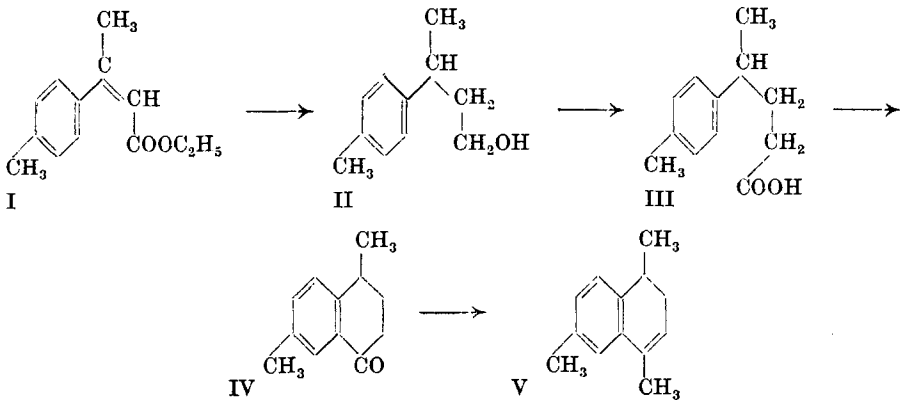
Das Styphnat, rotbraune Nadelchen, schmilzt bei 129—130°.

¹⁾ B. 18, 1856 (1895).

10.

1,4,6-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von W. H. Addink, Utrecht).



p-Methyl-acetophenon wurde mit Bromessigester¹⁾ und Zink in Benzollösung kondensiert. Das von 135—170° (15 mm) siedende Gemisch des dabei entstandenen Oxyesters und seines Wasserabspaltungsprodukts wurde in Benzollösung mit Phosphortribromid behandelt. Nach der Aufarbeitung sott der erhaltene β -(p-Tolyl)-crotonsäure-äthylester¹⁾ (I) bei 158—160° (15 mm). Durch Reduktion nach *Bouveault* erhielt man daraus den γ -(p-Tolyl)-butylalkohol (II), dessen Sdp. bei 150° (15 mm) lag.

0,2448 g Subst. gaben 0,7218 g CO₂ und 0,2191 g H₂O
 $C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,4 H 9,8%
 Gef. „ 80,4 „ 10,0%

Das beim Erhitzen dieses Alkohols mit Bromwasserstoff-Eisessig entstandene Bromid sott bei 140° (20 mm).

0,1816 g Subst. gaben 0,1497 g AgBr
 $C_{11}H_{15}Br$ Ber. Br 35,2 Gef. Br. 35,1%

Das Bromid wurde mit Kaliumcyanid in wässrig-alkoholischer Lösung umgesetzt und das rohe Nitril zur Verseifung mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Die γ -(p-Tolyl)-valeriansäure (III) siedet als dickflüssiges Öl bei etwa 155° (0,5 mm).

0,2023 g Subst. gaben 0,5578 g CO₂ und 0,1526 g H₂O
 $C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 75,0 H 8,3%
 Gef. „ 75,2 „ 8,4%

Es wurde daraus mit Thionylchlorid das Säurechlorid gewonnen, Sdp. 145—147° (12 mm), das bei der Umsetzung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff glatt ins 1,6-Dimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (IV) übergang, dessen Sdp. bei 157—160°

¹⁾ M. Tiffeneau, C. r. 138, 985 (1904) kondensierte p-Methyl-acetophenon mit Jodessigester.

(15 mm) lag. Die Kondensation desselben mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid gab das bei 135—138° (13 mm) siedende 1,4,6-Trimethyl-1,2-dihydro-naphthalin (V). Durch Erhitzen mit Selen auf 300° erhielt man das gesuchte 1,4,6-Trimethyl-naphthalin, Sdp. 140—142° (15 mm).

Das Pikrat bildet hell orange-rote Nadelchen vom Smp. 133°

Das goldgelbe Styphnat schmilzt bei 114°.

3,943 mg Subst. gaben 8,005 mg CO₂ und 1,575 mg H₂O

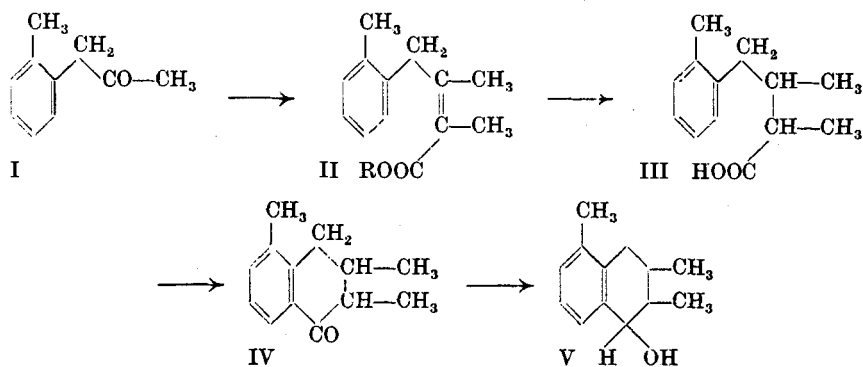
C₁₉H₁₇O₃N₃ Ber. C 54,94 H 4,12%

Gef. „ 55,37 „ 4,47%

11.

2,3,5-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von A. Weisz).



Heilbron und Wilkinson¹⁾ hatten schon die Säure III in anderer Weise hergestellt und ins 2,3,5-Trimethyl-naphthalin übergeführt.

Ein Gemisch von gleichen Teilen *o*-Tolyl-essigsäure-chlorid und Toluol wurden in eine eisgekühlte ätherische Lösung von Methylzinkjodid eintropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Eiswasser versetzt und das entstandene *o*-Tolyl-aceton¹⁾ (I) aufgearbeitet und destilliert. Man erhielt das Keton in einer durchschnittlichen Ausbeute von 60%, Sdp. 122° (23 mm). Bei der nun folgenden Umsetzung des *o*-Tolyl-acetons mit α -Brompropionester und Zink in benzolischer Lösung resultierte ein zwischen 130—170° (14 mm) siedendes Gemisch, bestehend aus dem ungesättigten Ester II und dem entsprechenden Oxyester. Zwecks Vervollständigung der Wasserabspaltung wurde nacheinander mit Phosphortribromid und Dimethylanilin behandelt. Man erhielt wiederum ein unscharf, bei 130—145° (14 mm) siedendes Öl, wahrscheinlich aus isomeren ungesättigten Estern (II und Analoga) bestehend. Die nun folgende

¹⁾ Dieses Keton war schon von Tiffeneau, A. ch. [8] 10, 195 (1907) auf andere Weise hergestellt.

Hydrierung des Estergemisches in Eisessiglösung bei 80° mit Platin-oxyd als Katalysator verlief sehr langsam. Der γ -(*o*-Tolyl)- α , β -dimethyl-buttersäure-ester sott bei 143—148° (12 mm) und lieferte bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die γ -(*o*-Tolyl)- α , β -dimethyl-buttersäure (III), Sdp. 177° (10 mm).

3,322 mg Subst. gaben 9,24 mg CO₂ und 2,58 mg H₂O
 C₁₃H₁₈O₂ Ber. C 75,7 H 8,7%
 Gef. „ 75,68 „ 8,69%

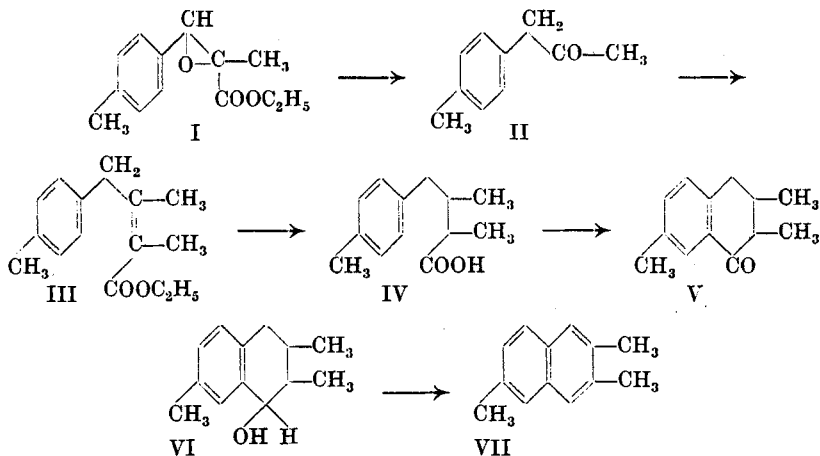
Das durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die Säure gewonnene Säurechlorid sott bei 144—146° (11 mm) und lieferte beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff das 2,3,5-Trimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (IV), das bei 148° (11 mm) destillierte.

Das Keton wurde mit Natrium und Alkohol zum Carbinol V reduziert, Siedepunkt etwa 142° (12 mm), und dieses mit Selen dehydriert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde zur Reinigung mehrmals über Natrium destilliert, wonach er bei 138° (12 mm) sott. Das Pikrat krystallisierte aus Methylalkohol in gold-orangen Nadeln vom Smp. 122,5°. Das Styphnat bildet goldgelbe Nadeln vom Smp. 146°.

12.

2,3,6-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von A. H. Rierink).



Zu einem Gemisch von 90 g α -Brompropionester und 60 g *p*-Tolylaldehyd wurden unter Kühlung mit Eis-Kochsalz im Verlauf von 3 Stunden 34 g frisch hergestelltes und gepulvertes Natrium-äthylat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Kühlung, hierauf 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schliesslich noch 6 Stunden am Wasserbad erwärmt. Man zer-

setzt mit Eiswasser, säuert mit verdünnter Essigsäure an und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung wird gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers siedet die Hauptmenge des Glycidesters (I) bei 148—152° (12 mm) (62,5 g). Dieser wurde mit einer kochenden Lösung von 7 g Natrium in 150 cm³ Alkohol während 3 Stunden verseift. Nach Verdünnen mit Wasser wird der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und die beim Ansäuern ausgeschiedene Glycidsäure in Äther aufgenommen, gewaschen und getrocknet. Die beim Abdestillieren des Äthers verbleibende Säure wurde 24 Stunden auf 180° erhitzt, wonach die Decarboxylierung beendet war. Das p-Tolyl-aceton (II) destillierte bei 109—110° (12 mm) (41,8 g). 19 g dieses Ketons wurden mit 23,3 g α -Brompropionester und 8 g Zinkspänen in benzolischer Lösung umgesetzt. Man erhielt ein zwischen 150—170° (12 mm) siedendes Gemisch des Oxyesters und des ungesättigten Esters III, das zur Vervollständigung der Wasserabspaltung nacheinander mit Phosphortribromid und Dimethylanilin behandelt wurde. Der nun einheitliche γ -(p-Tolyl)- α , β -dimethyl-crotonsäure-äthylester (III) destillierte bei 158—163° (13 mm). Er wurde in reinstem Essigester gelöst und in Gegenwart von Platinoxid mit Wasserstoff geschüttelt. Nach ca. 30 Stunden war die für ein Mol berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Das Platin wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgesaugt, der zurückbleibende hydrierte Ester im Vakuum destilliert, Sdp. 148—151° (7 mm). Nach Verseifen mit äthylalkoholischer Kalilauge gewinnt man die γ -(p-Tolyl)- α , β -dimethyl-buttersäure (IV), ein dickflüssiges Öl, das bei 148—150° (0,6 mm) sott.

4,998 mg Subst. gaben 13,85 mg CO₂ und 3,81 mg H₂O

C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Ber. C 75,7	H 8,7%
	Gef. „ 75,58	„ 8,53%

Das Säurechlorid, Sdp. 140° (12 mm) wurde mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung zum 2,3,6-Trimethyl-4-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (V) kondensiert, das bei 152—154° (12 mm) destillierte. Das Keton V wurde nun mit der zehnfachen berechneten Menge Natrium in absolutem Äthylalkohol zum Carbinol VI reduziert, das direkt mit der gleichen Gewichtsmenge Selen 24 Stunden auf 300° erhitzt wurde. Aus dem Dehydrierungsprodukt wurde der Kohlenwasserstoff (VII) gewonnen, der nach zweimaliger Destillation über Natrium bei 146—148° (14 mm) siedet.

Das Pikrat des 2,3,6-Trimethyl-naphthalins bildet aus Methylalkohol orangegelbe Nadeln, die bei 130° schmelzen.

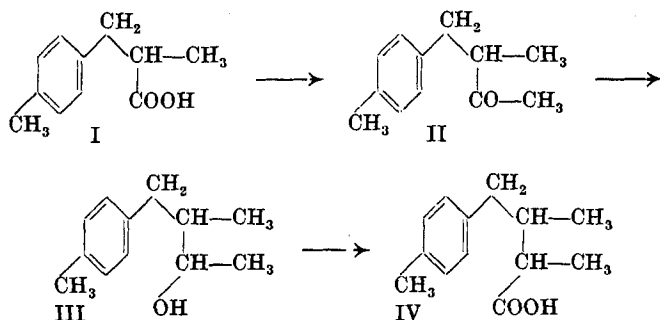
Das Styphnat krystallisiert aus Methylalkohol in kanariengelben, bei 165° schmelzenden Nadeln.

3,788 mg Subst. gaben 7,58 mg CO₂ und 1,46 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₇ O ₈ N ₃	Ber. C 54,92	H 4,13%
	Gef. „ 54,57	„ 4,31%

Abgebrochener Vorversuch zu einer Synthese des 2,3,6-Trimethyl-naphthalin

(mitbearbeitet von R. Delbes).



p-Methyl- α -methyl-zimtsäure-ester (vgl. dessen Darstellung beim 1,3,7-Trimethyl-naphthalin) wurde in Essigesterlösung mit Platinoxid und Wasserstoff geschüttelt. Der hydrierte Ester destillierte bei 130—132° (10 mm) und lieferte beim Verseifen die zugehörige Säure I, die zwischen 168—169° (9 mm) sott. Deren Chlorid lieferte beim Kochen mit Zinkmethyljodid in ätherischer Lösung das Keton II, Sdp. 124—127° (11 mm). Der daraus durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol gewonnene sekundäre Alkohol III destillierte zwischen 135—137° (10 mm). Der Alkohol wurde nun mit einer 30-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig 24 Stunden auf 100° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhielt man neben einem grossen Vorlauf (ca. 70%) ungefähr 10% des unscharf zwischen 130—135° (10 mm) siedenden Bromids. Es war somit zur Hauptsache aus dem sekundären Alkohol III Wasser abgespalten worden. Diese Synthese wurde deshalb abgebrochen.

Die Mikroanalysen sind von den Herren Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt.

Zürich, organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule.

Studien über Lokalanästhetica¹⁾.

von Karl Miescher.

(28. XII. 31.)

Die wichtige Erkenntnis von der Bedeutung des Cocains für die Erzielung lokaler Schmerzlosigkeit zu Ende des letzten Jahrhunderts gab alsbald zu Versuchen Anlass, ähnliche Mittel mit womöglich günstigeren Eigenschaften synthetisch herzustellen. Mit der Einführung des Novocains fanden diese Bestrebungen ihren vorläufigen Abschluss. Von Seiten der Chirurgen — hier sei insbesondere des verstorbenen Basler Professors *G. Hotz* gedacht — wurde jedoch je und je der Wunsch geäußert, ein Mittel von intensiverer und damit länger anhaltender Wirkung zu besitzen.

Gerade dieser Seite des Problems widmeten wir daher seit jeher unsere besondere Aufmerksamkeit. Es wurden im Laufe des letzten Jahrzehntes Hunderte von Lokalanästheticis in unseren Laboratorien hergestellt und geprüft, ohne uns aber völlig zu befriedigen.

Fast alle gebräuchlichen Lokalanästhetica, wie das Stovain von *Fourneau*, das Novocain von *Einhorn*, das Tutocain usw. sind dem Cocaintypus nachgebildet²⁾. Es sind Ester der Benzoe- bzw. Aminobenzoesäure mit Aminoalkoholen. Es ist zweifellos, dass sich nach diesem Prinzip noch zahllose Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften herstellen lassen.

Mit der Entdeckung des lange wirkenden Lokalanästheticums Percain ergab sich eine ganz neuartige Lösung des gestellten Problems. Natürlich wurde dieses Ziel erst nach mancherlei Umwegen erreicht. Sie sind im ersten Teil dieser Arbeit kurz skizziert. Eine systematische Übersicht der bisher bekannt gewordenen lokal-anästhetisch wirkenden Verbindungen sucht die Auffindung von Zusammenhängen zwischen chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung zu fördern. Schliesslich sollen einige pharmakologisch-chemische Beziehungen dargelegt werden.

Die folgenden Ausführungen gliedern sich in fünf Teile:

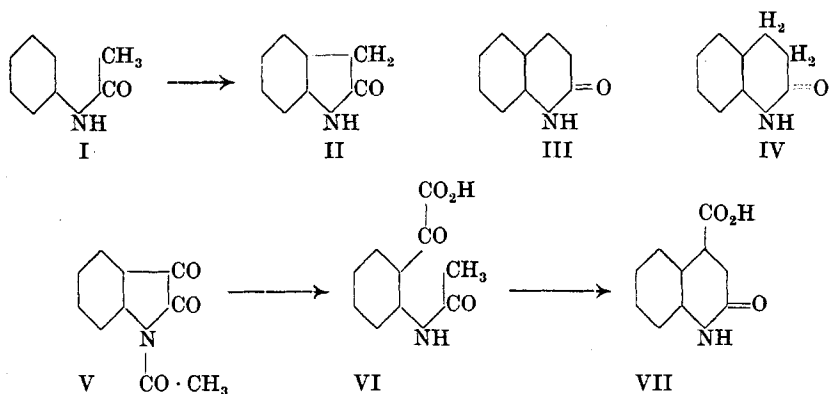
1. Die Herstellung des Percains.
2. Eigenschaften des Percains.
3. Lokalanästhetische Wirkung in Abhängigkeit von der Konstitution.
4. Lokalanästhetische Wirkung und Oberflächenspannung.
5. Quantitative Beziehungen zwischen Menge und Wirkung eines Arzneimittels.

¹⁾ Vortrag, gehalten in der Basler Chemischen Gesellschaft am 15. Januar 1931.

²⁾ Formeln siehe S. 175.

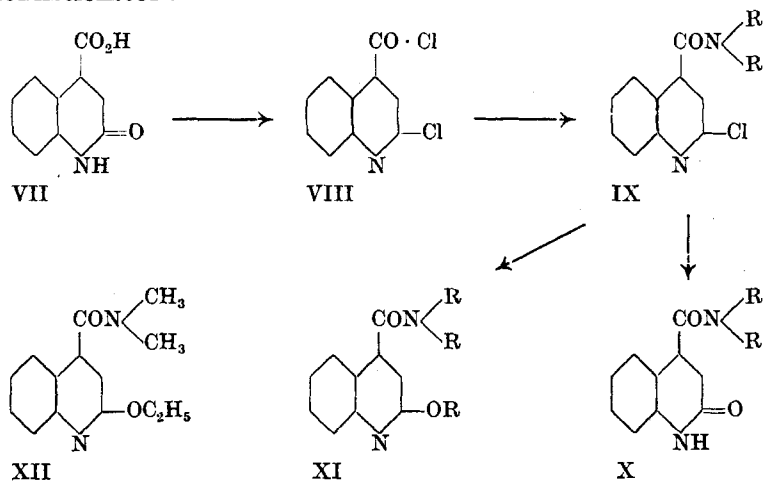
1. Die Herstellung des Percains.

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bildete das Acetanilid (I), das alte Antifebrin, der Vorläufer des bekannten Fiebermittels Phenacetin. Bekanntlich geben Ringschlüsse sehr oft zu Wirkungssteigerungen Anlass, insbesondere wenn sich hierbei heterocyclische Verbindungen bilden. Rein formal entsteht durch Verknüpfung der Seitenkette des Antifebrins mit dem Phenylkern das bekannte Oxindol (II). Nach Befunden von *F. Uhlmann* im pharmakologischen Institut der *Ciba* besitzt es zwar keine antipyretischen Eigenschaften, jedoch zeigt es, ganz ähnlich dem Scopolamin, eine lähmende Wirkung auf das Rückenmark. Dieses Alkaloid spielt in der Irrenpraxis, sowie in der Chirurgie als Beruhigungsmittel eine wichtige Rolle, ist aber seiner Giftigkeit wegen gefürchtet. Im klinischen Versuch zeigte das Oxindol zwar den gewünschten Effekt, jedoch nicht in ausreichender Stärke. Leider übertraf keines der zahlreich dargestellten Derivate die Muttersubstanz.



Im Laufe dieser Arbeiten wurde unter anderm auch der Einfluss einer Ringerweiterung auf die Wirkung geprüft. Eine solche Verbindung liegt im Carbostyryl (III) vor. Letzterem fehlt aber, wie auch seinem Hydrierungsprodukt, dem Dihydro-carbostyryl (IV), die typische Oxindolwirkung. Dafür zeigen beide Verbindungen mehr narkotische Eigenschaften. Jedenfalls wurde dadurch das Interesse an diesem Ringsystem geweckt. Es wurden fernerhin die Carbostyryl-carbonsäure und ihre Homologen hergestellt. Sie sind nach dem Verfahren von *Camps* durch alkalische Umlagerung von Acyl-isatinen mit einer freien CH_2 -Gruppe in α -Stellung des Säurerestes leicht zugänglich. So erhält man die Carbostyryl-carbonsäure (VII) selbst aus Acetyl-isatin (V) über die Acetyl-isatin-säure (VI) als Zwischenprodukt. Bei der pharmakologischen Prüfung zeigte die Carbostyryl-carbonsäure schon in relativ geringen Dosen ähnliche Wirkungen wie ihre Muttersubstanz, das Carbostyryl.

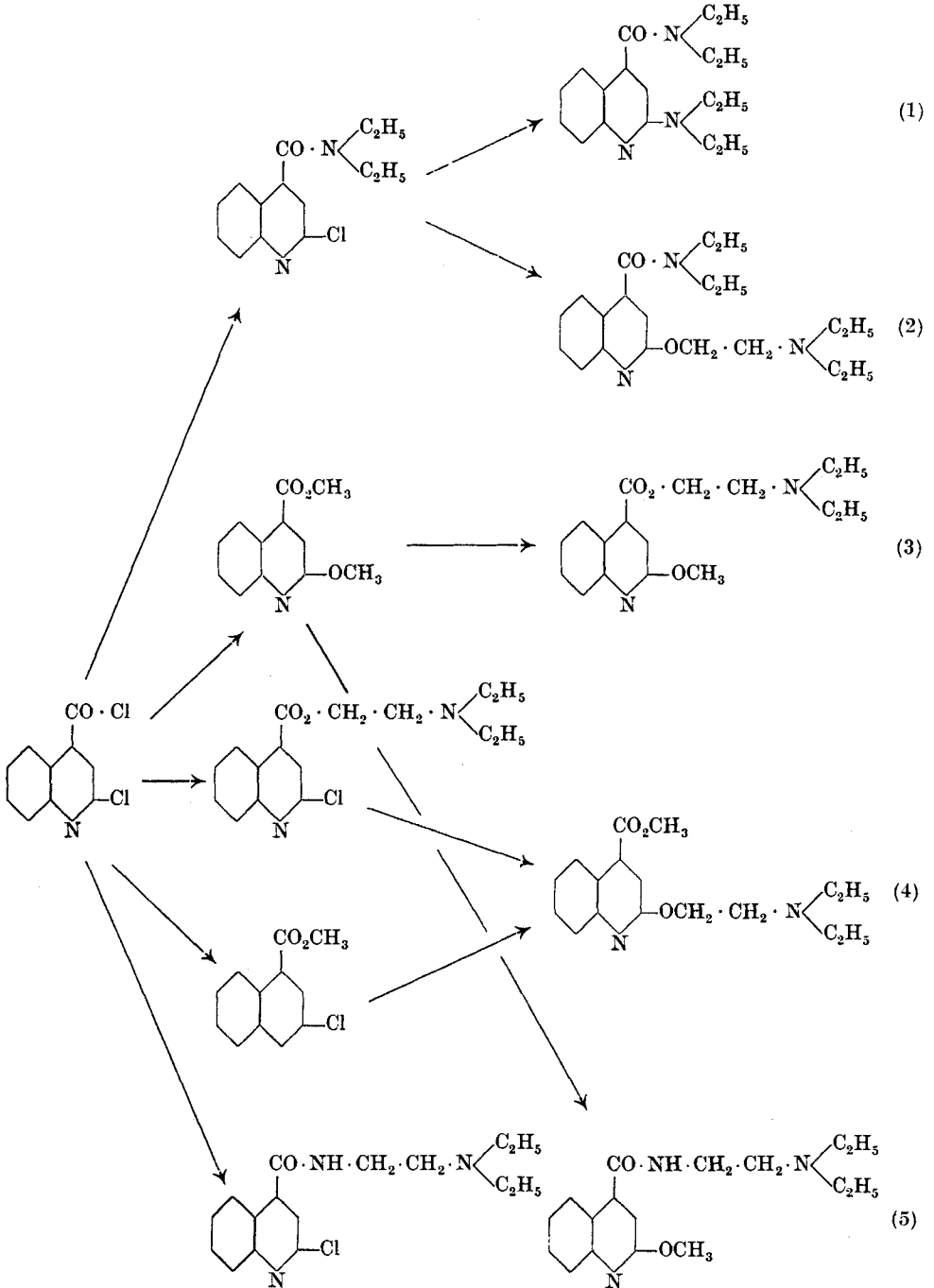
Es wurde nun eine Reihe von Derivaten der Carbestyryl-carbonsäure mit verschlossener Carboxylgruppe hergestellt. Es war bekannt, dass man das Amid der Säure, das an sich schwer löslich und unwirksam ist, durch Einwirkung von Ammoniak auf den Äthylester gewinnen kann. Die Umsetzung mit Alkylaminen gelang aber auf diese Weise nicht. Mit Hilfe von Phosphorpentachlorid gewinnt man hingegen aus der Carbestyryl-carbonsäure das bereits bekannte α -Chlor- γ -Chinolin-carbonsäurechlorid (VIII). Die Säurechloridgruppe lässt sich leicht weiter mit den verschiedensten primären und sekundären Aminen umsetzen. Alle diese Verbindungen (IX) besitzen noch ein reaktionsfähiges Halogen in α -Stellung zum Chinolinstickstoff.



Durch partielle Hydrolyse kann es eliminiert werden, wobei man zu den substituierten Amidinen (X) der Carbestyryl-carbonsäure selbst gelangt. Das Halogen lässt sich aber auch mit beliebigen Alkoholen oder Phenolen in Gegenwart von säurebindenden Mitteln umsetzen¹⁾. Die meisten dieser Verbindungen (XI), insbesondere aber die alkoxylierten, zeigten eine ausgesprochene antipyretische Wirkung. So übertraf das α -Äthoxy- γ -chinolin-carbonsäure-dimethylamid (XII) im pharmakologischen Versuch alle vorher bekannten Antipyretica. Damit war der Anschluss an den Ausgangspunkt der Untersuchungen gewonnen, die ja an ein bekanntes Fiebermittel anknüpften.

Obige Verbindungen sind in Wasser schwer löslich. Als schwache Basen lösen sie sich zwar in Säuren. Die Salze reagieren aber stark sauer und kommen infolgedessen für Injektionszwecke nicht in Betracht. Ausgehend von der Carbestyryl-carbonsäure wurde daher versucht, stärker basische Derivate herzustellen. Hiezu boten sich verschiedene Wege, von denen hier fünf erwähnt seien.

¹⁾ Engl. P. Nr. 270339 (1926).



1. Die Umsetzung der α -Halogen- γ -chinolin-carbonsäure-amide mit primären oder sekundären Aminen führt zu den α -Amino- bzw. Alkyl-amino- γ -chinolin-carbonsäure-amiden¹⁾.

2. Lässt man auf α -Halogen- γ -chinolin-carbonsäure-amide an Stelle von Alkoholaten Amino-alkoholate einwirken, so erhält man basische Äther von Chinolin-carbonsäure-amiden²⁾.

3. α -Chlor- γ -chinolin-carbonsäure-chlorid reagiert leicht mit 2 Mol eines Alkoholates, z. B. Natriummethylat, unter Bildung von α -Methoxy- γ -chinolin-carbonsäure-methylester. Beim Kochen mit einem Amino-alkohol, z. B. Diäthylamino-äthanol, wird die Estergruppe verdrängt, und es entsteht der α -Methoxy- γ -chinolin-carbonsäure-diäthylamino-äthanoester³⁾.

4. Aus α -Chlor- γ -chinolin-carbonsäure-chlorid erhält man durch Erwärmung mit Diäthylamino-äthanol den α -Chlor- γ -chinolin-carbonsäure-diäthylamino-äthanoester. Durch Umsetzung mit Natriummethylat sollte hieraus wiederum die nach Reaktion 3 erhaltene Verbindung entstehen. Statt dessen wird aber ein basischer Äther des Chinolin-carbonsäure-methylesters gebildet, indem offenbar im alkalischen Medium eine Umlagerung stattfindet. Die gleiche Verbindung erhält man, wenn auch weniger glatt, aus α -Halogen- γ -chinolin-carbonsäure-methylester und Diäthylamino-äthanol-natrium⁴⁾.

5. Lässt man α -Chlor- γ -chinolin-carbonsäure-chlorid und ein Poly-amin z. B. *as*-Diäthyl-äthylendiamin, bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so entsteht das α -Chlor- γ -chinolin-carbonsäure-diäthyl-äthylendiamid, dessen Halogen sich weiterhin mit Alkoholen in Gegenwart von Alkali umsetzen lässt. Kocht man z. B. die Base mit einer Lösung von methylalkoholischem Alkali, so wird das α -Methoxy- γ -chinolin-carbonsäure-diäthyl-äthylendiamid gebildet; letzteres kann aber auch z. B. aus α -Methoxy- γ -chinolin-carbonsäure-methylester durch Erhitzen mit Diäthyl-äthylendiamin erhalten werden⁵⁾.

Alle diese Verbindungen geben in der erwarteten Weise mit Säuren in Wasser lösliche neutrale Salze.

Als besonders interessant erwiesen sich die zuletzt genannten Verbindungen, die Alkoxy-chinolin-carbonsäure-poly-amine. Die antipyretische Wirkung ist allerdings verschwunden, dafür sind es ausgesprochene Lokalanästhetica.

Zwar war die Wirkung der beiden niedersten Glieder der Reihe der α -Alkoxy- γ -chinolin-carbonsäure-diäthyl-äthylendiamide, des vor-

¹⁾ Schweiz. P. Nr. 125409 (1928).

²⁾ D.R.P. Nr. 540698 (1926).

³⁾ D.R.P. Nr. 531363 (1927); siehe auch *H. Wojan*, Arch. Pharm. 1931, 422.

⁴⁾ Engl. P. Nr. 310 074 (1927).

⁵⁾ Engl. P. Nr. 207 719 (1927).

hin erwähnten α -Methoxy-, sowie des entsprechenden Äthoxyderivates, gemessen an der Dauer der durch eine Lösung 1:1000 am Kaninchenauge erzeugten Anästhesie, nach den Untersuchungen von *Uhlmann* noch relativ gering. Wie aber aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 zu ersehen ist, führt die Verlängerung der Alkylseitenkette zu einer mächtigen Steigerung der Wirksamkeit. Die Anästhesiedauer erreicht beim Butylderivat mit 2 Stunden ein ausgesprochenes Maximum. Demgegenüber beträgt sie für Cocain in derselben Konzentration bloss 10 Minuten. Bei den höher alkylierten Homologen des Percains sinkt die Anästhesiedauer wieder ab. Auch dem Benzyl- und dem Cyclohexylderivat kommt eine ganz erhebliche Wirkung zu, während ungesättigte Substituenten nicht besonders hervortreten scheinen.

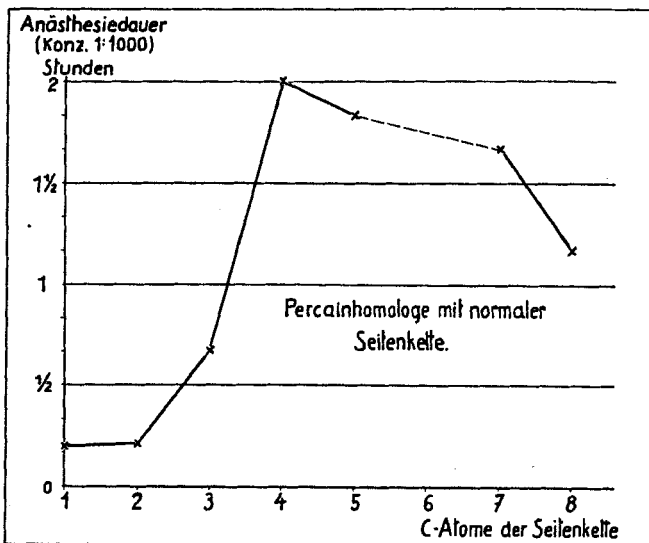
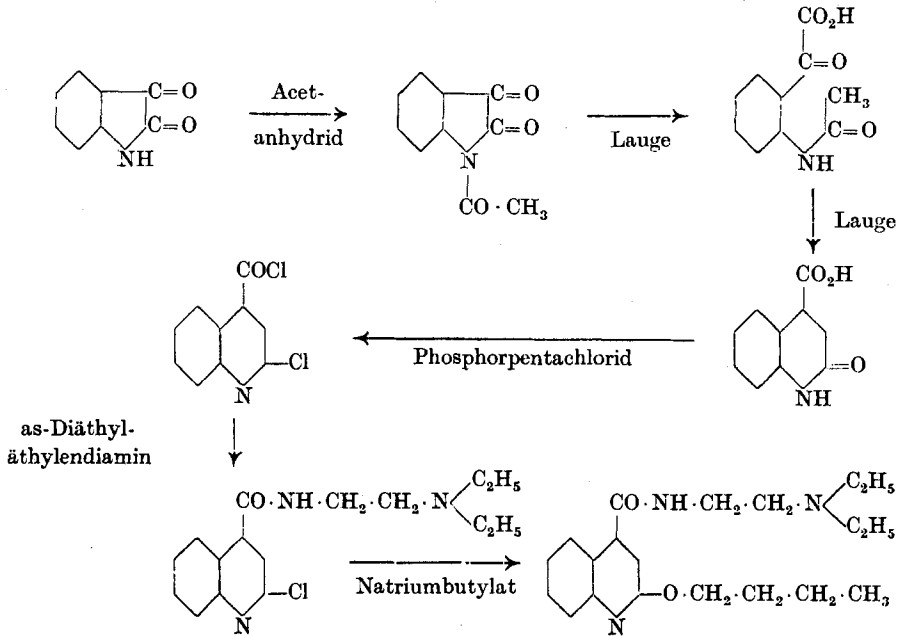


Fig. 1.

Selbstverständlich wurden noch zahlreiche andere primäre, sekundäre und tertiäre Reste in α -Stellung ausprobiert und auch die Substituenten am Amidstickstoff mannigfach variiert. Überdies wurden noch weitere Gruppen in den Chinolinkern eingeführt. Die Variationsfähigkeit ist eine ausserordentliche. Nehmen wir für jeden Substituenten bloss zehn verschiedene Vertreter, so ergibt die Permutationsrechnung für nur zwei Substituenten hundert, für drei schon tausend mögliche Derivate.

Unter einer grossen Anzahl von Verbindungen wurde schliesslich das bereits erwähnte α -Butyloxyl- γ -chinolin-carbonsäure-diäthyl-äthylendiamid als das geeignetste ausgewählt. Es kommt unter dem

geschützten Namen Percain als Chlorhydrat in den Handel. Seine Synthese ist nachfolgend übersichtlich dargestellt.



2. Eigenschaften des Percains.

Das Percain¹⁾ bildet farblose blättrige Krystalle, die in trockenem Zustand oberhalb 90° zu sintern beginnen und gegen 97—98° schmelzen. An der Luft kann scharf getrocknetes Percain 1—2% Feuchtigkeit aufnehmen, doch ist es keineswegs zerfliesslich. Das Percain zeichnet sich durch seine leichte Wasserlöslichkeit aus. So lösen sich 2 Teile bereits in 1 Teil Wasser und weniger auf. Von den wasserlöslichen lokalanästhetischen Mitteln der Cocainreihe unterscheidet es sich durch seine leichte Löslichkeit in warmem Benzol.

Durch Alkalihydroxyd oder Soda wird die freie Base aus der wässrigen Lösung des Percains ausgefällt. Sie schmilzt bei 64—65°. Ihre gute Löslichkeit in Lipoiden ist zweifellos nicht ohne Bedeutung für die grosse Wirksamkeit des Percains. Von Interesse ist, dass wässrige Lösungen des Percains schon bei Tageslicht eine ganz schwache bläuliche Fluoreszenz zeigen. Viel deutlicher tritt sie aber unter der Analysenquarzlampe hervor. Das Percain teilt diese Eigenschaft mit seinem Grundkörper, dem Carbostyryl. Percain kann auf diese Weise noch in einer Verdünnung von 1:10 000 000 nach-

¹⁾ Schweiz. P. Nr. 139424 (1927).

gewiesen werden. Demgegenüber kommt der wässerigen Lösung der gebräuchlichen Lokalanästhetica keine Fluoreszenz zu.

Ausgedehnte pharmakologische Untersuchungen erhärteten die ungewöhnliche Wirksamkeit des Percains¹⁾. So beträgt nach Versuchen von *Uhlmann* seine eben noch wirksame Grenzkonzentration am Kaninchenaugenauge 1:120 000, während die Parallelversuche mit Cocain und Novocain als Grenzwerte 1:10 000 und 1:2000 ergaben. Wie vorauszusehen war, zeigte es auch eine gegenüber den weniger wirksamen Mitteln erhöhte Toxizität. Doch durfte erwartet werden, dass letztere bei den in Betracht kommenden geringen Konzentrationen nicht stören werde. Die ersten klinischen Versuche erfolgten nahezu gleichzeitig in einer Wiener Klinik durch *Höfer*, in Zürich durch *Ritter* und im Bürgerhospital Basel durch *Henschen* und *Christ*. Die erwartete hohe Wirksamkeit konnte bestätigt werden. Einen besonderen Vorteil des Percains bildet seine protrahierte Wirkung, die oft die Verabreichung von Morphinpräparaten überflüssig macht. Besonders wertvoll erweist sich das Percain bei der Oberflächenanästhesie der Schleimhäute, indem es hier wegen seiner bisher unerreichten Wirkung das als Rauschgift bekannte Cocain vorteilhaft zu ersetzen vermag.

3. Lokalanästhetische Wirkung in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution.

Der Versuch, die bisher bekannt gewordenen lokalanästhetisch wirkenden Mittel systematisch zu ordnen, führt zu interessanten Zusammenhängen und gibt wertvolle Fingerzeige zu einem weiteren synthetischen Ausbau dieses Gebietes.

Als Ordnungsprinzip wurde die Zugehörigkeit eines Lokalanästheticums einerseits zu einer der Hauptklassen der organischen Chemie (aliphatisch, aromatisch, heterocyclisch), andererseits zu der Gruppe der basischen oder der nicht basischen Verbindungen gewählt. Die basischen Verbindungen können weiter unterteilt werden in einfache Amine, Amino-alkohole, Amino-alkyläther, Aminoketone und Säurederivate. Die Hauptrolle bei den Säurederivaten spielten bisher die Ester, die ihrerseits in solche mit neutralen Alkoholen, mit Aminoalkoholen und mit Hydroxylaminoalkoholen zerfallen. Als Säurederivate können ferner noch die Amide, Amidine und Guanidine angesehen werden. (Siehe hierzu die unten folgende Übersicht.)

I. Aliphatische Reihe.

Während zahlreiche aliphatische Verbindungen, wie z. B. Äther, Alkohol, Chloroform, Äthylen usw. die Sensibilität zentral herab-

¹⁾ Siehe *F. Uhlmann*, Narkose und Anästhesie **2**, 168 (1929), ferner *W. Lipschitz* und *W. Laubender*, *Klin. Wochenschr.* **9**, 968 (1930), *W. Laubender*, *Deut. med. Woch.schr.* **1930**, 1658, *O. Gessner* und *J. Nauheimer*, *Schmerz, Narkose und Anästhesie* **1930**, 44, *W. R. Bond* und *N. Bloom*, *J. Lab. Clin. Med.* **16**, 447 (1930) usw.

setzen, wirken nur wenige peripher. Die bekanntesten sind Chlor-eton, ein Trichlorbutylalkohol, und Menthol, das hier als gesättigter, hydroaromatischer Alkohol mit 10 Kohlenstoffatomen der Einfachheit wegen unter die aliphatischen Verbindungen gezählt wird. Nach neueren Untersuchungen von *D. Macht* wirken auch die verschiedenen isomeren Octylalkohole anästhetisch.

Ogata verdanken wir die wichtige Beobachtung, dass bereits einfache sekundäre Amine die Sensibilität herabsetzen, sofern sie Substituenten mit sechs und mehr Kohlenstoffatomen enthalten. Neuerdings fand *Kanao*, dass auch aliphatische Amino-alkohole anästhetisch wirken können, wenn ihnen höhere Kohlenwasserstoffe zu Grunde liegen.

In der Reihe der Ester von Amino-alkoholen ist nach den Untersuchungen von *Gilman* der Essigsäure-ester des Diäthylamino-äthanolis unwirksam, während die entsprechenden Acrylsäure- und Trichloressigsäure-ester wirksam sind.

Anästhiophor wirken somit negative Gruppen (Chlor, Alkylen) in Verbindung mit sauerstoffhaltigen (Hydroxyl- und Estergruppe), ferner höhere Kohlenwasserstoffreste in Verbindung mit der Hydroxyl- oder der Aminogruppe.

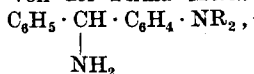
II. Aromatische Reihe.

Alle bekannten nichtbasischen Lokalanästhetica der aromatischen Reihe sind Phenole bzw. Alkoxyphenole oder fettaromatische Alkohole. Erstere wirken ätzend auf die Gewebe, letztere sind wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit unbequem.

Während die rein aromatischen Amine, wie das Anilin, nicht zu den Lokalanästheticis zählen, trifft dies nach den Untersuchungen von *Ogata* für die fettaromatischen besonders dann zu, wenn sie zwei aromatische Kerne, wie z. B. im Phenyläthyl-benzylamin und im Benzhydrylamin, enthalten¹⁾. Werden die Phenylkerne des Benzhydrylamins durch Alkoxygruppen substituiert, so entstehen, sofern letztere in Metastellung stehen, nach den Untersuchungen von *Tiffeneau* und *Fourneau* in Gemeinschaft mit *Régnier* sehr starke Lokalanästhetica. Leider wirken sie aber reizend auf die Gewebe.

Zu den Amino-alkoholen mit lokalanästhetischer Wirkung zählen von *Fourneau* beschriebene arylierte Piperazinderivate, ferner nach *Kanao* ephedrinartige Verbindungen, welche an Stelle der Methylgruppe des Ephedrins in Dreistellung zum Benzolring höhere Alkyle tragen.

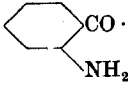
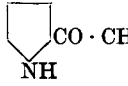
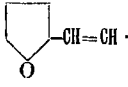
¹⁾ Hierher gehören auch von der Firma *Merck* beschriebene Lokalanästhetica der Formel



sowie das o-Oxybenzhydrylamin von *P. Cohn*.

		I. Aliphatische Reihe	
Nichtbaisische Verbindungen		Chloreton: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CCl}_3 \diagup \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Menthol Octylalkohole ¹⁾	
Baisische Verbindungen	Amine	N-Isoamyl-hexyl- und heptylamin ²⁾	
	Amino-alkohole	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5^3)$	
	Amino-alkyläther		
	Amino-ketone		
	Säure-derivate	Ester neutraler Alkohole	
		Ester von Amino-alkoholen	Trichloracetyl-diäthyl-aminoäthanol ⁴⁾ Acrylsäure-diäthyl-amino-äthanol ⁴⁾ Dimethylacrylsäure-diäthylamino-äthanol ⁴⁾
		Ester von Hydroxylamino-alkoholen	
		Amide	
Amidine			
Guanidine			

der Lokalanästhetica

II. Aromatische Reihe	III. Heterocyclische Reihe	
Benzylalkohol ⁵⁾ Saligenin ⁶⁾ Phenyläthylalkohol ⁶⁾ Benzoylcarbinol ⁷⁾ Phenole und Alkoxy-phenole Vanillin		1
Benzhydrylamin ³⁾⁸⁾ und Alkoxy- derivate ⁹⁾ Phenyläthyl-benzylamin ²⁾	2-Amino-picolin ²³⁾	2
Arylierte Amino-alkohole der Piperazin- reihe ¹⁰⁾ , ferner $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_3H_7$ ³⁾	Chinin ²⁴⁾ , Homologe des Hydro- chinins (Eucupin, Vuzin) ²⁵⁾	3
Amino-alkyläther von Phenolen ¹¹⁾ , insbes. der Pyrrogallolreihe ¹²⁾ und der Oxybenzylalkohole ¹³⁾		4
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ ¹⁴⁾ 	Chinotoxine ²⁶⁾ 	5
p-Aminobenzoessäure-äthylester (Anästhesin) γ-Dimethylamino-methyl-benzoessäure- benzylester ¹⁶⁾ p-Diäthylamino-äthoxy-benzoessäure- benzylester ¹⁷⁾		6
Benzoessäure-ester: Cocain, Tropa- cocain, Eucain, Stovain, Alypin, Psicain Aminobenzoessäure-ester: Novocain, Tutocain, Butyn, Dolantin, Panthesin, Pantocain Zimtsäure-ester: Apothessin $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ Kohlensäure-ester: ¹⁸⁾ $C_6H_5O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ Urethane: ¹⁸⁾¹⁹⁾ $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$	Pyrrol-2-carbonsäure-diäthyl- aminoäthanol ²⁷⁾ Thiophen-2-carbonsäure-diäthyl- aminoäthanol ²⁷⁾ Thiophen-Cocain, -Eucain und -Stovain ²⁸⁾ Furan-acrylsäure-diäthyl-amino- äthanol: ²⁷⁾ 	7
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N$ $\begin{cases} C_2H_5 & ^{20)} \\ OC_2H_5 \end{cases}$		8
	Percain und Homologe	9
Holocain Diocain ²¹⁾ : $CH_3 \cdot C \begin{cases} N \cdot C_6H_4 \cdot OC_3H_5 \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_3H_5 \end{cases}$		10
Acocin: ²²⁾ $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N=C(NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$		11

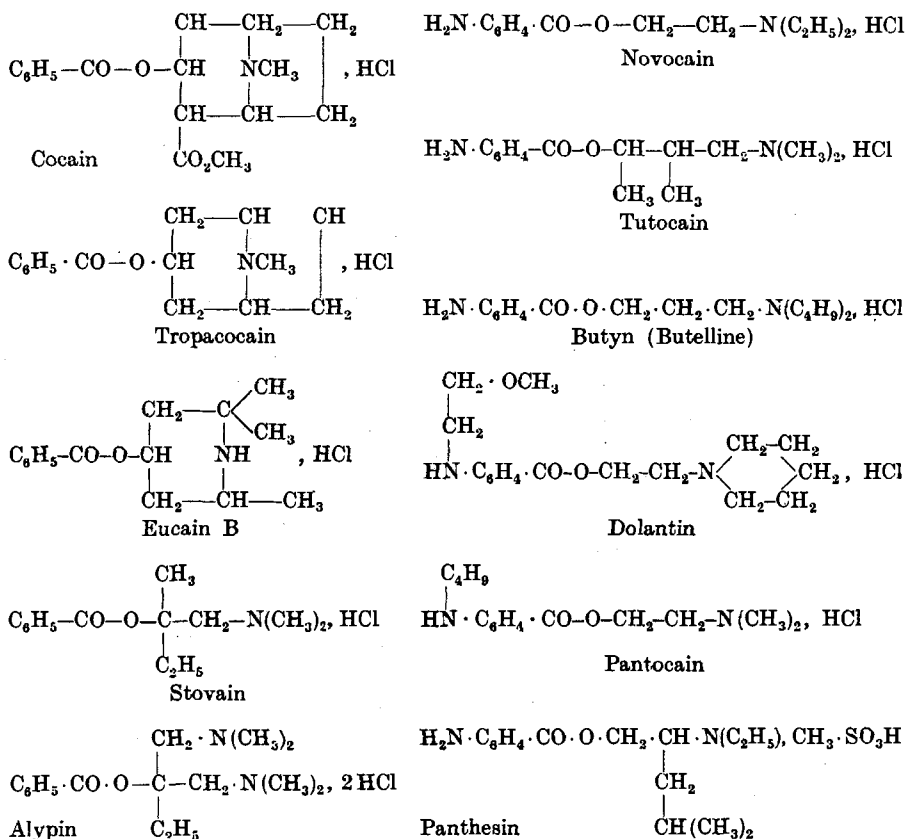
Anmerkungen zur Tabelle.

- 1) *D. J. Macht*, Arch. exptl. Path. Pharmacol. **158**, 53 (1931).
- 2) *A. Ogata*, J. Pharm. Soc. Japan **456**, 81 (1920), Chem. Abstr. **20**, III, 3476 (1926).
- 3) *S. Kanao*, C. **1930**, I. 2720; **1931**, I. 1920.
- 4) *H. Gilman*, *L. C. Herkert* und *R. McCracken*, Am. Soc. **50**, 437 (1928).
- 5) *D. J. Macht*, J. Pharmacol. **12**, 263 (1918).
- 6) *A. Hirschfelder*, *A. Lundholm* und *H. Norrgard*, J. Pharmacol. **15**, 129, 261 (1920); *K. Fromherz*, Arch. exptl. Path. Pharmacol. **93**, 76 (1922).
- 7) *H. G. Barbour*, Science **51**, 497 (1920); Chem. Abstr. **14**, III, 3476 (1920).
- 8) *Merck*, D.R.P. 167053, 167462, 167463 (1904).
- 9) *Tiffeneau* und *E. Fourneau*, C. **1927**, I. 1856; *J. Régnier* und *P. Sallé*, Bull. Sci. pharmacol. **33**, 91, 148 (1926); siehe auch *P. Cohn*, M. **16**, 267 (1896).
- 10) *E. Fourneau* und *C. Barrelet*, Bl. [4] **45**, 1172 (1929); *E. Fourneau* und *B. Samdahl*, Bl. [4] **47**, 1003 (1930).
- 11) *Merck*, D.R.P. 184968 (1906).
- 12) *I. G. Farbenindustrie*, Schweiz. P. 135890, 136186 (1928).
- 13) *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 511950 (1926).
- 14) *C. Mannich* und *K. Curtaz*, Arch. Pharm. **264**, 750 (1926); *F. Blicke* und *E. Blake*, Am. Soc. **52**, 235 (1930); *L. Bermejo* und *L. Blas*, C. **1930**, I. 554.
- 15) *W. Hartung* und *J. Munch*, Am. Soc. **51**, 2570 (1929).
- 16) *F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G.*, Schweiz. P. 93500, 93501 (1921).
- 17) *F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G.*, Schweiz. P. 135348 (1928); *I. G. Farbenindustrie*, Schweiz. P. 137143, 137144 (1927).
- 18) *K. Fromherz*, Arch. exptl. Path. Pharmacol. **76**, 257 (1914); **93**, 34 (1922).
- 19) *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 516285 (1929); *G. Vinci*, Virchow's Arch. path. Anat. **149**, 217 (1897); *Rider* und *Hell*, Am. Soc. **52**, 1528, 2115, 2583 (1930); *J. Pharmacol.* **39**, 329 (1930).
- 20) *L. Jones* und *R. Major*, Am. Soc. **49**, 1527 (1927).
- 21) *Ges. f. chem. Industrie* in Basel, Schweiz. P. 91728 (1919).
- 22) *Hesse* und *Trolldiener*, Therap. Monatsh. **1899**, 36.
- 23) *O. Seide*, B. **57**, 1802 (1924).
- 24) *J. F. Saphier*, New Medical Journ. **1917**, 1161; *H. Rhoda*, Arch. exptl. Path. Pharmacol. **91**, 173 (1921).
- 25) *K. Fromherz*, Arch. exptl. Path. Pharmacol. **93**, 76 (1922); *Wegner*, Arch. Augenheilkunde **96** (1924), Ref. M. Med. Woch. schr. **1925**, 282; *W. E. Dixon*, J. Pharmacol. **31**, 407 (1927); *Copeland*, Brit. Med. J. **1925**, II. 457.
- 26) *J. Morgenroth*, Ber. Pharm. Ges., **27**, 367 (1917); **29**, 233 (1919); Berl. Klin. Woch.schr. **54**, 55 (1917); C. **1919**, I. 917.
- 27) *H. Gilman* und *R. Pickson*, Am. Soc. **47**, 245 (1925); *F. Blicke* und *E. Blake*, Am. Soc. **53**, 1015 (1931).
- 28) *W. Steinkopf* und *W. Ohle*, A. **437**, 14 (1924); **448**, 205 (1926).

Nach einem älteren Patent der Firma *Merck* sollen Aminoalkyläther der Phenole und des Menthols anästhetisch wirken. Das gleiche gilt nach neueren Patenten der deutschen *I. G. Farbenindustrie* für Aminoalkylphenoläther der Pyrogallolreihe, sowie von Oxybenzylalkoholen mit einer Allylgruppe am Kern. Praktische Verwertung scheinen diese Verbindungen nicht gefunden zu haben.

Nahezu sämtliche bisher in der Chirurgie verwendeten Lokalanästhetica sind Säurederivate der aromatischen Reihe, und die Hauptvertreter, wie schon eingangs gezeigt wurde, Ester der Benzoe- und Aminobenzoesäure von Aminoalkoholen. Alle leiten sich vom Cocain

ab. Zu den Benzoylestern zählen: Cocain, Tropacocain, Eucaïn, Stovain, Alypin und Psicain (= synthetisches α - ψ -Cocain). p-Aminobenzoyl-ester sind: Novocain, Tutocain, Butyn¹⁾, Dolantin²⁾, Panthesin (*Sandoz*)³⁾ und Pantocain (*I. G. Farbenindustrie*)²⁾⁴⁾.



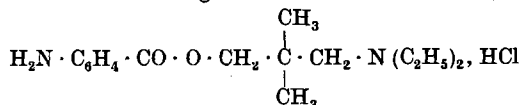
Historisch interessant ist, dass die Synthese zuerst im Sinne eines Abbaues zu immer einfacheren Verbindungen vorging, und zwar vom Cocain über Eucaïn, Stovain und Alypin zum Novocain.

¹⁾ Abbot Laboratories, Am. P. 1358750 (1920).

²⁾ *I. G. Farbenindustrie A.G.*, D.R.P. 431166 (1923), 473216 (1925).

³⁾ *P. Karrer*, D.R.P. 347377 (1920). *F. Locher*, Diss. Zürich 1922; *P. Karrer*, *E. Hortlacher*, *F. Locher* und *M. Giesler*, *Helv.* 6, 905 (1923); *Chem. Fabrik Flora* in Dübendorf, D.R.P. 464484 (1923).

⁴⁾ Ihnen schliesst sich neuerdings auch das Larocain (*Roche*) an:



(*Mannich*, D.P.A. M. 105353 (1923), M. 112500 (1930); Engl. P. Nr. 348382).

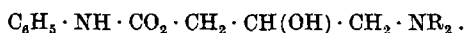
Man erkannte aber bald, dass damit nicht nur die Toxizität, sondern besonders auch die Wirksamkeit stark sank. Neuerdings ging man daher den umgekehrten Weg und stellte wieder kompliziertere Verbindungen her, insbesondere solche mit höheren Amino-alkylresten, wie z. B. das Tutocain, das Butyn und das Panthesin¹⁾.

Da den niedern aliphatischen Amino-alkoholen, wie z. B. dem Diäthylamino-äthanol, keine Wirkung auf die Nervenenden zukommt, darf hier als Träger der Wirkung die Benzoylgruppe angesehen werden. So ist Anästhesin, der Äthylester der p-Aminobenzoessäure, ebenfalls schon wirksam. *Pyman* konnte nachweisen²⁾, dass die Konjugation zwischen Ester- und Phenylgruppen auf die Wirksamkeit von massgebendem Einfluss ist. Die Phenacetyl- bzw. p-Aminophenacetylesther der Amino-alkohole sind im allgemeinen wenig oder gar nicht wirksam. Zweifellos kommt dem Phenylkern als negativer Gruppe in der aromatischen Reihe eine ähnliche Rolle zu wie der Alkylengruppe und den Halogenen in der aliphatischen.

Es ist in diesem Zusammenhang nicht ohne Interesse, dass nach neueren Patenten der Firma *Schering-Kahlbaum*³⁾ die Einführung von Halogen, also einer weiteren negativen Gruppe, in den Kern des p-Aminobenzoylrestes des Novocains und seiner Homologen eine Verstärkung der Wirkung zur Folge hat.

Im Apöthesin, dem Zimtsäure-ester des Diäthylamino-propanols, scheint sich die Wirkung der Äthylen- und der Phenylgruppe zu addieren. Dagegen ist der entsprechende Hydrozimtsäure-ester unwirksam. Nach *J. Cano* und *J. Ramedo*⁴⁾ soll es allerdings bei Estern von Amino-alkoholen nur auf die Grösse der Molekel der Säure ankommen. Nach ihren Untersuchungen sollen sich Benzoe-, Hexahydro-benzoe- und Önanthsäure bezüglich ihrer lokalanästhetischen Wirkung gleichwertig vertreten können. Bereits früher fand *E. Fourneau*⁵⁾, dass von den Estern des dem Stovain zugrunde liegenden Amino-alkohols auch der Isovalerian-, der Bromisovalerian- und der Bromönanthsäure-ester lokalanästhetisch wirksam sind.

G. Vinci beobachtete vor längerer Zeit, dass die N-Phenylurethane der den Eucainen zugrunde liegenden cyclischen Amino-alkohole lokalanästhetisch wirken. Nach *Fromherz* gilt dies auch für andere N-Phenyl-, Benzyl- und Phenyläthylurethane von Amino-alkoholen, sowie für gemischte Kohlensäure-ester von Phenolen und Amino-alkoholen. Neuerdings erhielt *Rider*, ausgehend von Glycin, basische Phenylurethane von erheblicher Wirksamkeit:



¹⁾ Ebenso das Larocain.

²⁾ Soc. 111, 167, 1103 (1917).

³⁾ D.R.P. 511467, 512723 (1927).

⁴⁾ C. 1921, III, 796.

⁵⁾ J. Pharm. Chim. [7] 2, 397 (1910).

Zur Gruppe des Anästhesins können die Abkömmlinge von Alkyl- und Benzylestern der Benzoesäure gezählt werden, die neben der Estergruppe noch eine Dialkylamino-methyl- oder eine basisch substituierte Äthergruppe am Kern enthalten. Letztere Verbindungen gehören auch den bereits beschriebenen basischen substituierten Phenolen an (II. Vertikal-, 4. Horizontalreihe des Übersichtsplans).

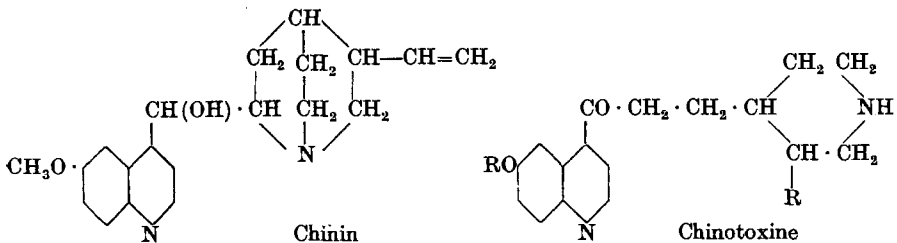
Interessant ist, dass die lokalanästhetische Wirkung beispielsweise im Novocain auch dann noch erhalten bleibt, wenn die Dialkylamingruppe durch eine alkoxylierte Hydroxylamingruppe ersetzt wird.

Mannich wies als erster nach, dass die Ketogruppe in α -Stellung zum Phenylkern die Estergruppe vertreten kann. β -Piperidinopropiophenon ist ein ausgesprochenes Lokalanästheticum. Es ist aber nicht notwendig, dass sich die Aminogruppe in der Seitenkette befindet. Nach *Hartung* und *Munch* wirkt auch das o-Aminovalerophenon anästhetisch. Somit besteht hier das gleiche Verhältnis wie zwischen Novocain und Anästhesin. Die Aminogruppe ermöglicht einerseits die Salzbildung und damit die Herstellung wasserlöslicher Verbindungen, andererseits scheint ihr aber, wie der Alkylgruppe, ein wirkungserhöhender und verankernder Einfluss zuzukommen.

Häufung der aromatischen Ringe in Verbindung mit Alkoxy- sowie mit ungesättigten Gruppen sind offenbar auch in der Holocainreihe und beim Acocin Ursache ihrer Wirksamkeit.

III. Heterocyclische Reihe.

Alle Lokalanästhetica der heterocyclischen Reihe sind Basen. Von einfachen Aminoderivaten der heterocyclischen Reihe sei das 2-Amino- β -picolin genannt, das nach *Seide* örtlich betäubend wirken soll. Während aromatische Amino-alkohole bisher noch keine praktische Verwendung in der Lokalanästhesie gefunden haben, ist schon verschiedentlich der Versuch gemacht worden, das Chinin und die Hydrocupreine (Eucupin und Vuzin) in der Chirurgie zu verwenden. Trotzdem sie langdauernde Anästhesie hervorrufen, konnten sie sich aber wegen unangenehmer Nebenerscheinungen nicht einbürgern. Ausserdem wirken sie nur auf die Nervenenden und nicht auf die Nervenbahnen. Besonders hohe Wirkung soll



nach *Morgenroth* den Chinotoxinen, den Umlagerungsprodukten des Chinins, des Hydro-chinins und ihren Homologen zukommen. Da es sich um Aminoketone handelt, besteht hier eine vollkommene Parallele zu der aromatischen Reihe.

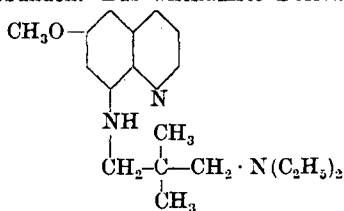
Nach *Blicke* und *Blake* wirkt auch α -Piperidino-propionpyrrol örtlich betäubend und nach neueren Untersuchungen von *Angelo Rabbeno* trifft dies selbst für die einfachen Pyrrolketone, insbesondere das α -Butyryl- und das α -Benzoyl-pyrrol zu¹⁾.

Wie die Benzoesäure-ester der Aminoalkohole sind nach den Untersuchungen deutscher und amerikanischer Forscher auch die entsprechenden Thiophen- oder Pyrrolcarbonsäure-ester Lokalanästhetica. Während das Furancarbonsäure-diäthylaminol nahezu wirkungslos ist, tritt nach *Gilman* die Wirkung im entsprechenden Furanacrylcarbonsäure-ester infolge zweifacher Konjugation der Doppelbindung mit dem Ring und der Estergruppe, ähnlich wie beim Apothecin, hervor.

Von Interesse ist die Stellung des Percains und seiner Homologen. Der Alkylendiamingruppe kommt selber keine Wirkung auf die Nervenendigungen zu. Es war zu erwarten, dass auch hier die α -Stellung der Carbonamidgruppe zum Ringsystem von massgebendem Einfluss sei. Tatsächlich rufen aber weder das Cinchoninsäure-diäthyl-äthylendiamid noch die Diäthyl-äthylendiamide der *p*-Amidobenzoe- und der Zimtsäure, die von *Hartmann* und *Kägi* im Zusammenhang mit ihren Arbeiten über die Sapamine hergestellt wurden, lokale Anästhesie hervor. Diese wird erst durch die Einführung von Alkoxygruppen in α -Stellung zum Chinolinstickstoff entwickelt. Auf die Wichtigkeit der Länge der Seitenkette wurde schon früher bei Besprechung der Percainhomologen hingewiesen. *Morgenroth* sah ähnliches bei den Hydro-cupreinen und auch das Pantocain, das ganz neuerdings von der deutschen *I. G. Farbenindustrie* empfohlene Anästheticum aus der Novocainreihe, besitzt wie das Percain eine Butylseitenkette²⁾.

¹⁾ Arch. intern. pharmacodynamie **39**, 19 (1930); C. **1931**, I. 1637.

²⁾ Im Laboratorium *Fourneau's* wurde kürzlich gefunden (*D. Bouet*, Arch. intern. pharmacodynamie **41**, 103 [1931]), dass den Homologen aus der Plasmochinreihe ebenfalls eine ausgesprochene lokalanästhetische Wirkung zukommt. Sie enthalten, wie das Percain, eine Alkoxy- und eine Alkylendiamingruppe; nur ist letztere direkt an den Chinolinkern in 8-Stellung gebunden. Das wirksamste Derivat war folgendes:



Diese Verbindungen gehören somit nach unserem Übersichtsplan in die 2. Horizontalreihe der III. Kolonne.

Fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen:

- 1) Träger der lokalanästhetischen Wirkung sind sauerstoffhaltige oder basische Substituenten, gebunden an höhere aliphatische und hydro-aromatische, sowie an negativierend wirkenden Gruppen.
- 2) Von negativierend wirkenden Gruppen erwiesen sich bisher die Alkylen- und die Trichlormethylgruppe, sowie aromatische und ungesättigte heterocyclische Ringe als wirksam.
- 3) Besonders günstig ist die C=O-Gruppe in Form der Keto-, der Ester- und eventuell auch der Amid-gruppe in α -Stellung zu einem ungesättigten Ring.
- 4) Eine Wirkungsverstärkung kann im allgemeinen erzielt werden:
 - a) durch Einführung höherer Alkylgruppen in Form von Seitenketten,
 - b) durch Anhäufung von aromatischen (und heterocyclischen) Ringen,
 - c) durch Einführung von Alkoxygruppen,
 - d) durch Einführung von basischen Substituenten.

Bei Basen scheinen ganz allgemein solche Massnahmen die Wirkung zu erhöhen, welche die Basizität herabsetzen. Natürlich darf dies nur so weit geschehen, als die Herstellung neutraler löslicher Salze möglich ist. Mit dem Percain scheint hier ein günstiges Optimum erreicht zu sein.

Leider müssen wir uns zurzeit mit solchen allgemeinen Regeln und Richtlinien über den Zusammenhang zwischen Wirkung und Konstitution einer Verbindung begnügen. Umsomehr sind wir aber verpflichtet, immer und immer wieder unsere Erfahrungen zu sichten und alle gemeinsamen Bausteine zusammenzutragen, bis sich uns endlich der kausale Zusammenhang erschliesst und sich mühsames Tasten durch planvolles Vorgehen ersetzen lässt.

4. Lokalanästhetische Wirkung und Oberflächenspannung.

Wenn auch die chemische Konstitution einer Verbindung massgebend für die Art ihrer Wirkung ist, so wird doch die Grösse dieser Wirkung weitgehend durch die physikalischen Eigenschaften der Verbindung bedingt. I. Traube wies in zahlreichen Arbeiten auf den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und pharmakologischer Wirkung hin¹⁾. Je mehr ein Körper die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzt, um so grösser ist sein Bestreben, sich an Grenzflächen anzusammeln, und desto mehr wird seine Adsorption, z. B. an Zellen, erleichtert.

Das Percain und seine Homologen luden dazu ein, die Traube'sche Theorie zu überprüfen. Nach dem Vorgang von Traube wurde mit Hilfe des Stalagmometers die Tropfenzahl eines konstanten Flüssigkeitsvolumens gemessen. Tropfenzahl und Oberflächenspannung stehen bekanntlich im umgekehrten Verhältnis zueinander.

¹⁾ Siehe z. B. Bioch. Z. **93**, 177, 197 (1919); Pflüger's Arch. ges. Physiol. **218**, 749 (1928).

Zunächst wurden 0,1-proz. und 1-proz. Percainlösungen mit gleichkonzentrierten Cocain- und Novocainlösungen verglichen. Die Tropfenzahl des reinen Wassers betrug bei dem verwendeten Apparat 53. Die Novocainlösungen, sowie 0,1-proz. Cocainlösung veränderten die Tropfenzahl kaum, 1-proz. Cocain- und 0,1-proz. Percainlösungen riefen nur einen eben merkbaren Anstieg hervor, während eine 1-proz. Percainlösung die Tropfenzahl auf 76 steigerte. Dies dürfte mit von erheblicher Bedeutung für die Oberflächenanästhesie der Schleimhäute sein und die Überlegenheit des Percains über das Cocain und insbesondere das Novocain erklären.

Bei der Infiltrationsanästhesie wird aber das gepufferte, leicht alkalisch reagierende Serum die Chlorhydrate schwacher Basen, wie sie hier vorliegen, in ihre Bicarbonate und schliesslich in die freien Basen selbst verwandeln. Mithin sind es letztere, welche von den Geweben aufgenommen werden. Es wurde daher der Einfluss wachsender Bicarbonatmengen auf die Tropfenzahl untersucht. Die ausgezogenen Linien in Fig. 2 entsprechen 1-proz., die gestrichelten Linien 0,1-proz. Lösungen. Alle Lösungen, mit Ausnahme der 0,1-proz. Novocainlösung, werden durch den Alkalizusatz oberflächenaktiver. Ganz besonders gilt dies für die Percainlösungen.

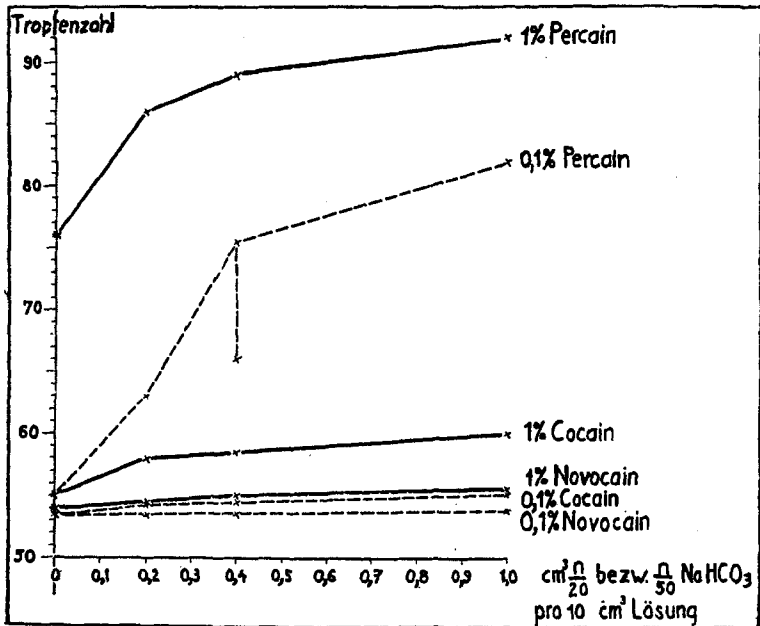


Fig. 2.

Interessant ist, dass auf Zusatz von Bicarbonat zu Percainlösungen bei rasch wiederholter Bestimmung oft anfangs ein all-

mählicher Anstieg der Tropfenzahl zu beobachten ist, worauf nach Erreichung eines Maximums ein rascher Abstieg erfolgt. Vermutlich bildet sich zuerst ein labiles Bicarbonat des Percains, dieses geht in eine aktive kolloidale Form der Base über, worauf letztere unter Anstieg der Oberflächenspannung auskristallisiert¹⁾.

Fand hier die *Traube'sche* Theorie eine wertvolle Bestätigung, so schien die Prüfung der Tropfenzahlen innert der homologen Percainreihe mit variierender Länge der Seitenkette in α -Stellung von besonderem Interesse. Es wurden jeweils 0,025- und 0,0025-normale Lösungen der Anästhetica untersucht, was annähernd 1-proz. bzw. 0,1-proz. Lösungen entspricht. Zu je 10 cm³ dieser Lösungen wurden bis zu 1 cm³ der 10-fach konzentrierteren, also bis zu einem Äquivalent 0,25- bzw. 0,025-n. Bicarbonatlösung zugesetzt. Auf die Wiedergabe der Einzelkurven sei hier verzichtet. Fig. 3 gibt den Verlauf der Tropfenzahl ohne Bicarbonat und Fig. 4 nach Zusatz von 1 Äquivalent Bicarbonat wieder. Im ersteren Falle bemerken wir einen regelmässigen Anstieg bis zur Heptyl- oder der Oktylverbindung. Dies stimmt aber mit dem pharmakologischen Versuch nicht überein, der ja beim Butylderivat ein Maximum ergab. Anders wird das Bild bei Zusatz von Bicarbonat. Nach anfänglichem Anstieg folgt hier wieder ein Abfall der Tropfenzahl, um erst bei grösserer Länge der Seitenkette wieder anzusteigen.

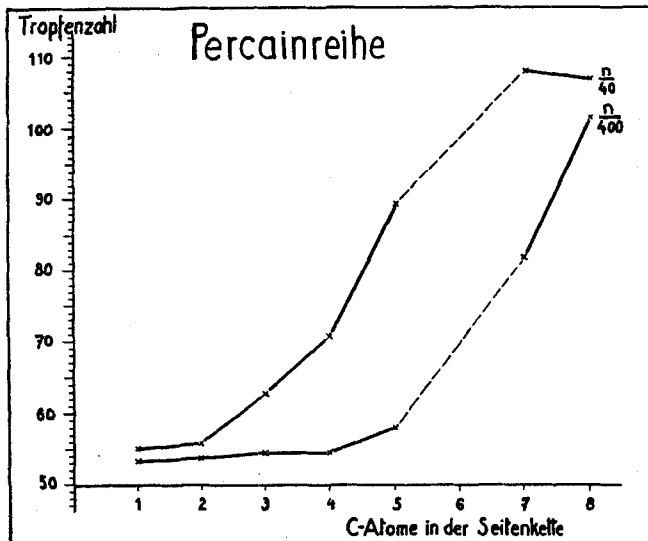


Fig. 3.

¹⁾ Besser und den physiologischen Verhältnissen angepasster wäre wohl die Verwendung eingestellter Pufferlösungen anstelle der Bicarbonatlösung.

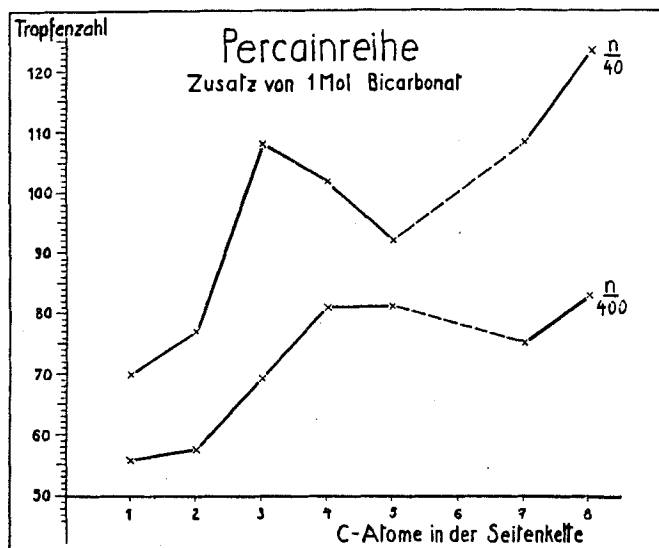


Fig. 4.

Wenn auch diese Versuche dafür zu sprechen scheinen, dass die pharmakologische Wirkung in alkalischem Medium bei Verlängerung der Seitenkette alsbald ein Maximum erreichen sollte, so ist doch dessen Lage derart keineswegs sicher zu bestimmen¹⁾. Der pharmakologische Versuch kann somit nicht entbehrt werden.

Zweifellos spielen neben der Oberflächenspannung einer Verbindung noch andere Eigenschaften eine wichtige Rolle. Es sei hier besonders auf die Diffusionsgeschwindigkeit hingewiesen, die ihrerseits in Beziehung zur Molekulargrösse steht. Offenbar wirkt eine zu grosse Verlängerung der Seitenkette in der Percainreihe erschwerend auf das Eindringen der Base in die Nervenzellen, was natürlich trotz Anstieg der Oberflächenspannung ein Absinken der Wirksamkeit zur Folge haben kann.

J. Régnier²⁾ machte die interessante Beobachtung, dass die wässrige Lösung der freien Cocainbase an der Kaninchencornea viermal stärker wirkt als eine äquivalente Cocainchlorhydratlösung. Bei Zusatz von Alkali zur Base fand er eine nochmalige erhebliche Steigerung der Wirkung, trotzdem die Oberflächenspannung keine Änderung mehr erfährt. Régnier glaubt hieraus schliessen zu dürfen,

¹⁾ Ausserdem stellt die durch den Bicarbonatzusatz bewirkte Fällung der Base, besonders in höheren Konzentrationen, die Eindeutigkeit solcher Messungen innert der Percainreihe sehr in Frage. Besonders die Basen mit längeren Seitenketten geben auf Zusatz von 0,2 bis 0,4 Äquivalent Bicarbonat meist höhere Tropfenzahlen als mit 1 Äquivalent.

²⁾ J. Régnier, Bull. Sci. pharmacol. 32, 271, 513 (1925).

dass die Oberflächenspannung nicht die von *Traube* behauptete ausschlaggebende Rolle spielt.

Aus *Régnier's* Versuchen geht zweifellos hervor, dass Alkali die Permeabilität der Zellen, offenbar durch Quellung, erhöht. Da aber Percain eine schwächere Base als Novocain ist, sollte ihr nach *Régnier* auch die schwächere Wirkung zukommen, aber gerade das Gegenteil tritt ein. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, dass eine ganze Reihe von Faktoren, wie die Oberflächenspannung, die Alkalinität, die Diffusionsgeschwindigkeit, die Molekulargrösse usw., für die Wirkung massgebend sind. Es genügt aber nicht, einen Faktor allein zur Beurteilung heranzuziehen.

Wie klinische Versuche an alkalischen Lösungen von lokal-anästhetisch wirkenden Mitteln ergeben haben, spielt die Alkalinität der Injektionsflüssigkeit nicht die erwartete grosse Rolle. Es ist dies leicht verständlich, da, wie schon erwähnt, durch den Einfluss des gepufferten Serums sich die Lösung rasch auf dessen p_H einstellt. Wichtig ist aber die Kenntnis dieses Einflusses bei vergleichenden pharmakologischen Versuchen.

5. *Quantitative Beziehungen zwischen Menge und Wirkung eines Arzneimittels.*

Zum Schlusse sei auf einige quantitative Beziehungen zwischen Menge und Wirkung eines Arzneimittels hingewiesen, wie sie sich insbesondere bei der Sichtung der beim Percain gewonnenen pharmakologischen Daten ergeben haben.

Bekanntlich kennt die Sinnesphysiologie das *Weber-Fechner'sche* Gesetz, wonach sich innert einer Stufenreihe die Reize nach einer geometrischen bzw. logarithmischen Reihe ändern müssen, sollen die einzelnen Stufen empfindungsgemäss gleichabständig erscheinen. Setzen wir z. B. bei einer Helligkeitsreihe die Intensität der hellsten Stufe willkürlich gleich 1, dann halten wir die Reihe für gleichstufig, wenn die Intensitäten der Stufen z. B. nach der Reihe 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ usw. abnehmen. Bei Weiterverfolgung dieser Reihe werden die Intensitäten immer kleiner und schliesslich unendlich klein. Dadurch kommen wir aber in Widerspruch mit dem Gesetz der Schwelle, wonach zur Erzeugung von Empfindungsdifferenzen endliche Reizunterschiede erforderlich sind. Tatsächlich versagt das *Weber-Fechner'sche* Gesetz bei geringen Helligkeiten, während es bei mittleren mit der Erfahrung gut übereinstimmt. Erst kürzlich konnte dies wieder bei gemeinsam mit *St. Jost* in den Laboratorien der *Färberei- und Appreturgesellschaft vorm. A. Clavel & Fritz Lindenmeyer A.G.* ausgeführten, noch unveröffentlichten Arbeiten auf dem Gebiet der Farbenlehre bestätigt werden.

Handelt es sich in der Optik und in der Akustik um physikalische Reize, so sind es bei den Geschmacks- und Geruchsempfindungen chemische. Es schien daher naheliegend, zu prüfen, ob das loga-

rithmische Gesetz auch in der Pharmakologie massgebend sei, da auch sie die Beziehung zwischen chemischem Reiz und seiner biologischen Wirkung zum Gegenstand hat. Die schon vor Jahren vorgenommene Nachprüfung an einigen bekannten antipyretisch wirkenden Mitteln, sowie an selbsthergestellten Derivaten aus der Chinolinreihe, ergab zunächst keine ermutigenden Resultate. Wurden nämlich die angewandten Dosen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem logarithmisch, die zugehörigen Temperaturänderungen arithmetisch aufgetragen, so liess sich keine Gerade ziehen, wie dies im Falle der Gültigkeit der geometrischen Abhängigkeit zu erwarten war¹⁾.

Die Angelegenheit blieb längere Zeit auf sich beruhen, bis schliesslich die pharmakologischen Ergebnisse in der Percainreihe zu folgender Fragestellung führten: Könnte nicht bei geometrischer Änderung der chemischen Reizgrösse auch die Wirkungsfolge eine geometrische Änderung erfahren?

Würde der Reiz, bzw. die Dosis x die Wirkung y zur Folge haben und würde z. B. bei Verdoppelung der Anfangsdosis $2x$ die Wirkung auf das anderthalbfache $1,5y$ steigen, so müsste dies auch bei nochmaliger Verdoppelung der Dosis zutreffen. Wir würden somit zu folgenden Reihen für Reiz und Wirkung gelangen:

Reiz (Dosis)		Wirkung	
	1 x		1 y
	2 x		1,5 y
Quotient = 2	4 x	Quotient = 1,5	2,25 y
	8 x		3,38 y
	16 x		5,07 y

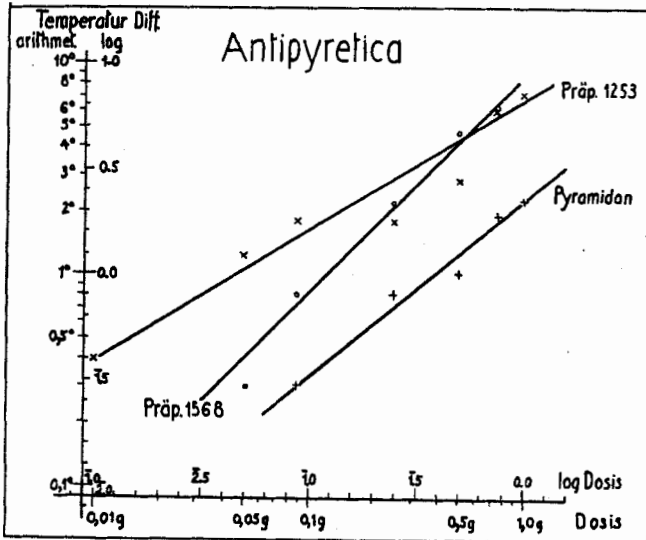


Fig. 5.

¹⁾ Siehe hierzu auch *E. Marx*, *Klin. Monatsbl. Augenheilkunde*, **81**, 433 (1928).

Für die Nachprüfung dieses Gedankens erwies sich die Anwendung von doppelt logarithmisch geteiltem Koordinatenpapier, wie es z. B. von *Schleicher* und *Schüll* erhältlich ist, als besonders bequem. Bei Gültigkeit der bilogarithmischen Beziehung müsste eine Gerade resultieren.

Fig. 5 zeigt solche Kurven für drei Antipyretica. Hier handelt es sich um die Beziehung zwischen Dosengröße und temperaturherabsetzender Wirkung. Fig. 6 betrifft zwei Lokalanästhetica, das Percain und das Acoin. Die Kurven stellen hier das Verhältnis zwischen der angewandten Dosis und der Dauer der damit erzeugten Anästhesie dar. Die Wahl des wenig bekannten Acoins, eines relativ starken Lokalanästheticums aus der Guanidinreihe, war dadurch bedingt, dass das Zahlenmaterial dem bekannten Werk über örtliche Betäubung von *Braun*¹⁾ direkt entnommen werden konnte. Überdies gelten die Acoinwerte für den Quaddelversuch am Menschen, die Percainwerte hingegen für die Kaninchencornea.

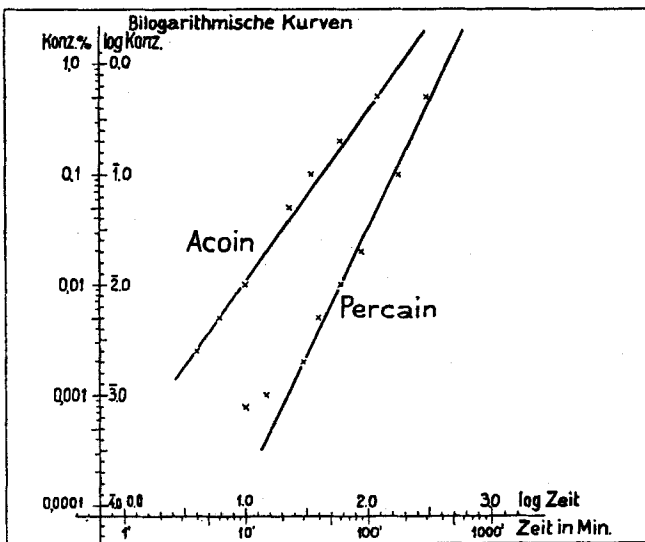


Fig. 6.

Tatsächlich ergibt sich, dass die bilogarithmische Funktion der Wirklichkeit nahekommt. Infolge der Beschränktheit des pharmakologischen Materials war von vorneherein mit einer relativ erheblichen Streuung zu rechnen. Ähnliche Bilder wurden auch bei der entsprechenden Darstellung der am Frosch ermittelten Reflexzeiten verschiedener Lokalanästhetica erhalten.

¹⁾ *H. Braun*, Die örtliche Betäubung, 7. Aufl. (1925), S. 123.

Die Gleichung solcher Kurven lautet:

$$\log y = \operatorname{tg} \alpha (\log x - \log k)$$

oder in exponentieller Form:

$$y = \frac{x^{\operatorname{tg} \alpha}}{k}$$

wobei in den vorliegenden Fällen y die angewandte Dosis bzw. die Konzentration und x die Temperaturdifferenz bzw. die Anästhesiedauer bedeuten¹⁾. Setzt man $y = 1$, so ist $\log y = 0$ und $x = k$. Mithin entspricht der Konstanten k im einen Fall die Temperaturdifferenz bei der Dosis 1 des Antipyreticums, im andern Falle die Wirkungsdauer bei der Konzentration 1 des Lokalanästheticums. Ist ferner $\operatorname{tg} \alpha = 2$ und mithin $\alpha = 63^\circ$, so liegt eine Parabel vor. Dieser Fall ist beim Percain nahezu realisiert, die Konstanten k und $\operatorname{tg} \alpha$ sind Characteristica für jedes Anästheticum. Die Frage, wie weit und innert welchen Grenzen diese Konstanten individuell beeinflusst werden, müssen weitere Forschungen ergeben. Ganz allgemein ist ein Anästheticum umso wirksamer, je grösser die Konstante k , mithin die Anästhesiedauer bei Verwendung einer 1-proz. Lösung, ist. Beim Percain betrug im vorliegenden Falle $k = 432$ Minuten oder etwa 7 Stunden, beim Acoïn aber 179 Minuten oder 3 Stunden. Wegen der verschiedenen Untersuchungsobjekte (Hautquaddel des Menschen und Kaninchenauge) ist allerdings ein unmittelbarer Vergleich hier nicht zulässig.

Bei gleicher Konstante k , aber wachsender Konzentration steigt die Wirkungsdauer umso rascher an, je flacher die Gerade verläuft, je kleiner also der Winkel α ist.

Von Interesse ist der Verdoppelungsquotient Q_d . Darunter ist die verhältnismässige Zunahme der Anästhesiedauer bei Verdoppelung der Dosis zu verstehen. In den untersuchten Fällen beträgt er für Percain $Q_d = 1,35$ und für Acoïn $Q_d = 1,57$. Dies gilt allerdings nur solange, als die Kurve der bilogarithmischen Gesetzmässigkeit folgt. Percain zeigt bei kleinen Dosen eine Abweichung von der Geraden, was in diesem Gebiete einem starken Anstieg von Q_d entspricht.

Wir stossen hier auf die gleiche Grenzerscheinung, die sich auch beim *Weber-Fechner'schen* Gesetz bemerkbar macht. Nach der Theorie müssten auch äusserst kleinen Dosen noch merkliche Wirkungen entsprechen, was offensichtlich der Erfahrung widerspricht. Auch hier gilt das Gesetz der Schwelle, wonach die Dosis eines Pharmakons einen bestimmten endlichen Wert erreichen muss, bevor die Wirkung unter den gegebenen Versuchsbedingungen zu erkennen ist.

¹⁾ $\operatorname{tg} \alpha$ ist wie k eine Konstante. α bedeutet bei bilogarithmischer Darstellung den Winkel zwischen der Geraden und der x -Achse.

E. Janisch sucht in seinem interessanten Buch¹⁾, „Über das Exponentialgesetz, als Grundlage einer vergleichenden Biologie“, mit Erfolg nachzuweisen, dass die meisten biologischen Prozesse exponentiellen Funktionen folgen, d. h. Funktionen, deren eine Unbekannte sich im Exponenten befindet. Sie lauten in ihrer einfachsten Form:

$$y = ma^x$$

wobei m und a Konstante sind. Eine derartige Funktion liegt z. B. dem bereits erwähnten *Weber-Fechner'schen* Gesetz, dann auch ganz allgemein allen monomolekularen Reaktionsgleichungen zu Grunde. Da sich aber im biologischen Geschehen die einzelnen Prozesse selten rein isolieren lassen, so können sie nach *Janisch* nicht durch obige einfache Gleichung dargestellt werden, wohl aber durch Funktionen, die durch Addition einer oder mehrerer einfacher Exponentialfunktionen, insbesondere solcher mit entgegengesetztem Vorzeichen des Exponenten, entstehen.

Die einfachste Funktion dieser Art ist die Gleichung der Kettenlinie (Fig. 7). Unter einer Kettenlinie versteht man bekanntlich die Kurve, die eine Kette beschreibt, wenn sie an zwei Gliedern aufgehängt ist.

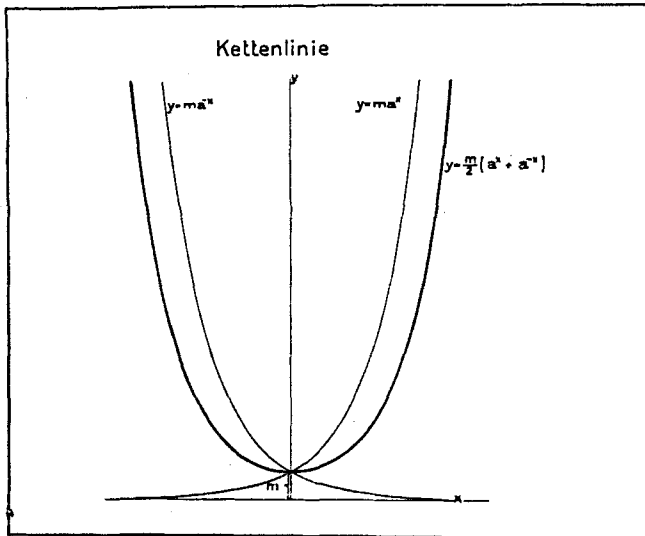


Fig. 7.

¹⁾ Verlag von Julius Springer, Berlin 1927. Den Hinweis auf dieses Buch verdanke ich Herrn Prof. *Brückner*, Direktor der Universitäts-Augenklinik in Basel.

Die Kettenfunktion entsteht durch Addition zweier Exponentialgleichungen der Form

$$y = ma^x \quad \text{und} \quad y = ma^{-x}.$$

Sie lautet:

$$y = \frac{m}{2} (a^x + a^{-x}).$$

Die Gültigkeit dieser Funktion beweist *Janisch* z. B. für die Entwicklungsdauer der Mehlmotte in Abhängigkeit von der Aussen-temperatur.

Die Kettenfunktion darf als Resultante zweier entgegengesetzt verlaufender Prozesse angesehen werden. Man kann in unserem Falle an das Eindringen des Pharmakons in das Gewebe und an seine laufende Fortführung bzw. Zerstörung darin denken. In dem Moment, in dem die Menge der eingedrungenen Substanz die der zerstörten übersteigt, ist die Wirkungsschwelle überschritten.

Im allgemeinen werden die beiden Prozesse nicht mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen, d. h. ihre Konstanten a sind verschieden. Man erhält dann eine asymmetrische Kettenlinie:

$$y = \frac{m}{2} (a_1^x + a_2^{-x}).$$

Mein Kollege, Dr. *Hans Isler*, übernahm in freundlicher Weise den Versuch, die pharmakologischen Befunde für das Percain und das Acoin durch Kettenlinien darzustellen. Es sei ihm hier bestens dafür gedankt. Nach seinen Befunden kann tatsächlich das Percain durch eine symmetrische, das Acoin durch eine asymmetrische Kurve wiedergegeben werden. Es muss aber beim Percain eine einfache, beim Acoin eine doppelte Verschiebung des Koordinatensystems ausgeführt werden¹⁾, so dass die allgemeine Formel lautet:

$$y = \frac{m}{2} (a_1^{x+p} + a_2^{-(x+p)}) - k.$$

In Fig. 8 sind sowohl die nach der bilogarithmischen oder paraboloiden, wie die nach der Kettenformel berechneten Kurven dargestellt. Beim Percain gibt die Kettenfunktion die besser stimmenden Werte, während beim Acoin innert des ausgemessenen Intervalles keine wesentlichen Unterschiede zu bemerken sind. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass hier die einfachere Formel mit nur 2 Konstanten die gleichen Dienste leistet wie die kompliziertere mit 5 Konstanten. Die erstere erlangt damit die Bedeutung einer bequemen Näherungsformel. Sie wird besonders bei stark wirksamen Verbindungen Gültigkeit besitzen.

¹⁾ Die Verschiebung p längs der x -Achse ist bei der asymmetrischen Kettenlinie erforderlich, damit der Scheitel der Kurve in die y -Achse fällt.

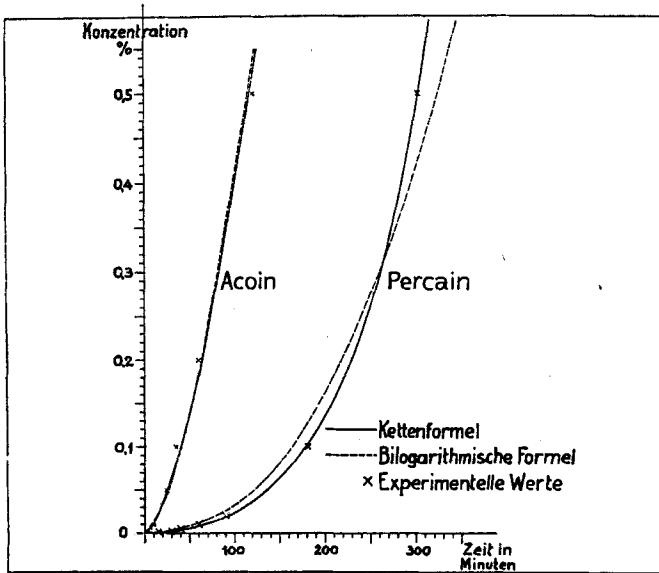


Fig. 8.

Der Vorzug der Kettenformel ergibt sich jedoch besonders für kleinere Konzentrationen. Die bilogarithmischen Kurven gehen durch den Koordinatennullpunkt, während die Kettenformel sachgemäss die Schwelle wiedergibt. Zur Verdeutlichung ist in Fig. 9 der betreffende Teil obiger Kurven nochmals in vergrössertem Massstabe wiedergegeben.

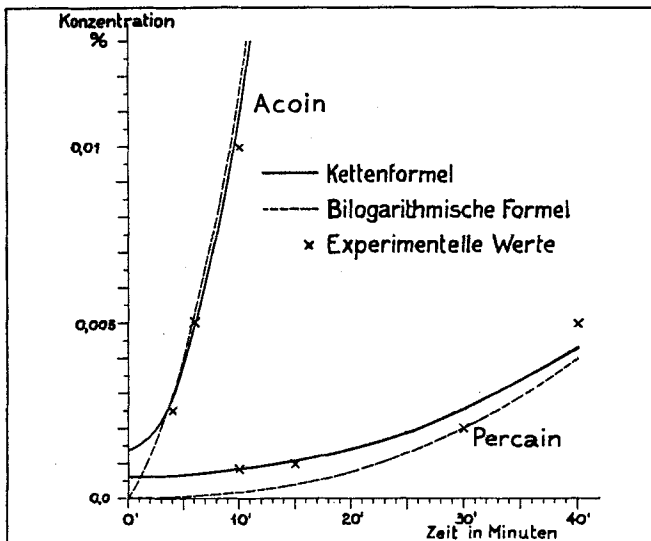


Fig. 9.

Bei sehr hohen Konzentrationen tritt eine Schädigung der Gewebe ein. Hier müssen natürlich beide Formeln versagen. Ähnlich wird auch das *Weber-Fechner'sche* Gesetz für hohe Lichtintensitäten ungültig, indem Blendung des Auges eintritt.

Konstanten nach der

	paraboloiden Formel			Kettenformel					
	<i>a</i> Min.	tg α	α	<i>m</i>	<i>k</i>	Schwelle %	<i>p</i>	a_1	a_2
Percain	432,5	2,320	66°40'	0,032	0,0314	0,0006	—	1,0117	—
Accoin	179,1	1,542	57° 0'	0,6074	0,4105	0,0013	27,4	1,0077	1,0794

In obiger Tabelle sind sowohl die nach der paraboloiden Formel, wie auch die nach der Kettenformel berechneten Konstanten zusammengestellt.

Der nach der Kettenformel errechnete Schwellenwert ergibt sich für $x = 0$. Bei der symmetrischen Percainkurve beträgt er einfach $m - k$. p ist ein Mass für die Asymmetrie der Kurve. a_1 und a_2 fallen für Percain zusammen. Je kleiner a ist, desto flacher verläuft die Kurve und desto rascher steigt die Anästhesiedauer bei wachsender Konzentration des Lokalanästheticums an. Sind die übrigen Konstanten, wie in unserem Falle, wesentlich verschieden, so ist ein unmittelbarer Vergleich nicht ohne weiteres statthaft.

Ob den dargelegten Formeln tiefere Bedeutung zukommt, lässt sich erst sagen, wenn eine restlose Deutung der verschiedenen Konstanten gelungen ist. Überdies ist das experimentelle Material noch sehr der Ergänzung bedürftig. Es sollte hier lediglich auf das Vorhandensein relativ einfacher gesetzmässiger Beziehungen in der Pharmakologie hingewiesen werden. Bereits sind auch von anderer Seite, z. B. von *Loewe*, von *Laubender* und andern¹⁾, wichtige Schritte in dieser Richtung unternommen worden.

Zweifellos wird die weitere systematische Bearbeitung solcher quantitativer Beziehungen noch dankbare Ergebnisse liefern, deren Kenntnis gleicherweise für den Pharmakologen, den Chemiker und nicht zuletzt den behandelnden Arzt von wachsender Bedeutung sind.

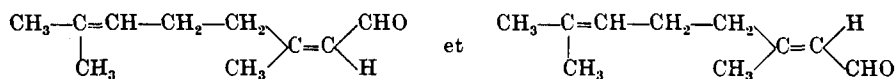
Basel, Wissenschaftlich-pharmazeutisches Laboratorium der
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel (Ciba).

¹⁾ *S. Loewe*, Die quantitativen Probleme in der Pharmakologie in *Asher* und *Spiro*, Ergebnisse Physiol. 27, 47 (1928); *W. Laubender*, Arch. exptl. Path. Pharmacol. 137, 25 (1928); *E. Grammacioni*, Arch. intern. pharmacodynamie 40, 357, (1931).

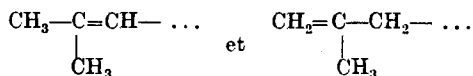
Les efforts faits pour diriger la cyclisation¹⁾ de manière à obtenir à volonté des méthyl-ionones soit du type α , soit du type β , ainsi que ceux qui ont été faits pour trouver des procédés de séparation des isomères *a* et *b*²⁾, montrent que l'industrie des parfums a compris combien la possibilité de préparer des corps homogènes est précieuse pour elle. Or, tandis que l'on sait préparer des ionones et méthyl-ionones à double liaison nucléaire de position déterminée (type α et type β), la séparation des méthyl-pseudo-ionones (ou méthyl-ionones) *a* et *b* est difficile à faire; et le procédé proposé (transformation partielle du mélange de cétones *a* et *b* en combinaisons bisulfiteuses) ne donne aucun renseignement sur la constitution de chacun des deux isomères obtenus.

Il nous a semblé intéressant de chercher une voie permettant d'obtenir chacune des deux méthyl-pseudo-ionones *a* et *b* pure; la cyclisation de ces corps ne pourra conduire alors qu'à une méthyl-ionone homogène en ce qui concerne son squelette carbonique et ne présentant que les isoméries dues à la double liaison nucléaire.

En exposant les isoméries des méthyl-pseudo-ionones et méthyl-ionones, nous n'avons pas tenu compte des stéréo-isoméries *cis-trans* que peuvent présenter ces corps. Le citral lui-même n'est pas un corps homogène; c'est un mélange de deux isomères *cis-trans*, appelés citral *a* et *b*³⁾:



A cette isomérie vient s'ajouter peut-être encore une isomérie due à la position de la double liaison aboutissant au carbone 2, ceci pour le citral *a* comme pour le citral *b*:



On ne peut donc même pas affirmer l'homogénéité absolue des citrals *a* et *b* qu'on peut séparer. Finalement les méthyl-pseudo-ionones prennent naissance à partir du citral avec formation d'une double liaison supplémentaire qui, elle aussi, peut donner lieu à une nouvelle stéréoisomérie. On doit donc compter a priori sur l'existence de stéréo-isomères dans les méthyl-pseudo-ionones de structure homogène, préparées même à partir du citral *a* ou *b*. Nous avons renoncé à la séparation onéreuse des deux modifications du citral d'autant plus que, dans la cyclisation des pseudo-ionones et ionones, toute stéréo-isomérie due au citral disparaît.

¹⁾ p. ex. D. R. P. 129027 et 133563.

²⁾ D. R. P. 150827.

³⁾ *Tiemann*, B. 32, 117 (1899).

Nous avons tenté la synthèse des méthyl-pseudo-ionones par différentes voies, dont une seule nous a conduits au but. Nous résumerons brièvement nos expériences, même lorsqu'elles ont été négatives, à cause des observations intéressantes qu'elles nous ont permis de faire.

I. En présence de zinc¹⁾, ou mieux de magnésium²⁾, les aldéhydes R—CHO se laissent condenser avec les éthers d'acides α -halogénés; par déshydratation des éthers d'oxy-acides ainsi obtenus, on peut préparer des éthers d'acides non saturés. On pourra obtenir ainsi l'éther, puis l'acide, citrylidène-acétique R—CH=CH—COOH et l'acide α -citrylidène-propionique R—CH=C(CH₃)—COOH. Il suffirait alors de transformer le premier de ces deux acides en cétone éthylique, le second en cétone méthylique, pour obtenir les deux méthyl-pseudo-ionones cherchées.

L'acide citrylidène-acétique ainsi que son éther éthylique sont connus depuis longtemps. *Verley*³⁾ a obtenu l'acide de différentes manières par condensation du citral avec l'acide malonique; cette réaction fournit, par suite d'une décarboxylation spontanée au cours de la condensation, directement l'acide en question; il l'a obtenu encore en remplaçant l'acide malonique par son éther acide, et en saponifiant l'éther citrylidène-acétique formé d'abord; il l'a obtenu également en condensant le citral avec le malonate d'éthyle et en saponifiant le produit de cette condensation en milieu acide. *Tétray*⁴⁾ a obtenu l'éther éthylique par condensation du citral avec l'éther iodoacétique au moyen du zinc.

Nous avons pu condenser facilement, avec des rendements supérieurs à ceux des auteurs cités, le citral avec l'éther chloro-acétique, ceci au moyen de magnésium, amalgamé de préférence selon *Sommelet*⁵⁾. On obtient ainsi l'éther d'un acide dihydro-oxy-citrylidène-acétique (I). Ce produit intermédiaire n'a pas été examiné de plus près; nous avons constaté cependant qu'il se laisse acétyler. Par simple distillation dans le vide, cet éther perd une molécule d'eau et se transforme en éther citrylidène-acétique (II) dont la saponification conduit à l'acide cherché. On peut obtenir ce dernier aussi directement par saponification de l'oxy-éther I, cette saponification s'accompagnant de la déshydratation.

Lorsqu'on saponifie l'éther citrylidène-acétique brut, obtenu par une première distillation du produit de condensation, on constate la formation d'une petite quantité d'un corps neutre, de la

¹⁾ *S. Reformatsky*, B. 20, 1210 (1887); 28, 2842 (1895).

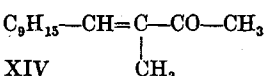
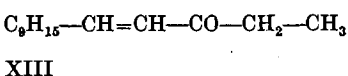
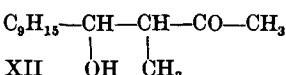
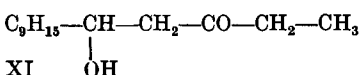
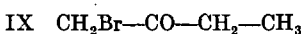
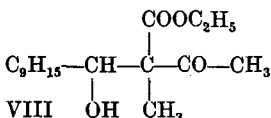
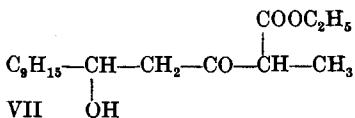
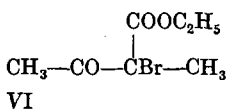
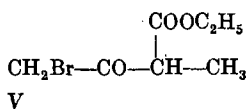
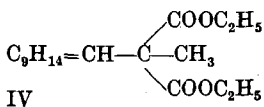
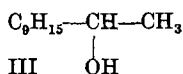
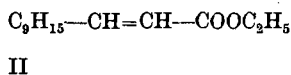
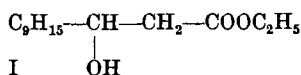
²⁾ *Zelinsky, Gutt*, B. 35, 2140 (1902).

³⁾ Bull. [3] 21, 414 (1899).

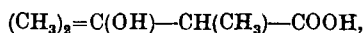
⁴⁾ Bull. [3] 27, 601 (1902).

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 9, 533 (1906).

composition $C_{11}H_{20}O$. Ce même corps se forme beaucoup plus abondamment (jusqu'à 25% de la théorie) lorsqu'on saponifie, toujours par la potasse alcoolique, l'oxy-éther I, $C_{11}H_{18}(OH)-COOH$. Dès lors, nous avons conclu qu'il devait s'agir de méthyl-géranol III,

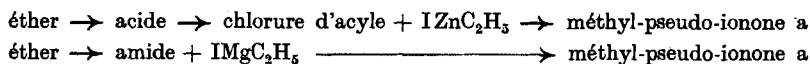


formé par décarboxylation de l'oxy-acide; l'éther citrylidène-acétique brut renferme encore une petite quantité d'oxy-éther qui a échappé à la déshydratation. Le corps $C_{11}H_{20}O$ a le même point d'ébullition et la même odeur que du méthyl-géranol préparé à partir de citral par l'action de l'iodure de méthyl-magnésium. La facilité avec laquelle se produit la décarboxylation d'un β -oxy-acide tel que l'acide dihydro-oxy-citrylidène-acétique, est intéressante à noter, sans que cette observation soit absolument nouvelle. Comme exemples de décompositions analogues, on peut citer celle de l'acide α, β -diméthyl- β -oxy-butérique



en anhydride carbonique et diméthyl-éthyl-carbinol, qui se fait, en partie du moins, lorsqu'on le distille avec de l'acide sulfurique dilué¹⁾.

Nous avons tenté de transformer l'éther citrylidène-acétique en cétone par les procédés suivants:



¹⁾ *Beilstein*, IV^{me} éd. III, 392.

Dans le premier cas, la transformation de l'acide en chlorure par le chlorure de thionyle en présence de diméthyl-aniline nous a donné un produit déjà très fortement résinifié; par action d'iodure d'éthyl-zinc, nous n'avons pu obtenir que des traces de cétones, qui ne donnaient pas de dérivés cristallisés avec la semicarbazide. Dans le second cas, nous avons été arrêtés dès le début par le fait que l'ammoniac aqueux aussi bien qu'alcoolique, même après une agitation prolongée pendant quinze jours avec les éthers méthylique ou éthylique de l'acide citrylidène-acétique, ne fournit pas de quantités appréciables d'amide.

Comme la synthèse de la méthyl-pseudo-ionone ne s'est pas montrée réalisable par cette voie, nous n'avons pas poursuivi la synthèse de l'acide citrylidène-propionique que nous comptions préparer par synthèse malonique. Nous avons constaté cependant que le citral se condense avec l'éther bromo-méthyl-malonique; le produit de condensation distille dans le vide avec formation d'eau. Nous attribuons au produit distillé la formule IV, avec laquelle les résultats de l'analyse sont en accord.

II. Nous avons essayé de condenser le citral avec les éthers γ -bromo-méthyl-acétyl-acétique V et α -bromo-méthyl-acétyl-acétique VI, pour obtenir les éthers acétyl-acétiques substitués VII (de V) et VIII (de VI); ces derniers devraient donner les cétones cherchées par scission cétonique et déshydratation (XIII de VII et XIV de VI). La condensation des dérivés bromés avec le citral s'accompagne d'une résinification très considérable; la distillation fournit une toute petite quantité de produit à odeur de pseudo-ionone; cette fraction ne donne pas de semicarbazone solide, mais traitée par de l'acide acétique dilué, elle dégage après plusieurs semaines de contact une délicieuse odeur de violettes. Il est probable que la déshydratation et la scission cétonique du produit de condensation se sont déjà fait au cours de la distillation, mais les quantités de produit obtenu sont si faibles, que là encore, nous avons renoncé à suivre cette voie.

III. Nous avons été plus heureux en nous adressant aux dérivés halogénés de la méthyl-éthyl-cétone. La réaction de condensation entre le citral et des cétones halogénées est déjà décrite dans le brevet allemand 201058. D'après les indications de ce brevet, la condensation de la chloroacétone avec le citral en présence de magnésium conduit à un produit distillant sous 20 mm. à 160—180° et se laissant intervertir par les acides: ce produit doit être de la pseudo-ionone.

Nos observations faites avec les dérivés halogénés de la méthyl-éthyl-cétone aussi bien qu'avec la chloroacétone montrent que les indications de ce brevet sont trop sommaires. On obtient d'abord des oxy-cétones; par perte d'eau, ces oxy-cétones se transforment

ensuite en cétones non saturées. La bromo-méthyl-éthyl-cétone IX fournit une oxy-cétone XI qui donne la méthyl-pseudo-ionone a, XIII; la méthyl- α -bromo-éthyl-cétone X fournit les cétones correspondantes XII et XIV (méthyl-pseudo-ionone b). La formation intermédiaire d'oxy-cétones est mise en évidence par le fait que les produits premiers de ces condensations se laissent acétyler ou benzoyler. La transformation des oxy-cétones en pseudo-ionones par déshydratation se fait mal sous la seule action de la chaleur; la déshydratation irrégulière au cours de la distillation des oxy-cétones provoque parfois de véritables petites explosions, et il se forme toujours beaucoup de résines dans ces conditions. Il est préférable de provoquer la déshydratation par l'éthylate de sodium, comme cela se fait par exemple dans la condensation du citral avec l'acétone¹).

Des deux méthyl-pseudo-ionones de structure définie, le dérivé à chaîne moins ramifiée, XIII, que nous désignons par la lettre a, présente un point d'ébullition un peu plus élevé (157—162° sous 12½ mm.) que le dérivé b, XIV, à chaîne plus ramifiée (149—154° sous 13½ mm.), comme cela était à prévoir. Notre terminologie est ainsi en accord avec celle qui a été proposée pour les isomères, de structure non définie, retirés de la «méthyl-pseudo-ionone» ou des «méthyl-ionones α et β » par transformation partielle en dérivés bisulfiteux, selon un brevet cité plus haut²). Dans ce brevet, les isomères à point d'ébullition plus élevés sont désignés par a, les autres par b. Les points d'ébullition de nos produits ne sont pas très constants. Cela s'explique aisément. Comme nous l'avons exposé plus haut, le citral, et *a fortiori* les méthyl-pseudo-ionones, même de structure homogène, sont des mélanges de stéréo-isomères. D'autre part, comme *Tiemann*³) l'a déjà fait observer, il suffit de très petites quantités de produits de résinification et de polymérisation pour rendre moins nets les points d'ébullition de corps de cette série. L'analyse centésimale nous a montré du reste que des fractions à point d'ébullition encore très inconstant (p. ex. 142—156° sous 13½ mm.) présentaient déjà la composition voulue.

Grâce à ce manque d'homogénéité stéréochimique des méthyl-pseudo-ionones a et b, il n'a pas été facile de trouver des dérivés cristallisés permettant de caractériser les deux cétones par leurs points de fusion. Nous avons obtenu des dérivés satisfaisant à ce point de vue dans les picrates des produits de condensation avec l'amino-guanidine. Le picrate d'amino-guanidyl-méthyl-pseudo-ionone a fond à 151°; le dérivé correspondant de la méthyl-pseudo-ionone b fond à 168°.

Par inversion des méthyl-pseudo-ionones avec les moyens habituels on obtient des méthyl-ionones de structure définie. Nous

¹) *Tiemann*, B. 31, 874 (1898).

²) D. R. P. 150827.

³) B. 31, 871 (1898).

n'avons pas étudié ces méthyl-ionones de plus près. Il nous a semblé cependant que la méthyl-ionone résultant de l'inversion du dérivé a avait un parfum plus fin que le dérivé b.

PARTIE EXPERIMENTALE.

I. Condensations avec des éthers halogénés.

a) Ether cytrilidène-acétique.

Le citral commercial a été purifié par un fractionnement dans le vide. Pour toutes les opérations, on a eu soin d'employer un produit fraîchement distillé. Si on néglige cette précaution, il se forme beaucoup plus de résines qu'avec du citral pur.

30 gr. de citral, 49 gr. d'éther chloroacétique et quelques décigrammes de chlorure mercurique sont introduits dans un ballon à réfrigérant ascendant. On ajoute encore un volume d'éther et 3—4 volumes de toluène. Cette forte dilution par le toluène est indispensable; elle modère la réaction, elle diminue de beaucoup la résinification et améliore ainsi les rendements. Il va de soi que tous les produits doivent être rigoureusement secs. On introduit ensuite environ 1 gr. de tournure de magnésium et chauffe au bain-marie jusqu'au début de la réaction. La réaction s'amorce plus facilement si on commence par du magnésium légèrement amalgamé, ou mieux encore, par du magnésium qui a déjà servi dans une opération précédente. Si la réaction s'emballe, il faut la modérer en refroidissant le ballon. Dès que l'ébullition vive diminue, on ajoute une nouvelle portion de magnésium (au total 5 gr.). Lorsque la réaction s'est calmée, on chauffe au bain-marie encore pendant 2 heures. La solution refroidie est versée dans l'acide acétique dilué, glacé, en excès. La couche organique est lavée à l'eau, séchée et débarrassée des dissolvants dans le vide. Il reste un résidu huileux, jaunâtre: l'éther dihydro-oxy-citrylidène-acétique I.

Traité par l'anhydride acétique, il est transformé en un dérivé acétylé qui distille presque sans décomposition à 158—164° sous 12 mm., sous forme d'une huile à odeur de tilleul. Ce produit n'a pas été examiné de plus près. La légère décomposition observée au cours de la distillation est due probablement à la présence d'un peu d'oxy-éther non acétylé.

Par distillation de l'oxy-éther dans le vide, même sous 1 mm. de pression, on obtient l'éther citrylidène-acétique II, avec déshydratation simultanée. Lors de cette première distillation, l'éther passe sous 9½ mm. à 140—160°. Par des rectifications répétées, on l'obtient sous forme d'un liquide jaunâtre, passant à 150—153° sous 8½ mm., avec un rendement d'environ 50%.

0,1525 gr. subst.	ont donné	0,4237 gr. CO ₂	et	0,1355 gr. H ₂ O
	Calculé pour C ₁₄ H ₂₂ O ₂	C 75,68	H 9,91%	
	Trouvé	„ 76,02	„ 9,98%	

Dans les produits de tête de la première distillation, on trouve un peu d'éther acétyl-acétique, identifié par transformation en méthyl-phényl-pyrazolone (p. de f. 126°). L'éther acétyl-acétique se forme par autocondensation de l'éther chloroacétique par le magnésium, comme nous l'avons constaté dans une expérience *ad hoc*.

b) *Acide citrylidène-acétique.*

Pour préparer cet acide, on peut saponifier son éther brut, tel qu'il passe à la première distillation dans un intervalle de températures assez grand. On chauffe la fraction 144—160° (9½ mm.) avec de la potasse alcoolique pendant 2 heures au bain-marie. On verse dans de l'eau, distille l'alcool et extrait la solution alcaline à l'éther. La couche aqueuse est ensuite acidulée à froid avec de l'acide chlorhydrique dilué; l'acide citrylidène-acétique est repris à l'éther, lavé, séché et distillé. Il passe sous 10 mm. à 174—176° (rendement 47%).

0,1774 gr. subst. ont donné	0,4815 gr. CO ₂	et	0,1463 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₂ H ₁₈ O ₃	C 74,23	H	9,28%
Trouvé	„ 74,02	„	9,23%

L'extrait étheré obtenu de la liqueur alcaline laisse un résidu huileux, d'odeur agréable, distillant sous 8 mm. à 110—144°. Si on saponifie l'oxy-éther I directement, sans le distiller d'abord, on obtient, à côté de 37% d'acide citrylidène-acétique, jusqu'à 25% de ce corps résultant de la décarboxylation de l'oxy-acide: c'est du méthyl-géranol, présentant l'odeur et le point d'ébullition du méthyl-géranol obtenu par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le citral.

0,1684 gr. subst. ont donné	0,4850 gr. CO ₂	et	0,1769 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₁ H ₂₀ O	C 78,57	H	11,91%
Trouvé	„ 78,55	„	11,76%

c) *Essais de transformation de l'acide citrylidène-acétique en méthylpseudo-ionone.*

Chlorure de citrylidène-acétyle. On dissout des quantités équimoléculaires de l'acide et de diméthylaniline dans un peu d'éther. La solution refroidie est additionnée goutte à goutte d'une molécule de chlorure de thionyle. Il se forme une masse fondée, consistant essentiellement en chlorhydrate de diméthylaniline qui se sépare de la solution étherée. Cette dernière, jaune et limpide, est décantée, débarrassée d'éther et des dernières traces de chlorure de thionyle dans le vide, à 50°. Le chlorure brut ne se laisse pas distiller.

Le résidu est repris dans un peu de toluène, refroidi dans de la glace et additionné goutte à goutte d'une molécule d'iodure d'éthyl-zinc dilué dans du toluène. La solution est versé ensuite dans de l'eau et la fraction cétonique est isolée comme d'habitude. Il se forme beaucoup de résines. La fraction neutre distillable ne représente qu'une très faible proportion de l'acide mis en œuvre; elle ne donne pas de semicarbazone solide, mais traité par de l'acide acétique, elle dégage, après quelques semaines, une odeur prononcée de violettes.

d) *Condensation du citral avec l'éther bromo-méthyl-malonique.*

15 gr. de citral, 50 gr. d'éther bromo-méthyl-malonique, 5 gr. de magnésium, avec un peu de métal déjà employé, et quelques décigrammes de chlorure mercurique sont chauffés avec de l'éther au bain-marie jusqu'au départ de la réaction. La réaction s'amorce beaucoup plus difficilement qu'avec l'éther chloroacétique. Le produit obtenu est passablement résinifié. On le traite de la manière

habituelle. Par distillation dans le vide de la partie neutre, on obtient, avec dégagement de vapeurs d'eau, une huile foncée, d'odeur agréable, distillant à 184—197° sous 10 mm. (rendement seulement 10%). L'analyse de ce produit concorde avec la formule IV.

0,1584 gr. subst. ont donné 0,4055 gr. CO₂ et 0,1265 gr. H₂O

Calculé pour C₁₈H₂₈O₄ C 70,13 H 9,09%

Trouvé „ 69,82 „ 8,94%

II. Condensation du citral avec les bromo-méthyl-éthyl-cétones.

Lorsqu'on traite la méthyl-éthyl-cétone dissoute dans son poids d'eau avec du chlore ou du brome, en présence de carbonate de calcium, on obtient un mélange des deux cétones mono-halogénées possédant l'halogène au carbone voisin de la fonction carbonyle¹⁾. Par fractionnement, on peut séparer les deux isomères. Ces cétones, lacrymogènes comme on sait, sont très désagréables à manier. Nous avons préféré les dérivés bromés aux dérivés chlorés. Les premiers sont un peu moins volatils que les seconds; en outre, les dérivés bromés présentent entre eux une plus grande différence des températures d'ébullition que les dérivés chlorés; malgré leur instabilité plus grande, les cétones bromées sont plus facilement séparées l'une de l'autre par fractionnement. Voici les points d'ébullition de nos cétones bromées:

CH₃—CO—CHBr—CH₃ distillant à 35—38° sous 12 mm.

CH₂Br—CO—CH₂—CH₃ distillant à 85—95° sous 12 mm. (avec faible décomposition)

Le mode opératoire est le même pour les deux cétones. Rapporté au citral mis en œuvre, les rendements les meilleurs en méthyl-pseudo-ionones ont été obtenus avec 1³/₄ molécules de cétone par molécule de citral.

20 gr. de citral, 35 gr. de cétone bromée, dilués par 1 volume d'éther et 4 volumes de toluène, sont additionnés de quelques décigrammes de chlorure mercurique, de 1 gr. de magnésium et d'un peu de magnésium déjà employé. On chauffe au bain-marie jusqu'au début de la réaction, en la modérant ensuite, s'il le faut, par refroidissement du ballon, puis on introduit le reste du magnésium (5 gr. en tout) par petites portions. A la fin, on chauffe encore 2 heures au bain-marie.

La solution refroidie est versée dans de l'acide acétique dilué et glace. Il faut éviter d'entraîner du magnésium non attaqué.

Dihydro-oxy-méthyl-pseudo-ionones (XI et XII).

La solution éthero-toluénique obtenue ainsi contient les oxy-cétones XI (ou XII). Ces oxy-cétones ne sont pas très stables; elles ne se laissent notamment pas distiller sans une décomposition profonde accompagnant l'élimination d'eau. Mais on peut mettre leur présence en évidence, non seulement par cette élimination d'eau, mais aussi par acylation de la fonction alcool. Il suffit d'éliminer l'éther et le toluène dans le vide et de

¹⁾ A. Kling, C.r. 140, 312 (1905); L. van Reymenant, C. 1901, I, 95.

benzoyler p. ex. le résidu par le chlorure de benzoyle en présence de soude caustique très diluée, pour obtenir une huile épaisse, non distillable, qui se solidifie entre 0° et - 10°. L'analyse élémentaire du produit brut ne donne naturellement que des chiffres peu exacts, mais montre néanmoins la présence du radical benzoyle; on en peut constater la présence aussi par saponification du dérivé benzoylé, opération qui conduit à la formation abondante d'acide benzoïque.

0,1225 gr. subst. ont donné	0,3495 gr. CO ₂	et	0,1040 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₁ H ₂₆ O ₃	C 77,25	H	8,03%
Trouvé	„ 77,75	„	9,48%

Méthyl-pseudo-ionones a et b (XIII et XIV).

Pour la déshydratation des oxy-cétones, on sèche au sulfate de sodium la solution éthero-toluénique obtenue après décomposition par de l'acide acétique dilué. On la traite ensuite à froid, pendant 3 heures, par une solution de 3 gr. de sodium dans de l'alcool absolu. Cette étape est la plus délicate. Nous n'avons pas pu en préciser les conditions les meilleures, mais en tout cas, elle doit se faire sans élévation de température. On verse ensuite de nouveau sur de l'acide acétique dilué et glacé, lave la couche organique à l'eau et élimine les dissolvants dans le vide. Le résidu est traité par un faible courant de vapeur d'eau. On élimine de la sorte le citral non transformé ainsi que des produits accessoires facilement volatils. Le résidu est agité avec une solution concentrée de chlorure de calcium, ce qui le débarrasse de petites quantités d'oxy-cétone; il est ensuite séché et finalement distillé dans le vide. Par une distillation répétée, on obtient des fractions de point d'ébullition relativement constant; nous avons exposé plus haut les raisons qui expliquent l'inconstance des températures d'ébullition observées. Les rendements sont assez variables, selon les conditions exactes de travail, dont nous n'avons pas fait d'étude systématique. Le meilleur rendement que nous ayons observé a été de 29% (7,9 gr. de méthyl-pseudo-ionone de 20 gr. de citral); souvent les rendements s'abaissent jusqu'à 10% de la théorie.

Méthyl-pseudo-ionone a:	p. d'éb.	159—162°	sous 12½ mm.
	d _{15°}	0,9346	
	n _D 18,5°	1,4917	

Méthyl-pseudo-ionone b:	p. d'éb.	149—154°	sous 13½ mm.
	d _{15°}	0,9116	
	n _D 18,5°	1,5051	

0,1569 gr. de subst. a ont donné	0,4689 gr. CO ₂	et	0,1503 gr. H ₂ O
0,1621 gr. de subst. b ont donné	0,4846 gr. CO ₂	et	0,1543 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₄ H ₂₂ O	C 81,55	H	10,68%
Trouvé pour a	„ 81,50	„	10,72%
Trouvé pour b	„ 81,53	„	10,65%

Nos produits n'ont été obtenus qu'en quantités relativement petites, et ils n'ont pas pu être purifiés suffisamment pour que les

données concernant la densité et l'indice de réfraction puissent être considérées comme certaines. L'écart très marqué entre les densités des deux méthyl-pseudo-ionones est tout à fait sujet à caution.

Dérivés cristallisés des méthyl-pseudo-ionones a et b.

Les *p*-bromo-phénylhydrazones des deux cétones fondent à 156—158°, comme le produit obtenu à partir de méthyl-pseudo-ionone ordinaire (résultant de la condensation du citral avec la méthyl-éthyl-cétone en présence d'éthylate de sodium) et comme le dérivé de la méthyl-ionone obtenue par inversion de la méthyl-pseudo-ionone ordinaire. Comme les bromo-phényl-hydrazones des deux pseudo-ionones ne se forment qu'après un séjour prolongé en milieu acétique, il s'agit probablement déjà là de dérivés des ionones, formées à partir des pseudo-ionones par inversion en présence de l'acide acétique dilué.

Les *semicarbazones* ne cristallisent pas bien, de même les *thio-semicarbazones*.

Les *picrates* des dérivés *amino-guanidiniques* par contre cristallisent bien et ont des points de fusion caractéristiques. Le dérivé de la méthyl-pseudo-ionone *a* fond à 151°, celui de la méthyl-pseudo-ionone *b* à 168°, le mélange des deux, comme le produit obtenu avec la méthyl-pseudo-ionone ordinaire, déjà aux environs de 132°. Les points de fusions ne sont toutefois pas absolument nets; les différents picrates commencent à se ramollir environ 8° en-dessous de leur point de fusion.

Genève, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

Recherches sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. II

par E. Briner, A. Demolis et H. Paillard.

(I. I. 32.)

Faisant suite aux premières recherches sur ce sujet¹⁾, nous exposons sommairement²⁾, dans cette note, les nouveaux résultats que nous avons obtenus. Ceux-ci, à la suite d'une étude critique des causes d'erreur, nous ont amenés à faire sur un point — l'existence d'un

¹⁾ C. r. Soc. Phys. et Hist. Natur. Genève, 27 avril 1931; *Helv.* **14**, 794 (1931), et E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, *ibid.*, **14**, 804 (1931). Nous rappelons ici que des résultats du même ordre ont été obtenus dans l'ozonation des aldéhydes par F. G. Fischer, H. Düll et J. L. Volz, *A.* **286**, 80 (1931).

²⁾ Des détails plus complets seront donnés dans la thèse de A. Demolis, Genève, 1932, et dans une autre publication d'ensemble.

données concernant la densité et l'indice de réfraction puissent être considérées comme certaines. L'écart très marqué entre les densités des deux méthyl-pseudo-ionones est tout à fait sujet à caution.

Dérivés cristallisés des méthyl-pseudo-ionones a et b.

Les *p*-bromo-phénylhydrazones des deux cétones fondent à 156—158°, comme le produit obtenu à partir de méthyl-pseudo-ionone ordinaire (résultant de la condensation du citral avec la méthyl-éthyl-cétone en présence d'éthylate de sodium) et comme le dérivé de la méthyl-ionone obtenue par inversion de la méthyl-pseudo-ionone ordinaire. Comme les bromo-phényl-hydrazones des deux pseudo-ionones ne se forment qu'après un séjour prolongé en milieu acétique, il s'agit probablement déjà là de dérivés des ionones, formées à partir des pseudo-ionones par inversion en présence de l'acide acétique dilué.

Les *semicarbazones* ne cristallisent pas bien, de même les *thio-semicarbazones*.

Les *picrates* des dérivés *amino-guanidiniques* par contre cristallisent bien et ont des points de fusion caractéristiques. Le dérivé de la méthyl-pseudo-ionone *a* fond à 151°, celui de la méthyl-pseudo-ionone *b* à 168°, le mélange des deux, comme le produit obtenu avec la méthyl-pseudo-ionone ordinaire, déjà aux environs de 132°. Les points de fusions ne sont toutefois pas absolument nets; les différents picrates commencent à se ramollir environ 8° en-dessous de leur point de fusion.

Genève, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

Recherches sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. II

par E. Briner, A. Demolis et H. Paillard.

(I. I. 32.)

Faisant suite aux premières recherches sur ce sujet¹⁾, nous exposons sommairement²⁾, dans cette note, les nouveaux résultats que nous avons obtenus. Ceux-ci, à la suite d'une étude critique des causes d'erreur, nous ont amenés à faire sur un point — l'existence d'un

¹⁾ C. r. Soc. Phys. et Hist. Natur. Genève, 27 avril 1931; *Helv.* **14**, 794 (1931), et E. Briner, S. Nicolet et H. Paillard, *ibid.*, **14**, 804 (1931). Nous rappelons ici que des résultats du même ordre ont été obtenus dans l'ozonation des aldéhydes par F. G. Fischer, H. Düll et J. L. Volz, *A.* **286**, 80 (1931).

²⁾ Des détails plus complets seront donnés dans la thèse de A. Demolis, Genève, 1932, et dans une autre publication d'ensemble.

optimum de la concentration d'ozone — une réserve à notre première communication; ils apportent en outre de nombreuses données qui permettent de préciser davantage les caractères de cette action catalysante singulière, et particulièrement intense, exercée par l'ozone dans les processus d'autoxydation. L'examen de ce rôle de catalyseur d'oxydation, que peut jouer l'ozone, mérite d'être approfondi, car il contribuera peut-être à améliorer nos connaissances sur certaines des particularités de cet important phénomène qu'est l'autoxydation.

I.

Lorsqu'on fait passer de l'oxygène ozoné dans de l'aldéhyde benzoïque en solution, on constate une consommation très faible de l'ozone par rapport au supplément d'acide benzoïque formé dû à l'ozone. Cette consommation est même négligeable, ou plus exactement de l'ordre des erreurs de détermination, lorsque la concentration de l'ozone ne dépasse pas une certaine valeur, par exemple, à la température de 0°, 2% en volume. C'est même là le trait le plus caractéristique et le plus inattendu du phénomène que *ce passage, pour ainsi dire sans absorption appréciable, d'un oxydant particulièrement énergique comme l'est l'ozone, dans un corps éminemment oxydable tel que l'aldéhyde benzoïque. En fait, l'aldéhyde s'oxyde d'une manière beaucoup plus rapide en présence de l'ozone, mais aux dépens, non pas de l'ozone mais de l'oxygène.* La consommation de l'ozone ne devient réellement mesurable avec précision ou, d'une façon plus précise, les quantités d'ozone disparu ne surpassent nettement les variations dues à diverses causes, dont il sera question plus loin, qu'au-dessus d'une certaine concentration de l'ozone, qui dépend des conditions, température, débit, etc., des essais.

Cette faible consommation d'ozone, en regard de la production abondante d'acide benzoïque qu'elle provoque, justifie l'observation faite dans notre première note, savoir qu'un rendement d'utilisation de l'ozone ou rendement d'oxydation ne pouvait être ici logiquement estimé sur la base d'une équation stœchiométrique, puisque l'intervention de l'ozone a le caractère d'une catalyse; or, ce que l'on considère surtout pour un catalyseur, c'est son action sur la vitesse de réaction. Dès l'instant où le rendement d'utilisation chimique d'un corps dépasse 100% — et le rendement d'utilisation de l'ozone dépasse très largement ce chiffre, comme on l'a vu dans nos précédents résultats et comme on le verra plus loin — il cesse d'avoir une signification stœchiométrique.

Il y avait cependant intérêt à continuer à considérer ce rendement sous les réserves imposées par les erreurs d'estimation, d'abord pour mettre en évidence la consommation très faible de l'ozone vis-

à-vis de l'acide benzoïque produit, ensuite pour préciser les conditions dans lesquelles s'accroît cette consommation, les constatations faites sur ce dernier point pouvant être utiles à l'étude du mécanisme explicatif de l'action catalytique exercée par l'ozone. Nous estimons donc nécessaire de donner ci-après quelques indications sur la détermination des quantités d'ozone consommé et sur l'exactitude de ces déterminations; ces indications se rapportent aux essais dynamiques, c'est-à-dire aux essais effectués en faisant circuler de l'ozone dans l'aldéhyde benzoïque¹).

Détermination de la quantité d'ozone consommé.

Cette valeur résulte de la différence entre la concentration d'ozone mesurée avant le ballon-laboratoire (où se fait le barbotage de l'ozone dans l'aldéhyde) et la concentration d'ozone après ce ballon. Ainsi la connaissance exacte de l'ozone consommé dépendra de la réalisation d'un courant d'ozone à concentration constante. Cette constance est affectée par les variations de débit du gaz circulant dans les effluveurs et par les irrégularités de la marche de ces appareils; cette marche est en effet influencée par les fluctuations se produisant dans le réseau, lesquelles exercent naturellement leur répercussion sur le secondaire du transformateur alimentant les effluveurs. Nous disposions d'une batterie de 8 effluveurs pouvant être couplés de différentes façons. Il a été trouvé qu'au point de vue de la constance de concentration, le régime le plus favorable était obtenu par l'emploi de deux effluveurs montés en parallèle sur le secondaire du transformateur et en série sur le courant gazeux; dans ces conditions, les changements de concentration sont réalisés en faisant varier la tension au primaire du transformateur.

Opérant ainsi, il a été reconnu que sur une heure de marche, les quantités d'ozone produites pouvaient varier dans l'intervalle de 0,06 gr. Les chiffres donnés pour la production et la consommation horaire de l'ozone doivent donc être affectés de l'erreur $\pm 0,03$ gr. Pour la concentration, au débit de 10 litres/heure, cette variation de la production pourra occasionner des variations de concentration, exprimées en % du volume, de 0,4; les chiffres relatifs à la concentration devront donc être affectés du coefficient d'erreur $\pm 0,2\%$; rapportées à la concentration, les erreurs seront donc d'autant plus faibles que la concentration sera plus élevée.

Les mesures de la concentration ont été faites, avant et quelquefois après l'essai proprement dit, sur une durée de 6 minutes; le mélange gazeux circulait dans un laveur rempli d'une solution d'iodure de potassium²), laveur monté en dérivation sur le circuit comportant le ballon-laboratoire. Des essais de contrôle sur un temps plus grand ont montré qu'il n'était pas nécessaire de dépasser 6 minutes.

Pour l'essai proprement dit, le laveur est placé après le ballon-laboratoire sur un circuit qui peut être aussi dérivé. Dans certains essais, nous avons absorbé dans l'iodure tout l'ozone sortant du ballon-laboratoire, dans d'autres, nous nous sommes bornés à diriger le gaz issu du ballon-laboratoire seulement pendant des intervalles de 2 minutes, au début, au milieu et à la fin de l'essai, dans le laveur à iodure de potassium. Toutes autres conditions égales, les valeurs trouvées par les deux méthodes ont toujours concordé dans les limites de variations indiquées plus haut.

Pour donner l'ozone réellement consommé par la transformation de l'aldéhyde, la différence entre l'ozone mesuré avant et après l'essai doit subir encore deux corrections portant sur l'ozone qui a réagi avec le dissolvant, et sur l'ozone détruit par le barbotage.

¹) D'autres indications seront données dans une note ultérieure sur les modes de détermination mis en œuvre dans les essais statiques en cours.

²) L'iode libéré, analysé selon le mode habituel, donne la quantité d'ozone.

Ces deux corrections se déterminent dans une opération faite sur le dissolvant¹⁾. On parviendra donc à évaluer ainsi la quantité d'ozone consommée à la précision indiquée plus haut de $\pm 0,03$ gr.

Dès lors, lorsqu'on trouve une quantité d'ozone consommé de l'ordre de 0,03 gr. ou moins, il est bien évident qu'il ne pourra pas être question de la prendre en considération pour un calcul exact du rendement d'utilisation de l'ozone. Ce rendement, désigné sous le nom de rendement d'oxydation, s'obtient, comme on l'a dit, en faisant le rapport du supplément d'oxygène fixé, dû à la présence de l'ozone, à l'oxygène contenu dans l'ozone consommé, ou, ce qui revient au même, en faisant le rapport du supplément d'acide benzoïque constaté (dû à la présence de l'ozone) à l'acide benzoïque correspondant à l'ozone disparu et calculé à raison de $3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ pour O_3 . Dans notre premier travail, avant de nous être rendu compte des limites de variation de la concentration, nous avons fait des calculs de ce genre, sur des concentrations de l'ordre de 0,01 à 0,03 gr. Pour les raisons données plus haut, ils ne peuvent être conservés tels quels, car des concentrations de cet ordre tombent dans les limites d'erreur et leur différence ne peut, par conséquent, être prise comme base précise pour l'évaluation de différences de rendements d'oxydation. La branche montante, partant de la concentration nulle d'ozone, des courbes (rendement d'oxydation en fonction de la concentration d'ozone) données dans nos premiers mémoires, doit donc être réservée, de même que le maximum, marquant une concentration optimum de l'ozone. En raison de la période d'induction, dont il sera question plus loin, l'existence d'un optimum de concentration de O_3 n'est d'ailleurs pas exclue. En revanche, aux concentrations plus élevées, qui peuvent être appréciées avec davantage d'exactitude et pour lesquelles la consommation de l'ozone dépasse largement les limites d'erreur, les chiffres peuvent être maintenus. Ils montrent — les chiffres seront rappelés plus loin — que la consommation d'ozone, négligeable ou de l'ordre des erreurs de variation aux basses concentrations d'ozone, augmente beaucoup avec l'accroissement de cette concentration, ce qui occasionne une diminution marquée du rendement d'oxydation; la branche descendante des courbes doit donc être conservée.

Lorsque la consommation de l'ozone est si faible qu'elle est comprise dans les limites d'erreur, selon les observations présentées plus haut, une valeur du rendement ne peut être donnée; en effet un rendement infini serait inclus dans l'intervalle de variations. Dans ce cas, il est cependant permis d'exprimer un rendement minimum en considérant comme quantité d'ozone consommé la valeur supérieure de la limite d'erreur sur cette quantité. Pour les quantités d'ozone dépassant les limites de variation, il est donc intéressant d'indiquer, à côté du chiffre calculé pour le rendement d'oxydation, les limites, supérieure et inférieure, de ce rendement.

Nous considérons ainsi ces rendements comme une simple indication de l'efficacité de l'action de l'ozone, sans les relier aux quantités des corps produits par la réaction autrement que par l'adoption du rendement 100% pour un supplément d'oxygène fixé, dû à la présence de l'ozone, égal à la quantité d'oxygène contenu dans l'ozone consommé.

C'est avec cette signification que ces rendements d'oxydation désignés par le symbole R. O. figureront dans les tableaux qui suivront.

II.

RÉSULTATS.

Dans les tableaux suivants, les symboles ont le sens suivant:

O_3 cons. (ozone consommé) désigne l'ozone consommé par la transformation, défalcation faite de l'ozone consommé par le dissolvant et par le barbotage.

¹⁾ Dans celle-ci, il n'y a lieu de tenir compte de l'ozone dissous que si la concentration de O_3 est élevée.

Sup. acide (supplément d'acide) désigne l'acide supplémentaire (donc défalqué de l'acidité due à l'autoxydation et au dissolvant) compté en acide benzoïque formé par suite de la présence de l'ozone.

R. O. représente le rendement d'oxydation avec la signification et les réserves précises plus haut. R. O. sera donné, soit avec sa valeur minimum¹⁾, soit avec les limites (indiquées en-dessous) imposées par l'imprécision de la concentration en ozone.

Influence de la concentration de l'ozone sur la vitesse de formation de l'acide benzoïque.

Considérant l'ozone comme un catalyseur, pour les raisons indiquées plus haut, nous extrayons de nos mesures un certain nombre de chiffres caractérisant l'effet produit par les variations de la concentration d'ozone.

Tableau I²⁾.

4 gr. d'aldéhyde benzoïque; 20 cm³ d'hexane; durée 1 heure; débit d'oxygène ozoné 10 litres/heure; température. 0°.

Conc. de O ₃ % .	0,9	1,6	2	3,6	8
O ₃ consommé gr.	0,08	0,01	0,08	0,18	0,7
Sup. d'acide . .	2,26	2,86	3,73	3,68	3,45
R. O. %	370	> 700	610	270	60
	280—1860		400—1000	200—370	60—70

L'accroissement de la production d'acide est très marquée aux faibles concentrations, mais avec la concentration croissante, elle tend vers un palier et même à diminuer légèrement. Aux faibles concentrations, la consommation d'ozone est très petite; à la concentration 1,6%, elle est même de l'ordre des erreurs d'expérience, d'où des rendements d'oxydation très élevés.

Tableau II.

Solution de 4 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de pentachloroéthane; durée 1 heure; débit d'oxygène ozoné 10 litres/heure; température 20°.

Conc. de O ₃ % . .	1,6	2,6	4,8
O ₃ consommé en gr.	0,03	0,12	0,34
Sup. d'acide en gr.	2,06	2,73	3,03
R. O. %	> 400	360	100
		260 à 400	90—120

¹⁾ En fait, ces valeurs représentent toujours des minima si dans les calculs on a compté l'acidité en acide benzoïque, or il se forme toujours de l'acide perbenzoïque, dont la production à partir de l'aldéhyde consomme deux oxygènes au lieu d'un oxygène pour l'acide benzoïque.

²⁾ Les chiffres de ce tableau sont empruntés à notre première série de recherches, qui a fait l'objet de la note précédente.

Même constatation que pour le tableau I quant à l'influence de la concentration d'ozone sur la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde et sur la diminution du rendement d'oxydation.

Influence de la concentration en oxygène.

Pour bien établir les rôles respectifs de l'ozone et de l'oxygène, après avoir opéré sur des concentrations variables en ozone, la concentration en oxygène restant constante — dans l'oxygène ozoné, O_2 est toujours en tel excès sur O_3 que sa concentration peut être considérée comme constante — il y avait lieu d'étudier l'action exercée par des mélanges à concentrations d'ozone constante et à concentrations d'oxygène variées. Ces variations de la concentration d'oxygène ont été réalisées en diluant dans l'air ou dans l'azote de l'oxygène ozoné, quelquefois aussi en diluant dans l'azote un mélange d'air ozoné. Dans ce dernier cas, il se produit aussi un peu d'oxyde d'azote¹⁾. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.

Tableau III.

Solution de 4 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ d'hexane; durée 1 heure; débit du gaz ozoné 10 litres/heure; température 0°.

O ₂ % (dans le mél. N ₂ -O ₂). . . .	100	75	50	50	20	10
Conc. de O ₃ . . .	1,6	1,6	1,6	1,5	1,6	1,4
O ₃ cons. en gr. . .	0,01	0,03	0,05	0,05	0,18	0,24
Sup. acide	2,86	2,37	2,25	2,0	1,49	0,9
R. O.	> 1240	> 1040	590	520	110	50
			370—1500	330—1340	90—130	40—60

On voit que l'ozone est d'autant plus consommé que l'oxygène est moins concentré. Avec l'oxygène pur ozoné, la consommation d'ozone est négligeable — du moins aux faibles concentrations d'ozone comme si l'ozone était protégé par l'oxygène en excès — et le supplément d'acide est le plus élevé (valeurs de R. O. très fortes), aux faibles concentrations d'oxygène (environ 10%) la plus grande partie (plus de 80%) de l'ozone ayant circulé dans la solution d'aldéhyde a été consommé par la réaction; malgré cela l'acide produit en supplément est en quantité la plus faible. C'est la preuve que l'ozone, en présence d'un excès d'oxygène, se comporte comme un catalyseur en provoquant la mobilisation de molécules d'oxygènes qui, autrement, seraient restées inactives.

¹⁾ L'oxygène pur provenant de l'air contient toujours un peu d'azote, environ 1% et même plus, mais dans ce cas, les proportions d'oxyde d'azote formé sont très faibles.

En comparant les résultats obtenus en l'absence d'oxydes d'azote (ces oxydes ont été retenus par de l'acide sulfurique) ou en présence d'oxydes d'azote, nous n'avons pas constaté de différence, ce qui prouve que les oxydes d'azote, tout au moins à de faibles teneurs, n'exercent pas d'effet dans un sens ou dans l'autre sur l'action exercée par l'ozone.

Action de la température.

Il est bien connu que les réactions d'autoxydation sont accélérées par l'élévation de la température. Il était donc intéressant d'examiner l'effet de la variation de la température sur l'action accélératrice exercée par l'ozone dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque¹⁾. Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

Tableau IV.

4 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de pentachloroéthane; durée 1 heure; concentration d'ozone 2%. Débit de l'oxygène ozoné 10 litres/heure.

Température . .	-18° ²⁾	-2° ²⁾	+20°	+40°	+60°
O ₃ consommé gr.	indosable	0,03	0,06	0,13	0,13
Sup. d'acide gr. .	0,7	1,8	1,52	2,5	2,37
R. O.	>3000	>400	340	250	240
			220—660	200—310	190—310

Nous avons noté qu'à -20° l'autoxydation est complètement négligeable; nous n'avons donc pas eu à faire de correction de ce fait.

La quantité d'ozone consommé augmente notablement avec l'élévation de température, cette augmentation ne provient que pour une faible part, ainsi que nous l'avons reconnu, de la destruction de l'ozone résultant de l'instabilité de ce corps.

L'effet de la température fait bien ressortir le rôle de catalyseur joué par l'ozone. A la température de -20°, à laquelle l'autoxydation par l'oxygène est pour ainsi dire nulle dans les conditions de nos opérations, l'ozone a provoqué par sa présence une abondante transformation d'aldéhyde benzoïque en acide par oxydation³⁾. Pareillement aux catalyseurs d'oxydation, l'ozone contribue ainsi à abaisser la température à laquelle la vitesse d'un processus d'oxydation devient appréciable.

¹⁾ Quelques données sur ce sujet ont déjà été recueillies par *F. G. Fischer, H. Düll* et *J. C. Volz*, loc. cit.

²⁾ Les valeurs indiquées dans ces deux colonnes sont empruntées à une autre série d'essais effectués avec de l'ozone à 1,7%, sur un aldéhyde renfermant moins d'acide benzoïque au départ.

³⁾ Ceci malgré la présence, dans notre aldéhyde, d'une certaine proportion d'acide benzoïque, dont l'action retardatrice sur l'autoxydation a été signalée par plusieurs auteurs, notamment *Brunner, Helv. 10, 707 (1927); Berl, Z. physikal. Ch., 148, 257 (1930).*

Influence de la nature du dissolvant.

Nous avons déjà noté dans notre précédent mémoire que, toutes choses égales, l'hexane était plus favorable à l'action de l'ozone que le tétrachlorure de carbone. Le pentachloroéthane se comporte comme le tétrachlorure de carbone, comme le montrent les chiffres ci-dessous :

Tableau V.

Concentration O ₃ %	1,6	2,6	3,6	4,8
Sup. d'acide en gr. pour le dissolvant:				
hexane	2,86	—	3,67	—
tétrachlorure de carbone	—	—	2,88	—
pentachloroéthane	1,82	2,7	—	3,03

Influence des variations de concentration de l'ozone sur la formation d'acide perbenzoïque.

On sait que, dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, il se forme toujours un peu d'acide perbenzoïque à côté de l'acide benzoïque. Il en est de même dans l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque, comme l'ont signalé MM. *Fischer, Düll et Volz*¹⁾ et comme nous l'avons relevé aussi dans notre précédente note. Pour approfondir ultérieurement le mécanisme de la réaction, il y avait lieu d'examiner l'effet produit sur la formation d'acide perbenzoïque par différents facteurs.

L'analyse de l'acide benzoïque et de l'acide perbenzoïque s'effectue en déterminant, d'une part l'acidité totale, et d'autre part l'oxygène actif de l'acide perbenzoïque, par libération d'iode dans l'iodure de potassium.

Dans les tableaux suivants, *sup. ac. benzoïque* et *sup. ac. per.* désignent respectivement les quantités de ces acides formées par l'action de l'ozone. Ci-après, les chiffres relatifs à l'influence de la concentration de l'ozone sur la formation de l'acide perbenzoïque :

Tableau VI.

4 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de pentachloroéthane; débit 10 litres d'oxygène ozoné par heure; température 20°; durée 1 heure.

Concentration O ₃ %	1,6	2,6	4,8
O ₃ consommé en gr.	0,03	0,12	0,34
Sup. acide benzoïque	1,82	2,43	2,7
Sup. acide perbenzoïque	0,28	0,33	0,38

¹⁾ loc. cit.

La présence de l'ozone contribue à augmenter la formation d'acide perbenzoïque. Les quantités produites de cet acide s'accroissent en même temps que la concentration d'ozone. Mais l'augmentation est moins marquée aux concentrations élevées¹⁾.

Action de la température sur la formation de l'acide perbenzoïque.

Tableau VII.

Solution de 4 grammes d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de pentachloroéthane; durée 15 minutes; débit 10 litres/heure; concentration d'ozone 4,8%.

Température	- 20°	0°	+ 20°	+ 40°	+ 60°
Sup. ac. perb. gr. .	0,13	0,25	0,37	0,34	0,17

Si l'acide perbenzoïque formé dans l'autoxydation augmente faiblement avec la température, l'acide perbenzoïque formé en supplément commence par augmenter d'une façon très marquée jusqu'à 20°, puis il diminue ensuite fortement²⁾.

Un essai fait à 0° à la concentration de 1,6% a donné, pour le supplément d'acide perbenzoïque, la valeur 0,2 environ. Ainsi l'acide perbenzoïque formé en supplément augmente avec la concentration d'ozone, ce qui a d'ailleurs été établi pour la température 20°.

Effet de la durée sur le phénomène.

Les processus d'autoxydation sont caractérisés par une certaine évolution qui peut dépendre d'abord des catalyseurs³⁾, retardateurs ou accélérateurs, se trouvant dans le système, ensuite des corps engendrés par la réaction elle-même. Il était donc indiqué d'examiner la solution d'aldéhyde benzoïque soumise à l'action d'un courant d'oxygène ozoné pendant des durées variées. Les chiffres enregistrés sont réunis dans le tableau suivant:

Tableaux VIII.

Solution de 4 gr. d'aldéhyde benzoïque dans 20 cm³ de pentachloroéthane; débit 10 litres/heure; température 20°; concentration d'ozone 4,8%.

Durée en minutes	6	12	36	60
O ₃ consommé . .	0,03	0,07	0,2	0,34
Sup. ac. benzoïque	0,17	0,9	2,55	2,7
Sup. ac. perbenz.	0,14	0,33	0,32	0,38
R. O.	> 130%	220	180	120
		150—390	160—210	108—130

¹⁾ On se rendra mieux compte de ces variations par le graphique qui figurera dans un mémoire plus détaillé.

²⁾ D'autre part, il a été trouvé que par abaissement de température (0° à -18°) le rapport acide perbenzoïque/acide benzoïque tendait à augmenter.

³⁾ C'est ainsi que Brunner (Helv. 10, 707 (1927)) relève (p. 713) une période d'induction dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque dissous dans le benzène et en présence de pierre ponce.

L'inspection du tableau montre que l'acide perbenzoïque commence par augmenter, mais tend vers un palier¹⁾. Il faut noter ici que cet acide perbenzoïque ne provient que pour une faible part de l'ozonation de l'acide benzoïque; en effet, en soumettant pendant une heure une solution de 3 gr. d'acide benzoïque dans 80 cm³ de pentachloroéthane à l'action d'un courant d'oxygène ozoné à 4,8% de O₃²⁾, il n'a été trouvé que 0,05 gr. d'acide perbenzoïque³⁾. Ainsi la majeure partie de l'acide perbenzoïque formé dans les essais ci-dessus provient bien de la transformation de l'aldéhyde et non pas d'une action secondaire de l'ozone sur l'acide benzoïque préalablement formé. Quant à l'acide benzoïque, qui est le corps prépondérant engendré par la réaction, il semble, d'après les chiffres et les graphiques, que sa formation comporte une période d'induction, au cours de laquelle l'ozone serait consommé pour amorcer la réaction qui prédominera par la suite. Cette période d'induction rendrait compte de l'existence d'un optimum de concentration aux faibles concentrations; mais, ainsi que nous l'avons dit, cet optimum est difficile à déterminer avec exactitude, par suite de la difficulté, que nous avons rencontrée, à réaliser des courants d'oxygène ozoné à concentration d'ozone suffisamment constante.

III.

REMARQUES GÉNÉRALES.

A la fin de notre précédent mémoire⁴⁾, nous avons déjà développé quelques considérations sur le mécanisme explicatif du rôle de catalyseur joué par l'ozone dans les phénomènes d'autoxydation. Nous avons proposé de prendre comme base de discussion la théorie des molécules actives et celle, qui la complète, des réactions en chaînes; ces théories servent aussi, comme on sait, pour l'interprétation de l'autoxydation⁵⁾.

Du point de vue général et sans entrer dans les détails du mécanisme, il faut remarquer que — comme nous l'avons déjà dit en d'autres termes — partant de l'ozone au lieu d'oxygène, on dispose, pour une oxydation, d'un supplément d'énergie susceptible d'alimenter avec une intensité accrue les processus intermédiaires

¹⁾ Les graphiques figurant dans les publications plus détaillées mettront cette allure mieux en évidence.

²⁾ Rappelons ici qu'en soumettant l'acide benzoïque à de l'ozone concentré à 12% *H. Rupe* et *H. Hirschmann* (Helv. 14, 49 (1931)) ont constaté la destruction de l'acide avec formation d'acide oxalique de glyoxal et d'acide formique.

³⁾ A noter que l'acide benzoïque en solution, soumis à l'action d'un courant d'oxygène, ne donne pas lieu à la formation d'acide perbenzoïque.

⁴⁾ *E. Briner, A. Demolis* et *H. Paillard*, loc. cit.

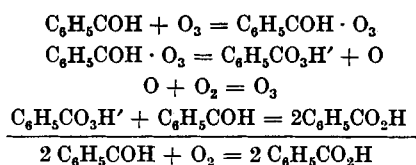
⁵⁾ On trouvera dans *J. Chim. phys.*, 28, 316, 409 et 480 (1931) une importante étude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, étude introduite par un exposé de l'état actuel de la question.

aboutissant aux termes finaux de la réaction. Il suffira donc de la consommation d'une très petite quantité d'ozone pour engendrer un nombre de chaînes de réaction plus grand qu'il ne se serait produit en partant de l'oxygène seul; autrement exprimé, le supplément d'énergie tiré du remplacement de l'oxygène par l'ozone contribuerait à intensifier la mobilisation de l'oxygène.

Quant aux étapes intermédiaires de l'autoxydation conduite en présence d'ozone, il paraît encore prématuré de se prononcer; d'ailleurs on est encore loin d'être complètement d'accord sur le mécanisme de l'autoxydation simple. Nous nous bornons à ajouter ici quelques indications à celles données sur ce sujet dans nos premiers mémoires.

A propos du mécanisme suggéré avec quelques réserves par MM. *Fischer, Düll et Volz*¹⁾ et que nous avons déjà discuté, nous devons noter encore ici qu'il ne peut rendre compte sans autre du phénomène. En effet, l'acide perbenzoïque, qu'il faut considérer comme étape intermédiaire dans ce mécanisme, est un corps relativement stable; même en présence d'aldéhyde en très grand excès, il ne disparaît que lentement, ainsi que nous avons eu l'occasion de le constater expérimentalement²⁾.

Si l'acide perbenzoïque joue le rôle de corps intermédiaire, il doit donc participer à la réaction, non pas sous sa forme stable, mais sous une forme activée³⁾. Le mécanisme ainsi modifié serait représenté par la chaîne de réactions ci-après:



La forme active $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}'$ de l'acide perbenzoïque serait, elle, capable de réagir instantanément avec l'aldéhyde pour donner l'acide.

Dans son étude sur l'autoxydation du sulfite de sodium et sur l'autoxydation en général⁴⁾, *Haber* fait intervenir, comme corps intermédiaires, des radicaux libres qui sont régénérés par des chaînes

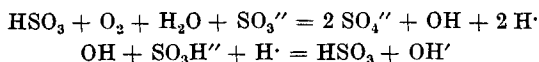
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Un mélange contenant initialement 2 gr. d'aldéhyde benzoïque, 3,7 gr. d'acide benzoïque et 0,2 gr. d'acide perbenzoïque (dans un grand excès d'aldéhyde sur l'acide perbenzoïque) accusait, après 3 jours encore 0,12 gr. d'acide perbenzoïque, soit plus de 5,5% de la quantité primitive.

³⁾ C'est l'avis exprimé par *Jorissen et van der Beek* (R. 49, 138 (1931)); cette opinion est aussi corroborée par *Bodenstein* (Sitzb. Preuss. Akad. 1931 et Z. physikal. Ch. [B], 12, 151 (1931)), à l'occasion d'une étude sur l'oxydation de l'aldéhyde acétique.

⁴⁾ Naturwissenschaften, 19, 450 (1931).

de réaction. Par exemple, pour l'autoxydation du sulfite, le radical actif serait HSO_3 , et la chaîne de réaction qui le régénère, tout en formant le sulfate serait :



Selon *Haber*, la formation de ce radical est favorisée par la présence d'un agent oxydant; il explique ainsi l'accélération de l'autoxydation réalisée en présence de l'oxygène anodique. Nous remarquons ici que cette explication trouverait un appui dans l'action accélératrice semblable exercée par l'ozone sur l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide sulfureux et des sulfites¹). L'ozone libre fonctionne en effet comme oxygène actif, au même titre que l'oxygène anodique. Pour expliquer l'action accélératrice des enzymes sur l'autoxydation des aldéhydes, *Haber* et *Willstaetter*, dans un récent travail²), font intervenir le radical libre RCO (par conséquent $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$) pour l'aldéhyde benzoïque.

Mais que les corps intermédiaires soient des molécules actives, des radicaux libres ou des atomes, il est nécessaire d'admettre à l'origine une certaine énergie à fournir, et celle-ci, selon l'idée émise précédemment, sera fournie effectivement plus rapidement et en plus grande quantité³) si l'on remplace comme oxydant l'oxygène par l'oxygène ozoné.

RÉSUMÉ.

Ces recherches ont pour but de faire ressortir le rôle de catalyseur joué par l'ozone dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque et dans l'autoxydation en général. Il est précisé que, aux faibles concentrations d'ozone, les quantités d'ozone consommé sont très petites par rapport au supplément d'acide benzoïque formé en présence d'ozone.

On a examiné successivement dans ce mémoire l'effet produit sur le phénomène en faisant varier la concentration d'ozone (à concentration d'oxygène constante), la concentration d'oxygène (à

¹) Dans la note précédente déjà citée (*Briner, Nicolet et Paillard*) nous avons montré que l'ozone accélérât notablement l'autoxydation de l'acide sulfureux; des recherches, qui feront l'objet d'une note ultérieure, ont mis en évidence l'action accélératrice de l'ozone sur l'autoxydation des sulfites de sodium et d'ammonium.

²) B. 64, 2844 (1931).

³) Mais ce supplément d'énergie aura d'autant plus de chances de se perdre que la concentration de l'oxygène sera plus faible. En effet les molécules O_2 deviendront moins nombreuses qui bénéficieront du transfert de l'énergie d'activation (chaînes de réaction par transfert d'énergie) ou qui régénéreront l'ozone en réagissant avec les atomes O libérés (chaînes de réaction par formation intermédiaire d'atomes ou de radicaux). On s'expliquerait ainsi le ralentissement de l'oxydation et l'accroissement de consommation de l'ozone enregistrés lorsqu'on diminue la concentration de l'oxygène (tableau III).

concentration d'ozone constante), la température, la nature du dissolvant de l'aldéhyde benzoïque et la durée.

L'origine de l'action catalytique de l'ozone dans l'autoxydation est recherchée dans le supplément d'énergie à disposition lorsqu'on remplace, pour l'oxydation, l'oxygène par l'ozone.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève. Décembre 1931.

Hochpolymere Verbindungen

59. Mitteilung¹⁾.

Viskositätsgesetze bei hochpolymeren Verbindungen

von H. Staudinger.

(1. I. 1932.)

I. Viskositätsgesetze.

Viskositätsmessungen spielen bei der Konstitutionsaufklärung der Hochmolekularen eine besondere Rolle, da man dadurch Bau und Grösse ihrer Kolloidteilchen bestimmen kann.

Bei den verschiedenen polymer-homologen Kohlenwasserstoffen ergeben sich folgende einfache und wichtige Beziehungen zwischen ihrer Kettenlänge und der spezifischen Viskosität ihrer Lösungen: Gleichkonzentrierte Lösungen von Kohlenwasserstoffen, die aus Fadenmolekeln aufgebaut sind, enthalten Molekeln gleicher Kettenlänge, falls die spez. Viskosität die gleiche ist. Der spezielle Bau dieser Fadenmolekeln kommt also nicht für die Viskosität in Betracht, sondern lediglich die Länge derselben.

Zu diesen Ergebnissen kommt man folgendermassen: man berechnet von beliebigen Kohlenwasserstoffen die Viskosität einer 1,4-proz. Lösung und weiter die Kettenlänge der Verbindung. Dabei ist die

$$\text{Kettenlänge} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Kettenäquivalentgewicht}}$$

Das Kettenäquivalentgewicht ist das durchschnittliche Gewicht pro Kettenkohlenstoffatom. Bei polymeren Verbindungen

¹⁾ 58. Mitt. Helv. 14, 1370 (1931).

concentration d'ozone constante), la température, la nature du dissolvant de l'aldéhyde benzoïque et la durée.

L'origine de l'action catalytique de l'ozone dans l'autoxydation est recherchée dans le supplément d'énergie à disposition lorsqu'on remplace, pour l'oxydation, l'oxygène par l'ozone.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève. Décembre 1931.

Hochpolymere Verbindungen

59. Mitteilung¹).

Viskositätsgesetze bei hochpolymeren Verbindungen

von H. Staudinger.

(1. I. 1932.)

I. Viskositätsgesetze.

Viskositätsmessungen spielen bei der Konstitutionsaufklärung der Hochmolekularen eine besondere Rolle, da man dadurch Bau und Grösse ihrer Kolloidteilchen bestimmen kann.

Bei den verschiedenen polymer-homologen Kohlenwasserstoffen ergeben sich folgende einfache und wichtige Beziehungen zwischen ihrer Kettenlänge und der spezifischen Viskosität ihrer Lösungen: Gleichkonzentrierte Lösungen von Kohlenwasserstoffen, die aus Fadenmolekeln aufgebaut sind, enthalten Molekeln gleicher Kettenlänge, falls die spez. Viskosität die gleiche ist. Der spezielle Bau dieser Fadenmolekeln kommt also nicht für die Viskosität in Betracht, sondern lediglich die Länge derselben.

Zu diesen Ergebnissen kommt man folgendermassen: man berechnet von beliebigen Kohlenwasserstoffen die Viskosität einer 1,4-proz. Lösung und weiter die Kettenlänge der Verbindung. Dabei ist die

$$\text{Kettenlänge} = \frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Kettenäquivalentgewicht}}$$

Das Kettenäquivalentgewicht ist das durchschnittliche Gewicht pro Kettenkohlenstoffatom. Bei polymeren Verbindungen

¹) 58. Mitt. Helv. 14, 1370 (1931).

erhält man es durch Division des Gewichts der Grundmolekel durch die Zahl der Kettenkohlenstoffatome in derselben.

Berechnet man weiter die spezifische Viskosität der verschiedenen Verbindungen, die die gleiche Zahl von Kettenkohlenstoffatomen (z. B. 1000) in der Molekel besitzen, also deren Fadenmolekeln gleiche Kettenlänge haben, so ist die spezifische Viskosität gleichprozentiger Lösungen annähernd gleich. (Spalte 8, Tabelle I.)

Es ist also einerlei, ob viele dünne oder wenig dicke Molekeln gelöst sind; bei gleicher Konzentration ist die Viskosität einer Lösung die gleiche, wenn die Länge der Molekeln gleich ist.

Tabelle I.

	Mol.- gew.	Ge- fund. η_{sp}^*	% Gehalt der Lösung	berech. η_{sp} von 1,4-proz. Lösung	Ketten- äquiva- lent- gewicht	Ket- ten- länge	η_{sp} von 1,4-proz. Lösung bei Ketten- länge 1000
Paraffine ¹⁾	492	0,043	1,4%	0,043	14	35	1,23
Poly-pranc ²⁾	5500	0,41	1,75%	0,328	17,5	314	1,04
Poly-prene ³⁾	6400	0,507	1,7%	0,418	17	376	1,11
Poly-isobutylene ⁴⁾ .	1500	0,13	2,8%	0,065	28	54	1,20
Poly-styrol ⁵⁾	7600	0,353	2,6%	0,190	52	146	1,30 ⁷⁾
Poly-indene ⁶⁾	6000	0,59	5,8%	0,143	58	103	1,39 ⁷⁾

* Die Messungen wurden in Tetralin oder Benzol ausgeführt.

Die spezifische Viskosität von Kohlenwasserstoffen mit 1000 Kohlenstoffatomen in der Kette in 1,4-proz. Lösung ist also im Durchschnitt 1,2. Danach ist die spezifische Viskosität eines Kohlenwasserstoffes mit n Kettengliedern in 1,4-proz. Lösung folgendermassen zu berechnen:

$$\eta_{sp}(1,4\%) = 1,2 \times 10^{-3} \times n$$

Daraus kann man die spezifische Viskosität von kettenäquivalenten Lösungen berechnen:

$$\left[\eta_{sp}(1,4\%) \times \frac{\text{Kettenäquivalentgewicht}}{14} \right] = \left[1,2 \times 10^{-3} \times n \times \frac{\text{Kettenäquivalentgewicht}}{14} \right]$$

¹⁾ Z. physikal. Ch. [A.] **158**, 35 (1931).

²⁾ Helv. **13**, 1348 (1930).

³⁾ B. **63**, 734 (1930).

⁴⁾ Helv. **13**, 1379 (1930).

⁵⁾ B. **63**, 232 (1930).

⁶⁾ Helv. **12**, 939 (1929).

⁷⁾ Da Poly-styrole und Poly-indene kohlenstoffreicher sind als Poly-pranc, so ist dort die Viskosität in 1,4-proz. Lösung etwas grösser als bei den kohlenstoffärmeren Verbindungen.

Das Produkt aus Kettenäquivalentgewicht und n ist aber das Molekulargewicht M eines Kohlenwasserstoffes. Also ist

$$\eta_{sp}(\text{äqu})^1) = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{14} \times M = 0,85 \times 10^{-4} \times M$$

Es ergibt sich so der weitere einfache Zusammenhang: ketten-äquivalente Lösungen von polymeren Kohlenwasserstoffen, die gleiches Molekulargewicht haben, haben unabhängig von der Bauart ihrer Molekeln gleiche spezifische Viskosität. In der folgenden Arbeit²⁾ wird gezeigt, dass man auf Grund dieser Beziehungen die Viskosität der Lösungen von Kohlenwasserstoffen voraus berechnen kann und umgekehrt ergibt sich auch eine Berechnung der Kettenlänge, also des Molekulargewichts von hochpolymeren Verbindungen, wie sie in früheren Arbeiten angewandt worden ist³⁾.

II. Viskositätsgesetze und osmotische Gesetze.

Die gefundenen Gesetzmässigkeiten lassen erkennen, dass die Viskosität der Lösungen wesentlich von der Zahl der Kettenmolekeln und ihrer Länge abhängt. Viskositätsuntersuchungen an völlig einheitlichen, aus Fadenmolekeln aufgebauten Stoffen⁴⁾ können erst eine Entscheidung geben, wie weit noch andere Faktoren, z. B. konstitutive, die Viskosität der Lösungen beeinflussen. Wenn solche Einflüsse wirksam sind, können sie jedoch bei Lösungen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe in Kohlenwasserstoffen nur von untergeordneter Bedeutung sein. So haben z. B. ungesättigte Gruppen in der Molekel, die für andere physikalische Konstanten von Bedeutung sind, auf die spezifische Viskosität keinen oder nur untergeordneten Einfluss. Poly-prene und Poly-prane haben fast dieselbe K_m -Konstante⁵⁾, ebenso zeigen cis-trans-isomere Verbindungen gleicher Kettenlänge die gleiche Viskosität⁴⁾.

Die Viskositätsgesetze sind in dieser Hinsicht mit anderen Gesetzen der Lösungen zu vergleichen. Der osmotische Druck ist

¹⁾ $\eta_{sp}(\text{äqu})$ bedeutet die spezifische Viskosität einer kettenäquivalenten Lösung.

²⁾ vgl. die im gleichen Heft erscheinende 37. Mitteilung über Isopren und Kautschuk.

³⁾ H. Staudinger und W. Heuer, B. **63**, 222 (1930), Poly-styrol; H. Staudinger und H. F. Bondy, B. **63**, 734 (1930), Kautschuk; H. Staudinger, B. **63**, 921 (1930) Kautschuk; H. Staudinger und R. Nodzu, B. **63**, 721 (1930), Paraffine; Helv. **13**, 1356 (1930) Hydrokautschuk; H. Staudinger und W. Feisst, Helv. **13**, 1361 (1930), Hydrokautschuk; H. Staudinger und H. Freudenberg, B. **63**, 2331 (1930), Zellulose; H. Staudinger und O. Schweitzer, B. **63**, 3132 (1930), Zellulose; Zusammenstellungen: Z. physikal. Ch. [A] **153**, 391 (1930); Koll. Z. **51**, 71 (1930).

⁴⁾ H. Staudinger und E. Ochiai, Z. physikal. Chem. [A] **158**, 35 (1931).

⁵⁾ H. Staudinger und R. Nodzu, Helv. **13**, 1350 (1930).

z. B. eine Funktion der Zahl resp. der Grösse der Molekeln¹⁾, und ist unabhängig von der chemischen Natur derselben. Der Vergleich kann noch weiter geführt werden: die osmotischen Gesetze gelten nur in verdünnter Lösung. Nur dort wächst die Gefrierpunktserniedrigung proportional mit der Konzentration. Ebenso ist $\frac{\eta_{sp}}{c}$ nur in verdünnter Lösung konstant²⁾. Ferner gelten die osmotischen Gesetze nur dann, wenn der Dampfdruck des gelösten Stoffes viel kleiner ist, als der des Lösungsmittels. Ebenso sind die Viskositätsgesetze nur gültig, wenn der gelöste Stoff sehr viel höherviskos ist, als das Lösungsmittel.

Dabei ist die Methode der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Viskositätsmessungen gerade bei den höchstmolekularen Verbindungen besonders genau. Da die spezifische Viskosität proportional mit dem Molekulargewicht wächst, so bekommt man bei den Stoffen mit dem höchsten Molekulargewicht die grössten Effekte. Mit allen anderen Methoden erhält man dagegen bei steigendem Molekulargewicht geringere Effekte. Die osmotische und die Diffusionsmethode sind bei hochmolekularen Verbindungen schon aus diesem Grund wenig genau, während Viskositätsmessungen, wie schon *Graham*³⁾ voraussah, für die Erforschung hochmolekularer Verbindungen von grundlegender Bedeutung sind.

III. Über die Natur der kolloiden Lösungen.

Die hohe Viskosität der kolloiden Lösungen von hochmolekularen Stoffen, die früher durch die Annahme stark solvatisierter Micellen erklärt wurde, hängt tatsächlich mit dem grossen Wirkungsbereich der langen Fadenmolekeln zusammen⁴⁾.

Über den Wirkungsbereich der Fadenmolekeln wurde in einer früheren Arbeit⁵⁾ folgendes ausgeführt: „Eine stäbchenförmige Anordnung der Atome ist die stabilste Mittellage, die sich bei den Fadenmolekeln immer wieder zurückbildet, wenn Teile der Fadenmoleküle infolge der freien Drehbarkeit der einfach gebundenen Kohlenstoffatome aus ihrer Ursprungslage abgelenkt sind.“ Und weiter: „Dieser Wirkungsbereich kann rechnerisch dargestellt werden durch das

¹⁾ Die spez. Viskosität nimmt zum Unterschied vom osmotischen Druck bei steigender Temperatur nicht zu, sondern bleibt bei Kohlenwasserstoffen annähernd konstant oder nimmt etwas ab.

²⁾ Darauf habe ich häufig aufmerksam gemacht, vgl. *Z. physikal. Ch.* [A] **153**, 408 (1931); *Koll. Z.* **51**, 81 (1930). Vgl. dazu *R. Eisenschütz* und *B. Rabinowitsch*, *B.* **64**, 2522 (1931).

³⁾ *Th. Graham* bezeichnete das Viskosimeter als Kolloidoskop, vgl. *H. Schwarz*, *Koll. Z.* **12**, 42 (1913).

⁴⁾ vgl. *H. Staudinger*, *B.* **63**, 921 (1930).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *O. Schweitzer*, *B.* **63**, 3152 (1930).

Volumen eines flachen Zylinders, der die Höhe des Durchmessers des Moleküls $2r$ hat und dessen Grundfläche $\left(\frac{h}{2}\right)^2 \cdot \pi$ ist. Damit wird nicht die Anschauung verbunden, dass die Fadenmolekel um eine Mittelachse rotiert, sondern die Wirkungssphäre umfasst die Gesamtsumme der Schwingungen, welche die Fadenmolekel ausführt⁽¹⁾.

Der Wirkungsbereich einer Fadenmolekel wächst infolge dieser elastischen Schwingungen der starren Fadenmolekeln nicht proportional mit der Kettenlänge, sondern proportional mit dem Quadrat der Kettenlänge, während das Eigenvolumen proportional mit der Länge der Molekeln zunimmt. Dieses ergibt sich aus den gefundenen Zusammenhängen zwischen spezifischer Viskosität und Molekulargewicht. Lange gelöste Fadenmolekeln haben also infolge der elastischen Schwingungen, die eine solche Fadenmolekel ausführen kann, eine grosse Raumbeanspruchung. Infolge dieser grossen Raumbeanspruchung der Fadenmolekeln sind bereits niederprozentige Lösungen hochmolekularer Stoffe keine gewöhnlichen Lösungen mehr, da der Gesamtwirkungsbereich der gelösten Molekeln grösser ist, als das zur Verfügung stehende Volumen. Es resultiert daraus ein eigentümlicher Lösungszustand, der Zustand der Gellösung, in dem die langen Fadenmolekeln zwar gelöst sind, aber sich gegenseitig behindern infolge ihres grossen Wirkungsbereiches. Solche Lösungen sind hochviskos, und werden als Gellösungen bezeichnet, zum Unterschied von den Sollösungen, in denen die Molekeln frei beweglich sind.

Folgende Tabelle II zeigt das Anwachsen des Eigenvolumens und des Wirkungsbereiches von Fadenmolekeln bei gleichbleibendem Durchmesser mit zunehmender Kettenlänge.

Tabelle II.

Länge = l	Fadenmolekeln vom Durchmesser $d = 5 \text{ \AA}$			
	Eigenvolumen einer Molekel = $\left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi \times l \text{ in } \text{Å}^3$	Wirkungsbereich einer Molekel = $\left(\frac{l}{2}\right)^2 \pi \times d \text{ in } \text{Å}^3$	Zahl der Molekeln in 1 cm^3	
			ber. Eigenvolumen	ber. Wirkungsbereich
5 Å	10^2	10^2	10^{22}	10^{22}
50 Å	10^3	10^4	10^{21}	10^{20}
500 Å	10^4	10^6	10^{20}	10^{18}
5000 Å	10^5	10^8	10^{19}	10^{16}

Bei einer Fadenmolekel, die 1000mal länger als breit ist, ist also der Wirkungsbereich 1000mal grösser als ihr Eigenvolumen. Unter der Annahme, dass die Wirkungsbereiche der einzelnen Molekeln

¹⁾ Z. physikal. Ch [A] 153, 406 (1931).

sich nicht stören sollen, kann man in einem bestimmten Volumen 1000 mal weniger Molekeln unterbringen, als wenn dieses Volumen nur mit den Molekeln selbst erfüllt wäre. Ist also eine Fadenmolekel n -fach länger als breit, so hat eine n -fach geringere Zahl von Molekeln in einem Volumen Platz, da der Wirkungsbereich einer Molekel n -mal grösser ist, als sein Eigenvolumen. Bei kugelförmigen Molekeln ist dagegen der Wirkungsbereich gleich dem Eigenvolumen. Die grosse Raumbeanspruchung der langen Fadenmolekeln gibt also eine Erklärung für die Natur der kolloiden Lösungen der hochmolekularen Stoffe.

IV. Zur Einteilung der Kolloide.

Bekanntlich hat man früher die Kolloide in lyophile und lyophobe, in Emulsoide (Tröpfchenkolloide) und Suspensoide (Körnchenkolloide)¹⁾ eingeteilt. Man hat also die Einteilung der Kolloide auf ihr Verhalten gegenüber dem Lösungsmittel oder auf vermeintliche Unterschiede im Aggregatzustand der dispersen Phase begründet. Auf Grund der Untersuchung der hochmolekularen Substanzen wurde eine ganz neue Einteilung der Kolloide nach dem Bauprinzip der Kolloidteilchen aufgestellt. Danach sind zu unterscheiden Suspensoide (Emulsoide), Assoziationskolloide (Micellkolloide), und Molekelkolloide²⁾.

Für die Eigenschaften einer kolloiden Lösung, speziell für die Viskosität ist weiter nicht nur der Bau, sondern vor allem die Gestalt der Teilchen wichtig³⁾. So kann man kolloide Lösungen mit kugelförmigen und solche mit langgestreckten Teilchen unterscheiden⁴⁾. Die ersteren sind niederviskos und gehorchen dem *Einstein'schen* Gesetz; die Viskosität ist also unabhängig vom Verteilungsgrad, oder sie nimmt mit wachsender Dispersion eher zu, worauf *Wo. Ostwald*⁵⁾ hingewiesen hat. Hierher gehören die Suspensoide und Emulsoide. Kolloide Lösungen mit langgestreckten Teilchen sind dagegen hochviskos. Solche Teilchen kommen sowohl bei Assoziationskolloiden, wie bei Molekelkolloiden vor. Die hohe Viskosität der wässrigen Lösung hängt also von der Teilchenform und nicht vom innern Aufbau der Teilchen ab. Bei den Seifen wird die hohe Viskosität der Lösung durch langgestreckte fadenförmige Micellen⁶⁾ hervor-

¹⁾ Vgl. *Wo. Ostwald*, „Welt der vernachlässigten Dimensionen“, 9. und 10. Auflage (1927), S. 32 ff.

²⁾ *H. Staudinger*, B. 59, 3029 (1926); Helv. 12, 1196 (1929); B. 62, 2893 (1929).

³⁾ Darauf begründet sich eine neue Einteilung der Eiweisstoffe durch *G. Böhm* und *R. Signer*, vgl. 58. Mitteilung über Hochpolymere Verbindungen, Helv. 14, 1370 (1931).

⁴⁾ Vgl. B. 62, 2906 (1929).

⁵⁾ Koll. Z. 12, 213 (1913).

⁶⁾ Vgl. dazu *W. Bachmann*, Koll. Z. 11, 145 (1912).

gerufen, bei Molekelkolloiden durch die langgestreckten Molekeln. Diese Seifenlösungen gehorchen geradeso wie die makromolekularen Substanzen¹⁾ infolge dieser Teilchenform nicht dem *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz²⁾.

Beim Strömen der Lösungen tritt in beiden Fällen eine Orientierung der Teilchen ein, wie man durch Strömungsdoppelbrechung³⁾ nachweisen kann. Diese wurde sowohl bei Seifenlösungen⁴⁾, wie bei Lösungen hochmolekularer Substanzen⁵⁾ beobachtet. Diese mannigfachen Analogien haben dazu geführt, den Kolloidteilchen hochmolekularer Substanzen denselben Bau, wie denen der Seifen zuzuschreiben.

Wenn auch Analogien in den Viskositätserscheinungen der Lösungen von Micellkolloiden und Molekelkolloiden vorhanden sind, so zeigen diese doch infolge der Unterschiede im Bau der Teilchen verschiedenes Verhalten. Beim Erwärmen einer Lösung eines Molekelkolloides wird die spezifische Viskosität nicht oder nur unbedeutend verändert⁶⁾, weil alle Atome im Kolloidteilchen durch normale Covalenzen gebunden sind. Die Seifenmicelle dagegen wird beim Erwärmen weitgehend zerstört, weil die schwächeren zwischenmolekularen Kräfte beim Erwärmen überwunden werden. Beim Abkühlen wird die Micelle zurückgebildet. Die Viskositätsänderung ist also reversibel⁷⁾. Dieser grosse Unterschied wird durch folgende Viskositätsmessungen veranschaulicht. Eine Seifenlösung, die bei tiefer Temperatur hochviskos ist und starke Abweichungen vom *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz zeigt, wird beim Erwärmen niedrigviskos. Die Lösungen gehorchen dann dem *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz, weil durch das Erwärmen die langgestreckten Micellen zerstört sind⁸⁾ (Fig. 1). Eine Poly-styrollösung (Fig. 2) zeigt dagegen bei 20 und 60° das gleiche Verhalten⁹⁾. Wenn die Viskosität der Lösung eines Molekelkolloids in der Wärme abnimmt, so ist diese Änderung irreversibel, weil sie mit einem Abbau der Molekeln verbunden ist¹⁰⁾ (Fig. 1—2).

¹⁾ Über makromolekulare Viskositätserscheinungen, vgl. *H. Staudinger*, Koll. Z. 51, 87 (1930).

²⁾ Vgl. *Wo. Ostwald*, Koll. Z. 43, 155 (1927).

³⁾ Über Strömungsdoppelbrechung in Solen mit nicht kugeligen Teilchen vgl. *H. Freundlich*, *H. Neukircher*, *H. Zocher*, Koll. Z. 38, 43 (1926).

⁴⁾ Vgl. *P. A. Thiessen* und *E. Triebel*, Z. physikal. Ch. [A] 156, 309 (1931).

⁵⁾ Vgl. *R. Signer*, Z. physikal. Ch. [A] 150, 257 (1930).

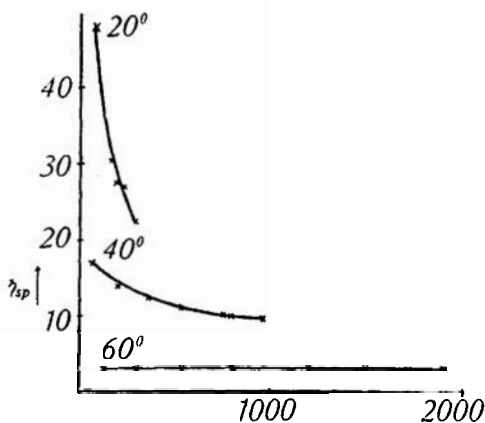
⁶⁾ *H. Staudinger* und *W. Heuer*, B. 62, 2933 (1929).

⁷⁾ Beim Abkühlen der Seifenlösung bildet sich die Micelle nicht sofort in ihrer ursprünglichen Grösse zurück. Die Viskosität der erkalteten Lösung nimmt zu.

⁸⁾ Messungen von *E. Ochiai*.

⁹⁾ Messungen von *W. Heuer*.

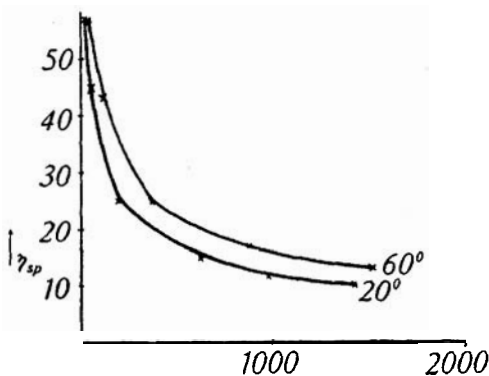
¹⁰⁾ *H. Staudinger* und *H. F. Bondy* [A] 468, 4 (1929).



Mittleres Geschwindigkeitsgefälle.

Fig. 1.

Viskositätsmessungen von einer 7-proz. Lösung von Ölsäure in 2-n. Kalilauge bei 20°, 40°, und 60° im *Ubbelohde*'schen Viskosimeter.



Mittleres Geschwindigkeitsgefälle.

Fig. 2.

Viskositätsmessungen von Poly-styrol vom Durchschnittsmolekulargewicht 450 000 in Tetralin bei 20° und 60° in 0,1-grundmolarer Lösung (1,04%) im *Ubbelohde*'schen Viskosimeter.

Die Unterschiede im Aufbau der Teilchen machen sich auch in der verschiedenen Festigkeit der Kolloidteilchen bemerkbar. Die langen Fadenmolekeln sind starre elastische beständige Gebilde infolge der starken Hauptvalenzkräfte, die von Atom zu Atom in der Kette wirken¹⁾. Sie haben in Lösung in der Durchschnittslage dieselbe Gestalt wie im kristallisierten festen

¹⁾ „Es sind in diesen Polymeren die Monomeren durch Hauptvalenzen gebunden“, vgl. B. 59, 3034 (1926).

Zustand. Die langen Molekeln sind also nicht etwa spiralig aufgerollt, wie man früher angenommen hat; denn nur bei einer starren Fadenform der Molekeln sind die Beziehungen zwischen Viskosität und Kettenlänge, weiter die Krystallisation der hochmolekularen Verbindungen aus der Lösung verständlich. Die langen Fadenmizellen sind dagegen lockere unbeständige Gebilde, weil schwächere zwischenmolekulare Kräfte ihren Aufbau bewirken. Darum lassen sich hier, wie die *Biltz*'schen Versuche mit den Nachtblaulösungen zeigen¹⁾, gesetzmässige Beziehungen zwischen Viskosität und Teilchengrösse nicht ermitteln.

Freiburg i. Breisgau, Chemisches Universitätslabor.

Über Isopren und Kautschuk.

37. Mitteilung²⁾.

Über homologe Poly-prane

von H. Staudinger und E. O. Leupold.

(24. XII. 31.)

I. Vergleich der homologen Poly-prane.

Der durch katalytische Reduktion von Kautschuk bei 270° erhaltene Hydro-kautschuk ist nach der Untersuchung von *H. Staudinger* und *J. Fritsch* ein hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoff³⁾. Gleichzeitig mit dieser Arbeit hatten sich auch *R. Pummerer* und *P. A. Burkard*⁴⁾ mit der Reduktion des Kautschuks beschäftigt. Sie beschrieben den Hydro-kautschuk als eine autoxydable Substanz, eine Beobachtung, die sich als nicht zutreffend erwies⁵⁾. Nach *Pummerer* und *Koch*⁶⁾ lässt sich Hydro-kautschuk im Hochvakuum unzersetzt destillieren; er ist ein hochviskoses Öl der Zusammensetzung $(C_5H_{10})_{10}$. Der so gewonnene Hydro-kautschuk ist aber nach der Untersuchung von *H. Staudinger* und *W. Schaal* ein durch Verkrackung entstandenes, stark abgebautes Produkt⁷⁾.

¹⁾ Vgl. Z. physikal. Ch. **73**, 507 (1910); die *Biltz*'schen Versuche werden an anderer Stelle ausführlich diskutiert.

²⁾ 36. Mitt. Z. angew. Ch. **45**, (1932); 35. Mitt. A. **488**, 153 (1931).

³⁾ Helv. **5**, 785 (1922); vgl. ferner Helv. **13**, 1324 (1930).

⁴⁾ B. **55**, 3458 (1922).

⁵⁾ *H. Staudinger*, B. **57**, 1203 (1924).

⁶⁾ A. **438**, 303 (1924).

⁷⁾ Helv. **13**, 1355 (1930).

Zustand. Die langen Molekeln sind also nicht etwa spiralig aufgerollt, wie man früher angenommen hat; denn nur bei einer starren Fadenform der Molekeln sind die Beziehungen zwischen Viskosität und Kettenlänge, weiter die Krystallisation der hochmolekularen Verbindungen aus der Lösung verständlich. Die langen Fadenmizellen sind dagegen lockere unbeständige Gebilde, weil schwächere zwischenmolekulare Kräfte ihren Aufbau bewirken. Darum lassen sich hier, wie die *Biltz*'schen Versuche mit den Nachtblaulösungen zeigen¹⁾, gesetzmässige Beziehungen zwischen Viskosität und Teilchengrösse nicht ermitteln.

Freiburg i. Breisgau, Chemisches Universitätslabor.

Über Isopren und Kautschuk.

37. Mitteilung²⁾.

Über homologe Poly-prane

von H. Staudinger und E. O. Leupold.

(24. XII. 31.)

I. Vergleich der homologen Poly-prane.

Der durch katalytische Reduktion von Kautschuk bei 270° erhaltene Hydro-kautschuk ist nach der Untersuchung von *H. Staudinger* und *J. Fritsch* ein hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoff³⁾. Gleichzeitig mit dieser Arbeit hatten sich auch *R. Pummerer* und *P. A. Burkard*⁴⁾ mit der Reduktion des Kautschuks beschäftigt. Sie beschrieben den Hydro-kautschuk als eine autoxydable Substanz, eine Beobachtung, die sich als nicht zutreffend erwies⁵⁾. Nach *Pummerer* und *Koch*⁶⁾ lässt sich Hydro-kautschuk im Hochvakuum unzersetzt destillieren; er ist ein hochviskoses Öl der Zusammensetzung $(C_5H_{10})_{10}$. Der so gewonnene Hydro-kautschuk ist aber nach der Untersuchung von *H. Staudinger* und *W. Schaal* ein durch Verkrackung entstandenes, stark abgebautes Produkt⁷⁾.

¹⁾ Vgl. Z. physikal. Ch. **73**, 507 (1910); die *Biltz*'schen Versuche werden an anderer Stelle ausführlich diskutiert.

²⁾ 36. Mitt. Z. angew. Ch. **45**, (1932); 35. Mitt. A. **488**, 153 (1931).

³⁾ Helv. **5**, 785 (1922); vgl. ferner Helv. **13**, 1324 (1930).

⁴⁾ B. **55**, 3458 (1922).

⁵⁾ *H. Staudinger*, B. **57**, 1203 (1924).

⁶⁾ A. **438**, 303 (1924).

⁷⁾ Helv. **13**, 1355 (1930).

Die von uns vertretene Auffassung¹⁾ über die Konstitution des Hydro-kautschuks und seiner Verkrackungsprodukte findet eine neue Bestätigung durch die Darstellung von zwei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen mit zahlreichen Methylseitenketten von *P. Karrer*, *M. Stoll* und *Ph. Stevens*²⁾. Diese neuen Kohlenwasserstoffe sind ebenso wie das von *P. Karrer* vor kurzem dargestellte Octomethyl-dotriacontan ($C_{40}H_{82}$)³⁾, das Hexahydro-squalen ($C_{30}H_{52}$)⁴⁾ und das Tetramethyl-hexadecan ($C_{20}H_{42}$) von *G. Fischer*⁵⁾ als niedrigere Glieder der Reihe von Paraffinen mit verzweigter Kette aufzufassen, deren Endglieder die Hydro-kautschuke sind. In dieser Kohlenwasserstoffreihe — den Poly-pranen — sind also Vertreter vom niedersten Glied, dem Isopentan C_5H_{12} , bis zum höchsten Vertreter, einer Hydro-balata der Zusammensetzung (C_5H_{10})₇₀₀ und dem Molekulargewicht ca. 50 000, bekannt.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, dass die physikalischen Eigenschaften dieser Poly-prane mit steigendem Molekulargewicht sich in gesetzmässiger Weise ändern, und zwar steigt der Siedepunkt, die Löslichkeit in Alkohol nimmt ab, ebenso verändert sich die Konsistenz der Stoffe; die niederstmolekularen Produkte sind dünnflüssig, die höheren dickflüssig, schliesslich hochviskos, bis endlich der höchstmolekulare Hydro-kautschuk kautschukähnliche Eigenschaften besitzt, ohne allerdings so elastisch wie dieser zu sein. Weiter nimmt die Dichte in der zu erwartenden Weise zu: mit steigendem Molekulargewicht nimmt in der Volumeinheit die Zahl der chemisch gebundenen Kohlenstoffatome zu, dagegen verringert sich die Zahl der grossen intermolekularen Atomabstände.

Die Verkrackungsprodukte des Hydro-kautschuks, die früher beschrieben sind⁶⁾ und die pro Mol eine Doppelbindung am Ende der Kette tragen, haben die gleichen physikalischen Eigenschaften wie die Paraffinkohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette von gleichem Molekulargewicht. Das Verkrackungsprodukt mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 440 gleicht dem Hydro-squalen, das höchstmolekulare Verkrackungsprodukt mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 940 dem Tetrabixan. Ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung (C_5H_{10})₁₀, den *Pummerer* und *Koch* für Hydro-

¹⁾ Vgl. auch die Diss. von *E. O. Leupold*, die demnächst erscheint.

²⁾ Helv. 14, 1194 (1931).

³⁾ *P. Karrer* und Mitarbeiter Helv. 13, 1084 (1930); Helv. 14, 435 (1931).

⁴⁾ *Tsujiimoto* C. 1918, I. 639; *J. M. Heilbron*, *T. P. Hilditch* und *E. D. Kamm*, Soc. 1926, II. 3131. Herr *Heilbron* hat uns für diese Untersuchungen Squalen in der lebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt.

⁵⁾ *F. G. Fischer* und *K. Löwenberg*, A. 475, 204 (1929). Herr *G. Fischer* hat uns eine Probe für Viskositätsmessungen überlassen, wofür wir auch hier bestens danken.

⁶⁾ *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, Helv. 5, 785 (1922); *H. Staudinger*, B. 57, 1203 (1924); *H. Staudinger* und *W. Schaal*, Helv. 13, 1355 (1930).

Tabelle I. Homologe Paraffine mit verzweigter Kette. (Poly-prane.)

Substanz	Formel	Zahl der Ketten-C-Atome ¹¹⁾	Mol-Gewicht	Löslichkeit in absol. Alkohol	Aussehen	Siedepunkt	Dichte	$\eta_{sp}^{(70^\circ)}$ in Benzol	$K_m = \frac{\eta_{sp}^{(70^\circ)}}{M} \times 10^4$
Isopentan	C_5H_{12}	4	72	leicht löslich	sehr dünnflüssig	Sdp. ₇₆₀ 30°	$d_{\frac{13}{4}}^{13} = 0,628$	—	—
2,6-Dimethyl-octan ¹⁾	$C_{10}H_{22}$	8	142	leicht löslich	dünnflüssig	Sdp. ₇₃₄ 158°	$d_{\frac{20}{4}}^{20} = 0,730$	< 0,1	—
2,6,11,15-Tetramethyl-hexadecan ²⁾	$C_{20}H_{42}$	16	282	löslich	flüssig	Sdp. ₁₁ 172°	$d_{\frac{25}{4}}^{25} = 0,7853$	0,112	4,0
Perhydro-squalen ³⁾	$C_{30}H_{62}$	24	422	mässig löslich	flüssig	Sdp. ₁₀ 274°	$d_{\frac{15}{4}}^{15} = 0,8125$	0,168	4,0
Verkrackter Hydrokautschuk ⁴⁾	ca. $C_{31}H_{62}$	25	ca. 440	heiss löslich	flüssig	Sdp. _{0,1} ca. 260°	—	0,16	3,6
Octamethyl-dotriacontan ⁴⁾	$C_{40}H_{82}$	32	563	—	flüssig	Sdp. _{0,2} 240°	$d_{\frac{18}{4}}^{18} = 0,823$	—	—
Dibixan ⁵⁾	$C_{44}H_{94}$	38	647	heiss wenig löslich	diokflüssig	Sdp. _{0,3} 270°	$d_{\frac{21}{4}}^{21} = 0,8287$	0,277	4,3
Verkrackter Hydrokautschuk ⁶⁾	ca. C_6H_{134}	ca. 53	ca. 940	heiss sehr wenig löslich	hochviskos	Sdp. _{0,1} > 300°	—	0,32	3,4
Tetrabixan (abgebaut) ⁵⁾	ca. $C_{69}H_{140}$	ca. 56	ca. 970	heiss sehr wenig löslich	hochviskos	Sdp. _{0,03} > 330°	—	0,396	4,1
Hydrokautschuk I } bei 270° Hydrokautschuk II } ohne Lösung Hemikolloide Hydro- } hergestellt balata ⁶⁾	ca. $C_{114}H_{230}$ ca. $C_{325}H_{653}$	ca. 91 ca. 260	ca. 1600 ca. 4550	unlöslich unlöslich	sehr hochviskos sehr hochviskos	verkrackt beim Destillieren	$d_{\frac{16}{4}}^{16} = 0,8610$	1,2	2,6
Hydrokautschuk III ⁷⁾	ca. $C_{600}H_{1002}$	ca. 400	ca. 7000	unlöslich	äusserst hochviskos	—	—	2,2 ¹⁰⁾	—
Hydrokautschuk IV ⁸⁾	ca. $C_{1200}H_{2402}$	ca. 960	ca. 17000	unlöslich	fest, zäh, schwach elastisch	—	—	5,1	—
Hydrokautschuk V ⁹⁾	ca. $C_{2100}H_{4202}$	ca. 1700	ca. 30000	unlöslich	fest, zäh, schwach elastisch	—	—	9,0	—
Hydro-balata ⁹⁾	ca. $C_{3500}H_{7002}$	ca. 2800	ca. 50000	unlöslich	Kautschukähnlich, aber nicht so stark dehnbar	—	—	15,4	—

1) Willstätter, Mayer, B. 41, 1478 (1908). 2) F. G. Fischer und K. Löwenberg, A. 475, 204 (1929). 3) Tsujimoto, C. 1918, I. 639.
 4) Karrer und Mitarbeiter, Helv. 13, 1084 (1930); 14, 435 (1931). 5) P. Karrer, M. Stoll und Ph. Stevens, Helv. 14, 1194 (1931).
 6) H. Staudinger und J. Frésschi, Helv. 5, 785 (1922); H. Staudinger und W. Schaal, Helv. 13, 1359 (1930); die verkrackten Hydrokautschuke haben die Zusammensetzung C_nH_{2n} ; sie enthalten pro Mol eine Doppelbindung. 7) H. Staudinger und J. Frésschi, Helv. 5, 785 (1922); H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, W. Schaal, A. Schaalbach, Helv. 13, 1934 (1930). 8) H. Staudinger und W. Feisst, Helv. 13, 1361 (1930).
 9) Unveröffentlichte Versuche von E. O. Leupold. 10) In Tetralinlösung bestimmt. 11) Gleichzeitig die ungefähre Länge der Molekeln in Å.

kautschuk ansehen¹⁾, hat also ganz andere physikalische Eigenschaften als der eigentliche Hydro-kautschuk. Er gleicht dem Dibixan, das sich von Hydro-kautschuk weitgehend unterscheidet, worauf auch *P. Karrer, M. Stoll* und *Ph. Stevens* hinweisen²⁾.

Dieser Vergleich der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Vertreter der Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette zeigt also von neuem, dass der Hydro-kautschuk hochmolekular sein muss. Dies ist einer der Beweise für die hochmolekulare Natur des Kautschuks und der Balata.

II. Natur der kolloiden Lösungen von Hydro-kautschuk.

Man hatte früher allgemein die Auffassung, dass in den kolloiden Lösungen von Kautschuk Micellen vorhanden seien. Dann müssten auch die Kolloidteilchen des Hydro-kautschuks einen ähnlichen Bau besitzen. Beim Lösen von Hydro-kautschuk würden demnach nicht einzelne Molekeln, sondern Micellen herausgelöst. Derartige Ansichten über die Natur einer kolloiden Lösung fanden eine Stütze durch die Publikationen von *K. H. Meyer*³⁾, welcher dazu folgendes äusserte: „Die Hauptvalenzketten sind von bestimmter Länge an fest miteinander durch Kohäsion verbunden, so dass sie in Lösung sich nicht voneinander trennen, sondern Micellen bilden.“

Solche Ansichten sind nicht zutreffend, wie aus der Existenz dieser homologen Reihe der Poly-prane hervorgeht: die hochmolekulare Hydro-balata, deren Lösung kolloiden Charakter hat, ist durch Übergang kontinuierlich mit den einzelnen Gliedern der Reihe, welche sich normal lösen, verbunden. Der wichtigste Beweis für die molekulare Natur der Kolloidteilchen des Kautschuks und der Balata ergab sich aber bei der Reduktion der hochmolekularen Balata. Es ist gelungen, Balata vom Molekulargewicht 51 000 zu Hydro-balata zu reduzieren, ohne dass sich das Molekulargewicht änderte; die Lösungen der Hydro-balata zeigen in gleicher Konzentration die gleiche spezifische Viskosität wie die der Balata. Bei einem micellaren Bau der Kolloidteilchen hätte bei einem so tiefgreifenden chemischen Prozess, wie das Wegnehmen der Doppelbindungen durch Reduktion, sich die Grösse der Micelle weitgehend ändern müssen, wodurch die Lösung ganz andere Eigenschaften erhalten hätte.

III. Löslichkeit der homologen Poly-prane.

Auffallend ist die grosse Löslichkeit der Paraffine mit verzweigter Kette in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol,

¹⁾ A. 438, 309 (1924).

²⁾ Helv. 14, 1194 (1931).

³⁾ K. H. Meyer, Z. angew. Ch. 41, 943, Abschnitt XV (1928).

Chloroform und Schwefelkohlenstoff, und zwar sind auch die hochmolekularen Vertreter noch in den genannten Lösungsmitteln leicht löslich, wenn auch etwas langsamer als die niederen Glieder. Grosse Löslichkeitsunterschiede zeigen sich nur gegenüber Alkohol und Aceton, in denen die höheren Glieder unlöslich sind (vgl. Tab. 1). Bei den Paraffinen mit normaler Kette nimmt dagegen mit wachsendem Molekulargewicht, also mit wachsender Kettenlänge, die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln sehr rasch ab, so dass Paraffine mit 100 Kohlenstoffatomen in der Kette schon ausserordentlich schwer löslich¹⁾ und höhermolekulare Paraffine völlig unlöslich sind²⁾.

Ein Vergleich der beiden Reihen, wie er in Tabelle II durchgeführt ist, zeigt, dass die Löslichkeit wie der Schmelzpunkt von organischen Verbindungen nicht nur durch die Grösse ihrer Molekeln bedingt sind, sondern vor allem auch durch den Bau derselben, und zwar sind Stoffe mit symmetrisch gebauten Molekeln schwerer löslich und höher schmelzend, als solche mit unsymmetrisch gebauten. Strukturisomere wie stereoisomere Verbindungen können also grosse Unterschiede in Löslichkeit und Schmelzpunkt aufweisen, dagegen sind die Unterschiede im Siedepunkt relativ gering. Die Flüchtigkeit einer organischen Verbindung hängt, wenn man nur die rein homöopolaren betrachtet, wesentlich von der Grösse der Molekel ab. Das *Dunkel'sche* Gesetz der Additivität der Molkohäsion³⁾, das *K. H. Meyer* zur Begründung seiner Micellartheorie benutzte⁴⁾, kann nur zur Beurteilung der Flüchtigkeit, nicht aber der Löslichkeit von organischen Verbindungen angewendet werden. Dieses zeigt ein Vergleich des Tetrabixans mit dem Dimyricyl, also zweier Kohlenwasserstoffe, die ungefähr den gleichen Siedepunkt haben; das Paraffin mit normaler Kette ist hochschmelzend und sehr schwer löslich, das Paraffin mit verzweigter Kette ist dickflüssig und leicht in Benzol und Äther löslich.

Die leichte Löslichkeit des Hydro-kautschuks ist also eine Eigenschaft, die allen höhermolekularen Paraffinen mit verzweigter Kette gemeinsam ist.

IV. K_m -Konstante der Poly-prane.

Die spezifische Viskosität der in Tabelle 1 angeführten Kohlenwasserstoffe wurde in verdünnter Benzol- und Tetralinlösung be-

¹⁾ Vgl. *F. Fischer* und *H. Tropsch*, B. **60**, 1330 (1927); *H. Staudinger*, *M. Brunner* und *W. Feisst*, Helv. **13**, 818 (1930).

²⁾ Eventuell ist das polymere Methylen, das durch katalytische Zersetzung des Diazomethans entsteht, ein hochpolymeres Paraffin. Vgl. *E. Bamberger*, B. **33**, 956, Anm. 3 (1900); *H. Meerwein* und *W. Burneleit*, B. **61**, 1843, Anm. 9 (1928).

³⁾ *M. Dunkel*, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 42 (1928).

⁴⁾ *K. H. Meyer*, Z. angew. Ch. **41**, 933 (1928).

Tabelle II.

Paraffine mit normaler Kette	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Benzol
C ₂₀ H ₄₂	36,7°	Sdp. ₁₅ = 205°	leicht löslich
C ₃₀ H ₆₂	66,1°	Sdp. ₁ = 235°	löslich
C ₆₀ H ₁₂₂	101°	> 300°	schwer löslich
ca. C ₁₀₀ H ₂₀₂	> 100°	—	unlöslich
C ₂₀₀₀ H ₄₀₀₂	unbekannt	—	—
Paraffine mit verzweigter Kette	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Benzol
C ₂₀ H ₄₂ 2, 6, 11, 15-Tetramethyl- hexadecan	flüssig	Sdp. ₁₁ 172°	mischbar
C ₃₀ H ₆₂ Perhydro-squalen	flüssig	Sdp. ₁₀ 274°	mischbar
ca. C ₆₀ H ₁₂₂ Tetrabixan	dickflüssig	> 300°	mischbar
ca. C ₁₁₄ H ₂₃₀ niedermolekularer Hydro-kautschuk	zähflüssig	} verkrackt beim Destillieren	leicht löslich
ca. C ₂₁₀₀ H ₄₂₀₂ hochmolekularer Hydro-kautschuk	zäh, fest		löslich

stimmt. Danach steigt die spezifische Viskosität von gleichkonzentrierten Lösungen mit steigendem Molekulargewicht in der gleichen gesetzmässigen Weise wie bei anderen homologen¹⁾ und polymerhomologen²⁾ Verbindungen:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M$$

c ist dabei die Konzentration einer grundmolaren Lösung; in dieser Reihe ist die Grundmolekel die C₅H₁₀-Gruppe, eine grundmolare Lösung ist also 7-proz.. Die *K_m*-Konstante ist annähernd konstant und beträgt ca. 3,6 × 10⁻⁴. Bei Hydro-kautschuken ist sie etwas kleiner, im Durchschnitt beträgt sie 3,0 × 10⁻⁴ ³⁾. Hier liegen aber nicht einheitliche Verbindungen, sondern Gemische von Homologen vor, und bei solchen ergeben sich keine so exakten Zusammenhänge.

Bei dem Dibixan ist die *K_m*-Konstante grösser als bei den anderen Kohlenwasserstoffen; es ist dasselbe aber kein eigentliches

¹⁾ H. Staudinger und R. Nodzu, B. 63, 721 (1930); H. Staudinger und E. Ochiai, Z. phys. Ch. [A] 158, 35 (1931).

²⁾ H. Staudinger und W. Heuer, B. 63, 222 (1930); H. Staudinger, Koll. Z. 51, 71 (1930).

³⁾ H. Staudinger und R. Nodzu, Helv. 13, 1352 (1930).

homologes Poly-pran; denn Dibixan enthält auf 8 Methylgruppen 38 Ketten-C-Atome, statt nur 32. Seine Molekel ist deshalb länger als die eines Poly-prans vom gleichen Molekulargewicht und deshalb ist die Viskosität einer 7-proz. Lösung auch verhältnismässig höher.

V. Viskositätsberechnungen.

Nach weiteren Untersuchungen¹⁾ sind zwischen der spezifischen Viskosität und dem Molekulargewicht eines Kohlenwasserstoffes, der aus Fadenmolekeln besteht, sehr einfache Zusammenhänge vorhanden. Diese ergeben sich, wenn man nicht die Viskosität von Grundmolaren, sondern von kettenäquivalenten Lösungen vergleicht. Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette, wie Poly-prane, Poly-styrole usw. unterscheiden sich durch die Art und Grösse der Seitenkette. Dividiert man das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes durch die Zahl der Kohlenstoffatome, die in der Molekel Kettenkohlenstoffatome sind, so wird damit das Gewicht sämtlicher Seitenketten gleichmässig auf jedes Kettenkohlenstoffatom verteilt. Das so sich ergebende Gewicht bezeichnen wir als Kettenäquivalentgewicht. Bei polymerhomologen Stoffen ergibt sich dieses Kettenäquivalentgewicht in analoger Weise aus dem Gewicht der Grundmolekel und der Zahl der Kohlenstoffatome, die in der Grundmolekel Kettenkohlenstoffatome sind.

$$\text{Kettenäquivalentgewicht des Dibixans } \frac{647}{38} = 17 \text{ (38 ist die Zahl der Kettenkohlenstoffatome).}$$

$$\text{Kettenäquivalentgewicht des Hydro-kautschuks } \frac{70}{4} = 17,5.$$

Beim Dibixan ist also eine 1,7-proz., beim Hydro-kautschuk und beim Perhydro-squalen eine 1,75-proz. Lösung eine kettenäquivalente.

Für solche Lösungen gilt folgendes Gesetz: Kettenäquivalente Lösungen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit fadenförmigen Molekeln von gleichem Molekulargewicht im gleichen Lösungsmittel (Benzol oder Tetralin) haben die gleiche spezifische Viskosität. Die spezifische Viskosität einer verdünnten Kohlenwasserstofflösung lässt sich danach berechnen, wenn das Molekulargewicht bekannt ist, und zwar auf Grund folgender Formel:

$$\eta_{sp}(\text{äqu}) = K_{\text{äqu}} \times M = 0,85 \times 10^{-4} \times M$$

¹⁾ Vgl. vorstehende 59. Mitteilung und die im Februarheft der Berichte erscheinende 60. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen.

Dabei bedeutet $\eta_{sp(aqu)}$ die spezifische Viskosität einer kettenäquivalenten Lösung. K_{aqu} ist die für alle Kohlenwasserstoffe unabhängig von der Art der Seitenkette gültige Konstante, die für Tetralinlösungen ungefähr $0,85 \times 10^{-4}$ ist. Für Benzollösungen ist sie etwas höher und beträgt ca. $1,0 \times 10^{-4}$. Berechnet man danach die spezifische Viskosität von Hexahydro-squalen und Dibixan für kettenäquivalente Lösungen, so stimmt sie mit der gefundenen ungefähr überein (vgl. Tabelle III und IV). Für das Tetrabixan ist der Wert bedeutend geringer, wenn man das berechnete Molekulargewicht einsetzt. *P. Karrer, M. Stoll und Ph. Stevens*¹⁾ geben in ihrer Arbeit an, dass sie bei der Molekulargewichtsbestimmung den Wert 1150 statt 1319 erhalten hätten. Die Viskositätsmessungen zeigen ebenfalls, dass ein Abbau der Molekeln stattgefunden hat; denn die Viskosität eines Kohlenwasserstoffes vom Molekulargewicht 1319 müsste grösser als die gefundene sein.

Aus Viskositätsmessungen kann man nach obiger Gleichung auch das Molekulargewicht errechnen, wenn das Kettenäquivalentgewicht eines Kohlenwasserstoffes bekannt ist. Für das Tetrabixan errechnet sich ein Kettenäquivalentgewicht

$$\frac{1319}{76} = 17,4.$$

Man kann annehmen, dass dieses Kettenäquivalentgewicht auch bei dem etwas abgebauten Tetrabixan sich nicht ändert. Dann berechnet sich aus der Viskosität einer 1,74-proz. Lösung ein Molekulargewicht von 1070. Bei erneuter Bestimmung des Molekulargewichts nach *Rast* in Campher fanden wir folgende Werte.

Tabelle III.

Molekulargewichtsbestimmung von Tetrabixan in Campher (Mikro-Rast).

Einwage <i>E</i>	Campher- menge <i>L</i>	Depression <i>A</i>	$M = K \cdot \frac{E \cdot 1}{L \cdot A}$	Durchschnitt
0,505 mg	7,120	3,1°	915	} 960 ²⁾
1,910 mg	9,775	7,9°	993	
1,055 mg	11,105	3,9°	975	

Ein einfacher Zusammenhang besteht weiter zwischen der spezifischen Viskosität und der Kettenlänge von Fadenmolekeln, der folgendermassen formuliert werden kann: Äquiviskose Lösungen gleicher Konzentration von Kohlenwasserstoffen enthalten Fadenmolekeln gleicher Kettenlänge. Diese Beziehung erlaubt bei Kohlenwasserstoffen von bekannter Kettenlänge

¹⁾ Helv. 14, 1194 (1931).

²⁾ Es stand für diese Mol.-Gew.-Bestimmungen nur eine ganz geringe Substanzmenge zur Verfügung.

Tabelle IV. Tetraimlösungen bei 20°.

Substanz	Mol.-Gew.	Ketten-äquivalentgewicht	Zahl der Ketten-C-Atome	η_r	η_{sp} in 7% Lsg.	η_{sp} gefunden in ketten-äquivalenter Lösung	η_{sp} berechnet in kettenäquivalenter Lsg. ($0,85 \times 10^{-4} \times M$)	η_{sp} gefunden in 1,4% Lsg.	η_{sp} berechnet in 1,4% Lsg. ($1,2 \times 10^{-3} \times n$)
Perhydro-squalen C ₃₀ H ₆₂	422	17,5	24	1,147 (in 7% Lsg.)	0,147	0,0368 (in 1,75% Lösung)	0,036	0,029	0,029
Dibixan C ₄₈ H ₉₄	647	17,0	38	1,107 (in 3,1% Lsg.)	0,245	0,0594 (in 1,70% Lösung)	0,055	0,049	0,046
Tetraixan C ₆₄ H ₁₃₀	theoret. 1319 gef. von P. Karrer 1150	17,4	76	—	—	—	0,112	—	0,091
„ C ₈₂ H ₁₆₆	—	17,4	66	—	—	—	0,098	—	0,079
„ C ₆₈ H ₁₃₈	gef. s. Tab. III 960	17,4	55	—	—	—	0,082	—	0,066
„ C ₇₃ H ₁₅₈	ber. aus Viskosität 1070	17,4	berechnet 61	1,117 (in 2,2% Lsg.)	0,365	0,091 (in 1,74% Lösung)	—	0,073	—

Tabelle V. Benzollösungen bei 20°.

Substanz	Mol.-Gew.	Ketten-äquivalentgewicht	Zahl der Ketten-C-Atome	η_r	η_{sp} in 7% Lsg.	η_{sp} gefunden in ketten-äquivalenter Lösung	η_{sp} berechnet in kettenäquivalenter Lsg. ($1,0 \times 10^{-4} \times M$)	η_{sp} gefunden in 1,4% Lsg.	η_{sp} berechnet in 1,4% Lsg. ($1,4 \times 10^{-3} \times n$)
Tetramethyl-hexadecan C ₂₀ H ₄₂	282	17,6	16	1,133 (8,3% Lsg.)	0,112	0,0282 (1,76%)	0,0282	0,022	0,022
Hexahydro-squalen C ₃₀ H ₆₂	422	17,6	24	1,075 (3,1% Lsg.)	0,167	0,0420 (in 1,75%)	0,0422	0,033	0,034
Dibixan C ₄₈ H ₉₄	647	17,0	38	1,119 (3,0% Lsg.)	0,277	0,0673 (in 1,7%)	0,0647	0,055	0,053
Tetraixan C ₆₄ H ₁₃₀	theoret. 1319 gef. von P. Karrer 1150	17,4	76	—	—	—	0,132	—	0,106
„ C ₈₂ H ₁₆₆	—	17,4	66	—	—	—	0,115	—	0,092
„ C ₆₈ H ₁₃₈	gef. s. Tab. III 960	17,4	55	—	—	—	0,096	—	0,077
„ C ₆₉ H ₁₄₀	ber. aus Viskosität 984	—	berechnet 56	1,265 (4,7%)	0,396	0,0984 (1,74%)	—	0,079	—

die Viskosität der verdünnten Lösungen zu berechnen und umgekehrt, bei Kohlenwasserstoffen unbekannter Kettenlänge aus Viskositätsbestimmungen diese unbekannte Kettenlänge und somit das Molekulargewicht zu errechnen, falls das Kettenäquivalentgewicht bekannt ist. Für 1,4-proz. Lösungen von Kohlenwasserstoffen in Tetralin gilt daher folgende Beziehung:

$$\eta_{sp(1,4\%)} = K_{\text{äqu}} \times 14 \times n = 0,85 \times 10^{-4} \times 14 \times n = 1,2 \times 10^{-3} \times n.$$

Dabei ist n die Kettenlänge des Kohlenwasserstoffes. Berechnet man für Hexahydro-squalen und Dibixan nach dieser Formel die spezifische Viskosität für eine 1,4-proz. Lösung, so stimmt sie mit der durch Viskositätsmessungen gefundenen annähernd überein. Dagegen erhält man beim Tetrabixan einen zu hohen Wert, wenn man eine Kohlenstoffkette von 76 Kohlenstoffatomen annimmt. Die Viskositätsmessungen sprechen für eine Kohlenstoffkette von ca. 56 Kohlenstoffatomen. Das Molekulargewicht eines Kohlenwasserstoffes ist gleich dem Produkt aus der Zahl der Kettenglieder und dem Kettenäquivalentgewicht. Danach ergibt sich hier für das Tetrabixan der Wert $56 \times 17,4 = 985$, also ein Wert, der mit dem nach dem ersten Verfahren berechneten und dem durch kryoskopische Bestimmungen ermittelten annähernd übereinstimmt.

Bei diesen Kohlenwasserstoffen bestätigt sich also die Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht, wie sie bei den verschiedenen polymer-homologen Substanzen gefunden ist¹⁾. Man kann also auf Grund dieser Beziehungen, wie es früher geschah, das Molekulargewicht des Hydro-kautschuks berechnen und kommt dann zu diesem Ergebnis, dass das höchstmolekulare Produkt ein Molekulargewicht von ca. 50 000 hat.

Diese wertvollen Kohlenwasserstoffe, Dibixan und Tetrabixan, die eine wichtige Bestätigung unserer Auffassung über die Konstitution des Hydro-kautschuks liefern, sind uns durch das lebenswürdige Entgegenkommen von Herrn *P. Karrer* zur Verfügung gestellt worden, wofür wir demselben auch an dieser Stelle auf das wärmste danken möchten.

Freiburg i/B., Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *W. Heuer*, B. 63, 222 (1930); *H. Staudinger*, Z. physikal. Ch. [A] 153, 391 (1931); ferner die im Februarheft der Berichte erscheinende 60. Mitteilung über hochpolymere Stoffe.

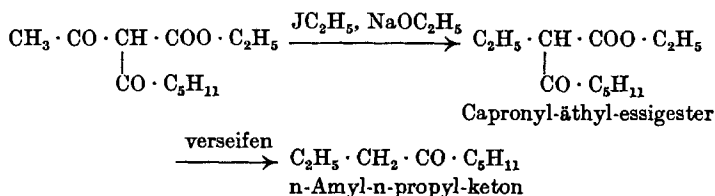
Über das n-Amyl-n-propyl-keton.

Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung von *G. R. Clemo*
und Mitarbeiter

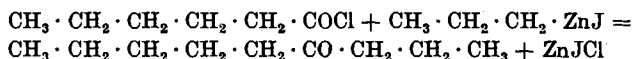
von *P. Karrer, A. Wettstein, W. Fröwis* und *R. Morf.*

(6. I. 32.)

n-Amyl-n-propyl-keton haben zuerst *Bouveault* und *Locquin*¹⁾ aus α -n-Capronyl-acetessigsäure-äthylester auf folgendem Weg erhalten:



Später stellten *P. Karrer, F. Canal, K. Zohner* und *R. Widmer*²⁾ dieselbe Verbindung aus n-Capronsäurechlorid und n-Propyl-zinkjodid her:



Endlich wurde das gleiche Keton von *P. Karrer*²⁾ und Mitarbeitern als Abbauprodukt des Lupinins gefasst, wodurch die Anordnung der C-Atome im Lupinin Abklärung fand.

In einem Punkt bestand indessen zwischen den Angaben von *Bouveault* und *Locquin* einerseits, *P. Karrer* und Mitarbeitern andererseits nicht völlige Übereinstimmung. Die ersteren Autoren fanden den Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 73—74°, letztere bei 65°³⁾.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung teilen nun *G. R. Clemo* und sein Mitarbeiter *St. A. Bryant*⁴⁾ mit, dass sie nach dem von uns empfohlenen Verfahren der Einwirkung von Propylzinkjodid auf Capronsäurechlorid kein reines n-Amyl-n-propyl-keton gewinnen konnten, bzw. erst, nachdem sie das Rohketon mit einer methylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd gekocht hatten; durch diese Behandlung soll Capronsäure-äthylester, welcher sich aus

¹⁾ Bl. [3] 31, 1158.

²⁾ Helv. 11, 1062 (1928).

³⁾ Der Schmelzpunkt lag bei den frischen Präparaten ca. 3° tiefer, vielleicht beeinflusst durch Spuren zurückgehaltenen Lösungsmittels. Nach 3 Jahren wurde er unverändert bei 65° gefunden.

⁴⁾ *St. A. Bryant* und *G. R. Clemo*, Soc. 1931, 2089.

Capronsäurechlorid und dem bei der Reaktion anwesenden Äthylacetat gebildet habe, entfernt werden. — Ferner gibt *Clemo* an, dass das Semicarbazon des nach *Bouveault* bereiteten n-Amyl-n-propylketons bei 73—74° schmilzt und korrekte Analysenwerte liefert; das nach *Karrer* und Mitarbeitern dargestellte schmolz anfangs bei 65—66°, nach mehreren Umkrystallisationen aus Petroläther aber ebenfalls bei 73°. Dieses Semicarbazon des Amyl-propylketons von *Clemo* hatte aber 3% zu niedrigen Kohlenstoffgehalt; merkwürdigerweise gab es trotzdem mit der nach *Bouveault* hergestellten Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.

Auf die Publikation von *Clemo* hin haben wir die ganze Frage nochmals genau durchgearbeitet. Wir stellten zunächst nach der früher vorgeschlagenen Methode aus n-Capronylchlorid und Propylzinkjodid eine grössere Menge (25 g) n-Amyl-n-propylketon her. Im Gegensatz zu *Bryant* und *Clemo* war das Präparat ohne Nachbehandlung mit methylalkoholischer Lauge nach zweimaliger Destillation absolut rein:

Siedepunkt der verwendeten n-Capronsäure	199—200° (unkorr.) (727 mm)		
Siedepunkt des verwendeten n-Capronsäurechlorids	148—149° (unkorr.) (728 mm)		
Siedepunkt des verwendeten n-Propyljodids	99—100° (728 mm)		
Siedepunkt des erhaltenen n-Amyl-n-propylketons	70,5—71,5° (unkorr.) (10 mm)		
$C_9H_{18}O$ Ber. C	75,97	H	12,76%
Gef. „	75,68; 75,93	„	12,77; 12,69%

Die Differenz im Kohlenstoffgehalt, die bei früheren Darstellungen des Ketons beobachtet worden war und die wir s. Z. entweder auf Feuchtigkeitsgehalt oder Analysenfehler zurückführten, war also bei dem in grösseren Mengen dargestellten Präparat nicht mehr vorhanden.

Das Semicarbazon des vorbeschriebenen n-Amyl-n-propylketons haben wir 9 mal aus Petroläther (Sdp. 40—50°) umkrystallisiert. Schon nach 4 maliger Krystallisation lag der Schmelzpunkt bei 65—66° und veränderte sich nicht weiter. Er stimmt also mit demjenigen der vor 3 Jahren dargestellten Präparate genau überein. Den von *Bouveault* und von *Clemo* angegebenen Schmelzpunkt konnten wir auch dieses Mal nicht beobachten.

$C_{10}H_{21}ON_3$ Ber. C	60,25	H	10,62	N	21,10%
Gef. „	60,21; 60,48; 60,50 ¹⁾	„	10,51; 10,69; 10,54	„	21,17%

Hierauf synthetisierten wir n-Amyl-n-propylketon nach der Methode *Bouveault* und *Locquin*; in bezug auf Ausbeute bleibt dieses Verfahren stark hinter dem von uns empfohlenen zurück. Für die Darstellung grösserer Mengen empfiehlt sich zweifellos der letztere Weg. Aber beide Verbindungen sind identisch.

Sdp. des n-Amyl-n-propylketons (nach <i>Bouveault</i> dargestellt)	71—72° (11 mm).		
$C_9H_{18}O$ Ber. C	75,97	H	12,76%
Gef. „	75,89	„	12,92%

¹⁾ Die dritte Analyse wurde von *Schöller*-Berlin ausgeführt.

Auch das Semicarbazon dieses Ketons schmolz nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 65—66° und behielt den Schmelzpunkt bei weiteren 2 Krystallisationen bei. Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des nach unserer Methode dargestellten Amyl-propyl-ketons lag ebenfalls bei 65—66°.

$C_{10}H_{21}ON_3$	Ber. C 60,25	H 10,62	N 21,10%
	Gef. „ 60,36	„ 10,57	„ 21,28%

Beide Semicarbazone gaben mit dem Semicarbazon, welches aus Lupinin durch Abbau gewonnen war und das sich ebenfalls bei 65—66° verflüssigte, keine Schmelzpunktserniedrigung.

Analyse des Amyl-propyl-keton-semicarbazons aus Lupinin:

$C_{10}H_{21}ON_3$	Ber. C 60,25	H 10,62%
	Gef. „ 60,17	„ 10,70%

Herr Prof. *P. Scherrer* liess auf unsere Bitte von den 3 Semicarbazonen Röntgenspektrenaufnahmen machen; diese gaben nach Lage und Intensität der Linien keine Unterschiede zu erkennen.

Schliesslich haben wir nach dem Vorschlag von *Bryant* und *Clemo* noch die p-Nitrophenylhydrazone des Amyl-propyl-ketons, welches aus Capronylchlorid und Propylzinkjodid, und desjenigen, welches durch Abbau aus Lupinin erhalten worden war, dargestellt. Beide schmolzen bei 84—85°, Mischschmelzpunkt ebenfalls 84—85°.

Analyse des para-Nitrophenylhydrazons des Propyl-amyln-ketons aus Lupinin:

4,45 mg gaben 10,620 mg CO_2 und 3,350 mg H_2O

$C_{15}H_{23}O_2N_3$	Ber. C 64,94	H 8,34%
	Gef. „ 65,07	„ 8,42%

Es kann daher nicht zweifelhaft sein, dass die nach *Bouveault* und *Locquin* einerseits, *Karrer* und Mitarbeiter andererseits dargestellten n-Amyl-n-propyl-ketone identisch sind und dass auch in dem aus Lupinin erhaltenen Keton dieselbe Substanz vorliegt. Dafür hatten wir übrigens schon vor 3 Jahren einen zweiten, unabhängigen Beweis erbracht, nämlich den Abbau des aus Lupinin gewonnenen Ketons in n-Amylamin und n-Buttersäure.

Welches die Ursache der Schmelzpunktsdifferenz von 7° ist, die *Clemo* und wir an den Semicarbazonen der Ketonpräparate beobachteten, vermögen wir nicht zu sagen. Jedenfalls sind die von uns dargestellten Präparate analysenrein.

Experimenteller Teil.

Darstellung von n-Amyl-n-propyl-keton nach Karrer.

n-Butylbromid wurde dargestellt nach der Vorschrift in Organic Syntheses¹⁾ aus 178 g n-Butylalkohol vom Sdp. 116°, 500 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 270 g konz. Schwefelsäure und zeigte den scharfen Sdp. von 100° (732 mm) unkorrt.

¹⁾ Org. Syntheses 1, 5.

Dieses Butylbromid wurde ebenfalls nach Organic Syntheses¹⁾ mit Natriummalonester umgesetzt, der erhaltene n-Butyl-malonester 2 mal fraktioniert und schliesslich die Fraktion vom Sdp. 129—132° (21 mm) weiter verwendet. Die Analyse ergab:

0,008475 g Subst. gaben	0,018980 g CO ₂	und	0,007165 g H ₂ O
C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Ber. C 61,06	H 9,32%	
	Gef. „ 61,08	„ 9,46%	

Der n-Butyl-malonester wurde mit ca. 2-fachem Überschuss 15-proz. äthylalkoholischer Kalilauge 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann gaben wir etwas Wasser zu, dampften den Alkohol im Vakuum vollständig ab und neutralisierten in der Kälte mit Salzsäure. Aus dieser Lösung wurde mit höchst konz. Calciumchloridlösung das Calciumsalz der n-Butyl-malonsäure erhalten und in der Hitze mit verdünnter Salzsäure wieder zerlegt. Die mit Äther extrahierte Säure erstarrte nach dem Abdampfen des Äthers beim kurzen Stehen im Vakuum-Exsiccator und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin den Smp. 103—104° (unkorr.).

Sie wurde durch Erhitzen, wobei bei ca. 145° Kohlendioxyd-Abspaltung eintrat, in n-Caprone Säure vom Sdp. 199—200° (727 mm, unkor.) übergeführt, und diese ergab durch Erhitzen mit Thionylchlorid (reinst, wasserhell) noch 50 g n-Caprone Säurechlorid vom Sdp. 148—149° (728 mm).

Zur Darstellung des n-Propyl-zinkjodids wurden verwendet 54 g n-Propyljodid (Sdp. 99—100°, 728 mm), 10 g absoluter Essigester, 20 g Toluol und das aus 42 g Zink und 4,7 g Kupfer dargestellte Zink-Kupferpaar. Zu diesem Reaktionsprodukt liessen wir 27 g von obigem, mit 32 g Toluol verdünnten n-Caprone Säurechlorid zutropfen und versetzten nach dem Verschwinden des Säurechloridgeruches mit Wasser. Dann wurde mit Schwefelsäure das Zinkhydroxyd gelöst, die obere toluolische Schicht abgehoben und die wässrige Lösung noch ausgeäthert. Die vereinigten Auszüge schüttelten wir 3 mal mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung²⁾, mit verdünnter Schwefelsäure, Bicarbonatlösung und Thiosulfatlösung und trockneten sie mit Natriumsulfat. Bei der ersten Destillation wurde die Fraktion vom Sdp. 73—78° (13 mm), bei der zweiten Destillation diejenige vom Sdp. 70,5—71,5° (10 mm) aufgefangen, welche sich als analysenreines n-Amyl-n-propyl-ke-ton erwies.

0,007335 g Subst. gaben	0,020355 g CO ₂	und	0,00837 g H ₂ O
0,009450 g Subst. gaben	0,026310 g CO ₂	und	0,010720 g H ₂ O
C ₉ H ₁₈ O	Ber. C 75,97	H 12,76%	
	Gef. „ 75,68; 75,93	„ 12,77; 12,69%	

¹⁾ Org. Syntheses 4, 11.

²⁾ s. a. P. Karrer, B. Shibata, A. Wettstein und L. Jacobowicz, Helv. 13, 1303 (1930).

Das aus dem n-Amyl-n-propyl-ke-ton wie früher beschrieben¹⁾ dargestellte Semicarbazon zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther und jeweiligen Trocknen bei 55° folgende Steigerung des Schmelzpunktes:

Nach 4-maligem Umkrystallisieren 65—66°
 „ 9- „ „ „ 65—66°

Bei der Analyse ergab ein 7-mal umkrystallisiertes Produkt vom Smp. 65—66° unkorrr. folgende in Übereinstimmung mit der Theorie befindlichen Werte:

0,006590 g Subst. gaben 0,014550 g CO₂ und 0,006190 g H₂O
 0,008485 g Subst. gaben 0,018815 g CO₂ und 0,008105 g H₂O
 5,035 mg Subst. gaben 11,170 mg CO₂ und 4,78 mg H₂O
 0,009835 g Subst. gaben 1,92 cm³ N₂ (20,5°, 723 mm)

C ₁₀ H ₂₁ ON ₃	Ber. C 60,25 Gef. „ 60,21; 60,48; 60,50	H 10,62 „ 10,51; 10,69; 10,62	N 21,10% „ 21,17%
---	--	----------------------------------	----------------------

n-Amyl-n-propyl-ke-ton nach Bouveault.

Die Darstellung der Verbindung geschah nach *Bouveault* und *Locquin*²⁾. Das zu der Synthese verwendete Capronsäurechlorid entsprach dem oben beschriebenen.

Analyse des Ketons Sdp._{11 mm} 71—72°.

3,698 mg Subst. gaben 10,290 mg CO₂ und 4,270 mg H₂O
 C₉H₁₈O Ber. C 75,97 H 12,76%
 Gef. „ 75,89 „ 12,96%

Analyse des Semicarbazons (Smp. 65—66°).

4,218 mg Subst. gaben 9,335 mg CO₂ und 3,985 mg H₂O
 3,677 mg Subst. gaben 0,695 cm³ N₂ (15,5°, 723 mm)

C ₁₀ H ₂₁ ON ₃	Ber. C 60,25 Gef. „ 60,36	H 10,62 „ 10,57	N 21,10% „ 21,28%
---	------------------------------	--------------------	----------------------

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ P. Karrer, F. Canal, K. Zohner und R. Widmer, Helv. 11, 1083 (1928).

²⁾ Bl. [3] 31, 1158 (1904).

Die elektrochemische Nitrierung des Naphtalins

von Fr. Fichter und Ernst Plüss¹⁾.

(22. XI. 31.)

1. Einleitung.

In den Lehrbüchern der organischen Elektrochemie findet man unter dem Titel „Substitution durch ein Konzentrationsprodukt“ einige Reaktionen von organischen Verbindungen mit Säuren, welche infolge ihrer wachsenden Konzentration an der Anode dort Effekte hervorrufen, die an sich bei der ursprünglich angewandten Gesamtkonzentration der betr. Säure nicht möglich sind²⁾. Ein klassisches Beispiel ist die Nitrierung von Naphtalin nach dem D. R. P. 100417 (10. März 1897) von *H. Tryller*³⁾. Nach jenem Patent wird eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,25 (39,82% HNO₃ enthaltend), welche bei 80° nicht imstande ist, Naphtalin zu nitrieren, mit Naphtalin zusammen in den Anodenraum einer elektrolytischen Zelle gebracht und Strom durchgesandt; die Konzentration der Salpetersäure verstärkt sich dadurch und die Nitrierung findet nun statt. Das Verfahren hat vermutlich nie technische Anwendung gefunden, denn das am 3. Okt. 1898 erteilte Patent erlosch schon im Januar 1899. Aber grundsätzlich ist es von Wichtigkeit, festzustellen, ob die in der Patentschrift behauptete Wirkung der anodischen Konzentration tatsächlich eintritt, und wir haben darum die Reaktion einer genauen Nachprüfung unterzogen; die Methodik bestand im wesentlichen darin, elektrochemische und rein chemische Parallelversuche mit Salpetersäure von derselben Konzentration und bei derselben Temperatur durchzuführen.

2. Elektrochemische Nitrierung.

Der Apparat besteht aus einem Aluminiumbecher, der als Kathode dient, und der in einem Wasserbad auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird. Im Aluminiumbecher steht eine Tonzelle mit der Mischung von Naphtalin und Salpetersäure, die durch einen spatelförmigen Platinrührer, der zugleich als Anode dient, tüchtig durchgewirbelt wird. Der Kathodenraum enthält Salpetersäure derselben Konzentration wie der Anodenraum.

Da es sich nicht um eine eigentliche elektrochemische Reaktion handelt, sondern nur um eine Konzentrationssteigerung, so fehlen einfache Grundlagen für die Berechnung der anzuwendenden Strom-

¹⁾ Auszug aus der Diss. *E. Plüss*, Basel 1930.

²⁾ *A. Moser*, *Elektrolyt. Prozesse der organ. Chemie*, Halle 1910, S. 101; *C. J. Brockman*, *Electro-organic Chemistry*, New York 1926, p. 146, 168. Vgl. auch *Fichter, Suenderhauß und Goldach*, *Helv.* **14**, 249 (1931).

³⁾ *Frdl.* **5**, 159.

menge. Durch Ausprobieren fanden wir, dass etwa 2 Faraday auf 1 Mol Naphtalin (3216 Amp.-Min. auf 128 g $C_{10}H_8$) die besten Ausbeuten liefert; bei Anwendung von mehr Strom nehmen die Nebenreaktionen (Einführung von Sauerstoff und Abbau) überhand, was sich durch immer tiefere Rot- bis Braunfärbung und durch Verminderung der Bruttoausbeute kundgibt. Als anodische Stromdichte schlägt das Patent 1 Amp./ cm^2 vor, lässt aber alle anderen Möglichkeiten offen. Wir fanden, dass eine niedrigere Stromdichte, 0,3 Amp./ cm^2 , am besten befriedigt; geht man noch tiefer mit der Stromdichte, so nimmt die Bruttoausbeute stark ab, Vers. 9, Tab. I.

Um den Grad der Nitrierung zu ermitteln, probierten wir zunächst verschiedene Trennungsmethoden zur Scheidung des entstandenen α -Nitro-naphtalins vom unangegriffenen Naphtalin. Aber weder die Destillation mit Wasserdampf, noch die Destillation im Vakuum, noch die Bestimmung der Schmelzpunkte der Nitriermischung nach *M. Pascal*¹⁾ erlaubten, rasch und zuverlässig die Menge des Nitro-naphtalins festzustellen, so dass wir schliesslich dazu übergegangen sind, die Produkte der Nitrierung direkt nach *Kjeldahl* zu analysieren. Der Stickstoffgehalt gibt eindeutige Auskunft über den Grad der Nitrierung; die Voraussetzung, dass α -Nitro-naphtalin das einzige stickstoffhaltige Produkt sei, trifft freilich nicht streng zu, aber die Methode liefert vergleichbare Zahlen. Gewöhnlich wurden 5,12 g Naphtalin (= 0,04 Mol) oder 6,4 g Naphtalin (= 0,05 Mol) angewandt, und das Volumen der Salpetersäure umgekehrt proportional ihrer Konzentration variiert, so dass stets dieselbe Gewichtsbeziehung der Reagentien, 1 Mol $C_{10}H_8$ auf 6 Mol HNO_3 aufrecht erhalten blieb.

Tabelle I.
Temperatur durchweg 80°.

Vers. Nr.	$C_{10}H_8$ g	HNO_3		Strommenge ²⁾ Amp.-Min.	Stromdichte Amp./ cm^2	Dauer Std.	Prod. g	Bruttoausbeute ³⁾ %	$C_{10}H_7NO_2$		Harze g
		cm^3	Gehalt %						g	Gehalt %	
6	5,12	120	11,51	182	0,3	1,5	4,75	92,7	0,24	5,01	1,2
5	6,4	103	16,87	181	0,3	1,5	6,3	98,4	0,58	9,27	1,0
3	6,4	63	26,36	180	0,3	1,5	6,65	103,9	4,35	65,42	0,5
4	6,4	49	32,36	179	0,3	1,5	8,1	126,6	7,58	93,66	— ⁵⁾
2	12,8	74,6	40,0	187	0,3	1,5	16,9	132,0	16,69	98,78	— ⁵⁾
9	5,12	120	11,51	177	0,06	7,7	3,6	70,3	1,53	42,42	— ⁵⁾
10 ⁴⁾	5,12	120	11,51	187	0,3	1,5	4,1	80,1	0,293	7,13	— ⁵⁾
11	5,12	120	11,51	845	0,3	7,0	3,3	64,4	0,747	22,65	— ⁵⁾

¹⁾ Bl. [4] 27, 388 (1920).

²⁾ 2 Faraday auf 5,12 $C_{10}H_8$ = 128 Amp.-Min.; auf 6,4 g $C_{10}H_8$ = 161 Amp.-Min.

³⁾ Theoretisch 135,14% bei vollständiger Nitrierung.

⁴⁾ Ohne Diaphragma.

⁵⁾ Nicht bestimmt.

Den verwendeten Salpetersäure-Konzentrationen entsprechen folgende Dichten und Normalitäten:

Tabelle II.

Prozentgehalt	11,51	16,87	22,36	32,36	40,0
D	1,065	1,096	1,160	1,200	1,254
Val/Lit.	2,00	2,93	4,81	6,18	8,04

Die Berechnung der Ausbeute bedarf noch einer Erklärung. Wir sind so verfahren, dass jeweilen das ausgewaschene Rohprodukt nach 24-stündigem Trocknen in einem mit Naphtalin und Calciumchlorid beschickten Exsikkator gewogen und analysiert wurde. Der Prozentgehalt oder Nitrierungsgrad bezieht sich also auf die Bruttoausbeute; diese entspricht aber wegen Verflüchtigung des Naphtalins, wegen Naphtalinabbau, und wegen der unvermeidlichen Verluste beim Abfiltrieren und Auswaschen selbst in den besten Versuchen nie der theoretischen (6,92 g $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ aus 5,12 g $C_{10}H_8$; 8,649 g $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ aus 6,4 g $C_{10}H_8$). Unsere Ausbeutezahlen sehen also günstiger aus als sie in Wirklichkeit sind, aber sie sind unabhängig von den Zufälligkeiten der Versuche, und sie sind vergleichbar.

Neben der Nitrierung erfolgt die Bildung gefärbter, naphtolartiger Oxydationsprodukte; bei den verdünnten Säuren (Vers. 6, 5, 3) tritt die elektrochemische Oxydation des Naphtalins (und des primär daraus entstehenden Naphtols) am stärksten hervor. Sie verläuft, wie die Arbeiten von *K. Ono*¹⁾ und von *Alfred Schetty*²⁾ bewiesen haben, teilweise unter Kernverknüpfung und Bildung höher molekularer Stoffe, solche aber zeigen leicht, wie unsere Produkte, harzartige Beschaffenheit. Es war nicht möglich, aus den Harzen eine gut charakterisierte krystallisierte Verbindung zu isolieren. Die rote Farbe ist wohl auf das von *Ono* und *Schetty* erhaltene Additionsprodukt von α -Naphtol an α -Naphtochinon ($C_{20}H_{14}O_3$, Smp. 94°) zurückzuführen.

Die niedrige Stromdichte von Versuch 9 ergab ein dunkelrotes, sehr schmieriges Produkt; die Bruttoausbeute ist ausserdem niedrig. Der Gehalt von 42,42% erscheint wohl günstig, er verringert sich aber, wenn man ihn auf die theoretische Menge von 6,92 g $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ bezieht, auf 22,1%. Das Weglassen des Diaphragmas in Versuch 10 hatte die unangenehme Folge, dass sich auf der Kathode eine klebrige Schicht organischer Substanz absetzte und den Strom zu unterbrechen drohte. Die Erhöhung der Strommenge im Versuch 11 veranlasste weitgehenden Abbau und starke Verharzung. Das erzielte Nitro-

¹⁾ J. chem. Soc. Japan 42, 38, 559 (1921).

²⁾ Diss. Basel 1925.

naphtalin, 0,747 g, macht nur 10,8 % der theoretischen Ausbeute aus. Brauchbare Ergebnisse erzielten wir eigentlich nur bei den Versuchen, wo die Konzentration der Salpetersäure bei 32,36 % und darüber lag (Vers. 4 und 2).

Wir geben noch kurz in Tabelle III die analytischen Belege zu den obigen Stickstoff- bzw. Nitronaphtalinbestimmungen.

Tabelle III.
Titer der Salzsäure 1,0103.

Vers. Nr.	angew. Subst. g	verbrauchte HCl, cm ³	umger. auf n. HCl, cm ³	C ₁₀ H ₇ ·NO ₂ ¹⁾ g	Gehalt %
6	3,0007	0,86	0,8689	0,1504	5,01
5	2,9584	1,57	1,586	0,2745	9,27
3	3,0200	11,30	11,416	1,9758	65,42
4	3,0786	16,49	16,66	2,8833	93,66
2	3,1455	17,77	17,95	3,1071	98,78
9	1,6487	4,00	4,04	0,6994	42,42
10	3,0391	1,24	1,25	0,2166	7,13
11	2,8951	3,75	3,79	0,6557	22,65

3. Chemische Parallelversuche mit derselben Salpetersäure-Konzentration.

Zu jedem der 5 ersten elektrochemischen Versuche der Tabelle I wurde nun ein rein chemischer Parallelversuch durchgeführt, wobei das Naphtalin ebenfalls bei 80° und ebenfalls nur anderthalb Stunden lang mit der Salpetersäure in einem Glaskolben verrührt wurde. Das Naphtalin (Smp. 80°) verflüssigt sich sofort und bleibt umso leichter flüssig, je weiter die Nitrierung fortschreitet, da Nitronaphtalin schon bei 57° (oder 61°) schmilzt. Da Nitronaphtalin bedeutend schwerer ist (D₄₀ = 1,33) als Naphtalin (D^{70,9°} = 0,9777), so sinkt das Produkt nach Massgabe des Fortschreitens der Reaktion immer mehr zu Boden. Die chemischen Versuche unterscheiden sich insofern sehr vorteilhaft von den elektrochemischen, als nur geringe Färbung und keine Harzbildung eintritt; das Produkt besteht nur aus Nitronaphtalin und unverändertem Naphtalin.

Die Bruttoausbeuten in Tabelle IV liegen bei den Versuchen mit geringem Nitrierungsgrad immer noch niedrig; das kommt davon her, dass während des Erhitzens mit der Salpetersäure und während des unerlässlichen Trocknens sich ziemlich viel Naphtalin verflüchtigt.

Beim Vergleich von Tabelle IV mit Tabelle I erkennt man, dass bei den drei verdünnteren Salpetersäuren in der Tat die elektrochemische Nitrierung eine bessere Ausbeute an Nitronaphtalin

¹⁾ 1 cm³ n. HCl entspricht 0,17306 g C₁₀H₇NO₂.

ergibt als die chemische; bei der 6,18-n. und der 8,04-n. Salpetersäure vermischt sich der Unterschied. Die grössere Leistungsfähigkeit der elektrochemischen Nitrierung kommt am stärksten zur Geltung bei den Versuchen 3 und 3 B₂ mit 4,81-n. Salpetersäure, wo der Nitrierungsgrad des Versuchs nach *Tryller* fast dreimal so hoch ist, als bei rein chemischer Nitrierung. Allerdings bleibt die Ausbeute des elektrochemischen Versuchs noch zu niedrig, als dass man an praktische Anwendung der Methode denken könnte. Aber die von *Tryller* behauptete günstige Wirkung der elektrochemischen Nitrierung ist durch dieses Versuchspaar völlig bestätigt. Sie wird freilich teuer erkauft, insofern der elektrochemische Versuch, ganz abgesehen von den Stromkosten, unbrauchbare Nebenprodukte aus einem Teil des Ausgangsmaterials liefert.

Tabelle IV.
Temperatur durchweg 80°; Dauer 1½ Stunden.

Vers. Nr.	C ₁₀ H ₈ g	HNO ₃ cm ³	Gehalt %	Val/ Lit.	Prod. g	Bruttoaus- beute %	C ₁₀ H ₇ ·NO ₂ g	Gehalt %
1 B	6,4	50 ¹⁾	11,51	2,00	5,6	87,5	0,0397	0,71
5 B ₂	6,4	103	16,87	2,93	6,5	101,6	0,1008	1,55
3 B ₂	6,4	63	26,36	4,81	6,7	104,7	1,575	23,5
4 B ₂	6,4	49	32,36	6,18	8,5	132,8	7,869	92,49
2 B ₂	12,8	74,6	40,0	8,04	17,3	135,1	16,19	95,55

Die analytischen Belege sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V.
Titer der Salzsäure 1,0103.

Vers. Nr.	angew. Subst. g	verbrauchte HCl, cm ³	umger. auf n. HCl, cm ³	C ₁₀ H ₇ ·NO ₂	Gehalt %
1 B	2,9601	0,12	0,1212	0,0209	0,71
5 B ₂	3,3835	0,30	0,3031	0,0524	1,55
3 B ₂	3,1993	4,30	4,344	0,7519	23,5
4 B ₂	3,1421	16,62	16,79	2,906	92,49
2 B ₂	3,0373	16,25	16,42	2,814	93,55

In anderer Beziehung können wir übrigens *Tryller* nicht Recht geben. Er meint, Salpetersäure von der Dichte $D = 1,25$ greife Naphtalin selbst in der Hitze nicht mehr an; das ist ein Irrtum. Schon mit der 4,81-n. Salpetersäure ($D = 1,160$) erzielten wir fast ein Viertel der theoretischen Ausbeute, und mit der 6,18-n. Säure ($D = 1,200$) betrug die Ausbeute 92,5%. Bei dieser Konzentration scheint

¹⁾ Es hätten eigentlich 120 cm³ der Säure angewandt werden müssen, um das Verhältnis 6 Mol HNO₃ auf 1 Mol C₁₀H₈ aufrecht zu erhalten.

den Gehaltszahlen nach die elektrochemische Methode noch im Vorteil; aber die absolute Menge des Nitronaphtalins liegt im chemischen Versuch 4 B₂ höher als im elektrochemischen Versuche 4. Bei der Konzentration 8,04-n. ($D = 1,254$), also etwas über der von *Tryller* angeführten, ist ein kleiner Vorsprung der elektrochemischen Nitrierung festzustellen.

4. Bestimmung der Konzentrationserhöhung der Salpetersäure im Anodenraum.

Zur Berechnung der Konzentrationssteigerung im Anodenraum dienen folgende Überlegungen. Wenn wir ausgehen von 80 g 6,18 n. Salpetersäure (32,36%, $D = 1,200$) und 161 Amp.-Min. (= 0,1 Faraday) durchsenden, so werden an der Anode 0,8 g Sauerstoff (aus OH⁻-Ionen) entladen und gleichzeitig wandern 0,1 g H⁺-Ionen weg, so dass also 0,9 g Wasser verschwinden. Statt 80,0 g haben wir dann nur noch 79,1 g Salpetersäure, deren Gehalt nun aber auf 32,73% gestiegen ist. Andererseits sind für die weggewanderten 0,1 g H⁺-Ion zugewandert NO₃⁻-Ionen, von denen entsprechend der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit¹⁾ nur der 0,18te Teil von $6,2 = 1,12$ g in Rechnung zu stellen ist; das macht, auf die 79,1 g Salpetersäure bezogen, eine Konzentrationssteigerung von 32,73% auf 34,1%, oder also im ganzen eine Konzentrationssteigerung um 1,74%.

Bei der experimentellen Bestimmung der Konzentrationssteigerung durch Titration einer Salpetersäure von $D = 1,191$ vor und nach der Elektrolyse fanden wir:

Anfänglich: 5 cm³ = 5,956 g HNO₃ verbrauchten 28,53 cm³ 1,057 n. NaOH = 30,156 cm³ n. NaOH entsprechend 1,900 g HNO₃ oder 31,90%.

Nach 167 Amp.-Min.: 5 cm³ HNO₃ ($D = 1,215$) = 6,0752 g verbrauchten 31,29 cm³ 1,057 n. NaOH = 33,07 cm³ n. NaOH entsprechend 2,0841 g HNO₃ oder 34,306%, bzw. umgerechnet auf 161 Amp.-Min. 34,18%.

Die experimentell gefundene Endkonzentration ist merklich dieselbe wie die oben berechnete; doch zeigte es sich, dass die Konzentrationssteigerung teilweise von einer Volumenabnahme der Säure (um etwa 5%, durch Verdunstung oder Diffusion?) herrührt, so dass der Gesamtsprung von 2,28% grösser ist als bei der Berechnung gefunden wurde.

Das Ergebnis von Rechnung und Messung wird aber durch diese Differenz kaum beeinflusst; es lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Konzentrationssteigerung während der Elektrolyse bei Anwendung von 32-proz. Salpetersäure im günstigsten Fall 2,3% beträgt, oder eine Steigerung von 6,18 n. auf 6,59 n. ausmacht. Doch ist zu berücksichtigen, dass dieses Ergebnis erst im Verlauf der Elektrolyse allmählich erreicht wird.

Wie sich die Konzentration der Salpetersäure in der unmittelbaren Umgebung der Anode verschiebt, kann freilich durch solche Messungen, die sich auf das Gesamtvolumen beziehen, nicht ermittelt werden. Die lokale Konzentrationssteigerung dürfte weit grösser sein, wenn nicht ganz energisch gerührt wird.

5. Kohlendioxydbestimmungen.

Der von *Tryller* behauptete Konzentrationseffekt ist zweifellos nachgewiesen. Indes ist noch ein anderer Unterschied zwischen elektrochemischer und rein chemischer Nitrierung festzustellen. Die niederen Bruttoausbeuten der Tabelle I sowohl als das Aussehen der roten bis braunen Nitrierungsprodukte beweisen, dass das Naphtalin bei der Elektrolyse stark oxydiert wird. *Fr. Fichter* und *G. Bonhôte*²⁾

¹⁾ 0,1808, Überführungszahl von NO₃⁻ bei 80°, *F. Kohlrausch*, Sitzb. preuss. Akad. Wiss. 26, 572 (1902).

²⁾ Helv. 3, 401 (1920).

haben bei anderer Gelegenheit bewiesen, dass bei Anwendung von wässriger Salpetersäure als Anolyt organische Stoffe viel stärker oxydiert werden als bei Anwendung von wässriger Schwefelsäure. Dabei wird natürlich an der Anode Wärme frei, und die Salpetersäure wirkt dann nicht nur mit einer höhern Konzentration als der ursprünglichen, sondern auch bei einer höheren Temperatur als der im Gesamtelektrolyten herrschenden. Wir haben darum zunächst die Ausbeuten an Kohlendioxyd ermittelt, um daraus die Temperatursteigerung berechnen zu können.

Wir bauten den Elektrolysierapparat so um, dass das Anodengas quantitativ aufgefangen werden konnte; dazu war beim Rührer ein Glockenverschluss mit Quecksilberfüllung notwendig. Der Kathodenraum wurde unter demselben Gasdruck gehalten, um einer Änderung der Flüssigkeitsspiegel vorzubeugen, und die Diffusion der Gase durch gründliche Durchtränkung der Tonzelle verhütet. Der ganze Apparat stand in einem Wasserbad und wurde soweit erwärmt, dass das Thermometer im Anolyten 80° zeigte.

Die elektrischen Bedingungen, Strommenge 161 Amp.-Min. und anodische Stromdichte 0,3 Amp./cm², blieben dieselben wie bei den Nitrierversuchen. Zur Bestimmung des Kohlendioxyds wurden die Gase zunächst in einer mit Glaswolle gefüllten U-Röhre von Säuretröpfchen und -dämpfen befreit und dann durch drei gewogene Natronkalkröhren geleitet.

Tabelle VI.

CO₂ in g.

HNO ₃ , Konz.	Vers. I	Vers. II	Vers. III	Vers. IV	Mittel
12,33%	0,2018	0,1861	0,2138	0,2090	0,2027
29,38%	0,4447	0,4585	0,4223	0,4400	0,4414
40,3 %	0,4970	0,4630	0,4915	0,4877	0,4847

Unter Zugrundelegung der molekularen Verbrennungswärme des Naphtalins¹⁾ von 1237,5 Cal. berechnen sich für 1 g C₁₀H₈ 9,66 Cal. Die Kohlendioxydentwicklung, die mit der 12,3-proz. Salpetersäure in 161 Amp.-Min. erhalten wurde, 0,20 g, entspricht 0,058 g Naphtalin, und kann demnach 0,56 Cal. geliefert haben, was genügt, um die 80 cm³ 12,33-proz. Salpetersäure²⁾ von 80° auf 88,09° zu erwärmen. In Wirklichkeit wird nur eine dünne Flüssigkeitsschicht unmittelbar um die Anode herum erwärmt, aber natürlich auf eine höhere Temperatur. Nimmt man als Schichtdicke 1 mm an, so beträgt das entsprechende Flüssigkeitsvolumen bei 3 cm² Oberfläche der Platinanode 0,3 cm³, und diese könnten der Rechnung nach und ohne Berücksichtigung von Wärmeleitung und von Verdampfung auf

¹⁾ E. Fischer, Fr. Wrede, Sitzb. Preuss. Akad. Wiss. 1904, 687.

²⁾ Spez. Wärme 0,8654, Th. W. Richards, A. W. Rowe, Z. physikal. Ch. 64, 187 (1908).

ca. 1800° erhitzt werden! Bei der konzentrierteren, 40-proz. Säure mit dem beinahe 0,5 g Kohlendioxyd betragenden Abbau berechnet sich eine Temperaturerhöhung der 80 cm³ auf ca. 100°.

Die Messungen über den Naphtalinabbau und die durch ihn bedingte Erwärmung der Säureschicht an der Anode führen uns somit zu einer neuen Aufgabe, zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Nitrierung durch verdünnte Salpetersäure.

6. Chemische Nitrierung bei 95—98°.

Eine neue Serie von Versuchen wurde parallel zu den elektrochemischen Versuchen der Tabelle I und zu den rein chemischen Versuchen der Tabelle IV angesetzt, mit dem Unterschied, dass die Temperatur durch Anwendung eines Bades aus Glaubersalzlösung (Sdp. 102°) oder aus einer Mischung von Glycerin und Wasser auf 95—98° gehalten wurde. Sonst wurden alle früheren Bedingungen beibehalten: das Verhältnis 1 Mol Naphtalin auf 6 Mol Salpetersäure, die Nitrierzeit 1½ Stunden, nur die Temperatur wurde um 15—18° erhöht. Tabelle VII enthält die Resultate dieser Nitrierversuche, Tabelle VIII die zugehörigen analytischen Belege der *Kjehldahl*-Analysen.

Tabelle VII.

Vers. Nr.	C ₁₀ H ₈ g	HNO ₃ g	Gehalt %	D	Val/ Lit.	Prod. g	Bruttoausbeute %	C ₁₀ H ₇ ·NO ₂ g	Gehalt %
6 B ₁	5,12	120	11,51	1,065	2,00	4,7	91,8	0,2294	4,88
5 B ₁	6,4	103	16,87	1,096	2,93	6,4	100,0	1,59	24,38
3 B ₁	6,4	63	26,36	1,160	4,81	8,25	128,9	7,66	92,77
4 B ₁	6,4	49	32,36	1,200	6,18	8,45	132,0	8,095	96,0
2 B ₁	12,8	74,6	40,0	1,254	8,04	15,5	121,1	14,8	95,45

Tabelle VIII.

Titer der Salzsäure 1,0103.

Vers. Nr.	angew. Subst. g	verbrauchte Säure cm ³	umger. auf n. HCl, cm ³	C ₁₀ H ₇ ·NO ₂ g	Gehalt %
6 B ₁	3,1528	0,88	0,889	0,1539	4,88
5 B ₁	3,2987	4,60	4,648	0,8043	24,38
3 B ₁	3,0249	15,90	16,064	2,7802	92,77
	3,0701	16,44	16,61	2,8745	
4 B ₁	2,9476	16,18	16,347	2,8291	96,00
2 B ₁	3,0042	16,40	16,569	2,868	95,45

Die höhere Temperatur bei der chemischen Nitrierung hat nun die Verhältnisse völlig umgekrempelt: sämtliche Ausbeuten liegen (abgesehen von den kleinen Differenzen bei 6 B₁ und 2 B₁) höher als bei der elektrochemischen Nitrierung nach *Tryller*, und die Konzentration von 26,37%, die bei *Tryller* einen Nitrierungsgrad von 65,42% ergeben hatte gegenüber nur 23,5% beim chemischen Parallelversuch, hat jetzt, bei der Temperaturerhöhung um 18°, den elektrochemischen Versuch weit überflügelt, indem der Nitrierungsgrad auf 92,8% hinaufgeschneilt ist.

Wir können die Ausbeuten noch mehr steigern, wenn wir die Nitrierungsdauer verlängern. Eine derartige Massnahme hat auch bei den elektrochemischen Versuchen eine Steigerung der Ausbeute zur Folge, vgl. Vers. 9 und 10 der Tabelle I, aber sie verbietet sich dort wegen ungemein gesteigertem Abbau. Bei den rein chemischen Versuchen aber erzielt man durch Ausdehnung der Zeit bei den niedrigeren Konzentrationen noch eine bemerkenswerte Verbesserung, wie die Tabellen IX und X zeigen.

Tabelle IX.

Vers. Nr.	C ₁₀ H ₈ g	HNO ₃ g	Gehalt %	D	Val/Lit.	Prod. e g	Bruttoausbeute %	C ₁₀ H ₇ ·NO ₂	Gehalt %	Dauer Std.
6 B	5,12	120	11,51	1,065	2,00	5,55	108,4	2,875	51,8	22
5 B	6,4	103	16,87	1,096	2,93	8,0	125,0	7,19	89,8	15
3 B	6,4	63	26,37	1,160	4,85	8,3	129,7	7,80	93,96	8

Tabelle X.

Titer der Salzsäure 1,0103.

Vers. Nr.	angew. Subst. g	verbrauchte Säure cm ³	umger. auf n. HCl cm ³	C ₁₀ H ₇ ·NO ₂ g	Gehalt %
6 B	3,0344	8,99	9,083	1,572	51,8
5 B	2,8972	14,90	15,054	2,6053	89,8
3 B	3,1038	16,68	16,853	2,9165	93,96

Diese Verhältnisse lassen sich am besten mit Hilfe der Kurventafel Fig. 1 überblicken.

Wir glauben somit den Schluss ziehen zu dürfen, dass der von *Tryller* beobachtete und auch von uns in der Kurve I bestätigte günstige Effekt der elektrochemischen Nitrierung bei 80° im Vergleich zu den rein chemischen Versuchen der Kurve II gar nicht von der Konzentrationssteigerung herrührt; denn man kann aus der Kurventafel ablesen, dass eine Steigerung der Konzentration um

2,3% maximal nur etwa 5% Verbesserung des Nitrierungsgrades mit sich bringt. Viel grösser ist der von *Tryller* nicht in Betracht gezogene Einfluss der Temperatur, der infolge der Steigerung von 80° auf 95—98° bei 26,3-proz. Salpetersäure den Nitrierungsgrad von 23,5% auf 92,8% hinaufschiessen lässt.

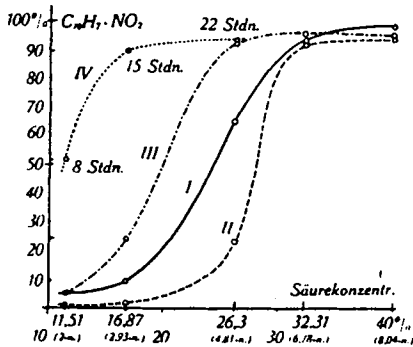


Fig. 1.

Nitrierungskurven.

- I. Elektrochemisch bei 80°
- II. Chemisch bei 80° und 1½ Stunden
- III. Chemisch bei 95—98° und 1½ Stunden
- IV. Chemisch bei 95—98° und längerer Dauer.

7. Die Darstellung von Nitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure.

Da die Literatur nur wenige Angaben über Nitrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit schwacher Salpetersäure¹⁾ bei etwa 100° enthält, so haben wir uns mit diesem Problem noch etwas näher abgegeben.

Zur Durchführung etwas grösserer Ansätze benützten wir einen Rundkolben, dessen Kork eine gläserne Stopfbüchse mit dem *Ostwald'schen* Rührer trägt. So ist der Kolben oben genügend abgeschlossen, um der Verflüchtigung von Naphtalin vorzubeugen. Verwendet man einen Rückflusskühler, so setzt sich alles Naphtalin dort fest und entgeht der Nitrierung. Einzelne Versuche haben wir

¹⁾ Die D. R. P. 157 859 und 164 130 der *A. G. f. Anilinfabrikation* nitrieren mit verdünnter, teilweise mit alkoholischer Salpetersäure, aber nicht Kohlenwasserstoffe, sondern Arylsulfamide. *P. Spindler*, A. 224, 283 (1884), hat die Nitrierung von Benzol mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte und in der Wärme untersucht. Er beobachtete eine Verstärkung der Nitrierwirkung bei höherer Temperatur und langer Dauer (30 Stunden), zugleich aber starke Oxydationswirkung unter Bildung von salpetriger Säure (S. 293). Er schrieb die günstige Wirkung der höheren Temperatur einer Steigerung der thermischen Dissoziation der Hydrate der Salpetersäure zu. — Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe sind vielfach mit verdünnter Salpetersäure in der Seitenkette nitriert worden, vgl. z. B. *M. Konowaloff*, Ж. 36, 237 (1904), der mit HNO₃ D = 1,075 arbeitete.

auch in einer verschlossenen, elektrisch geheizten Glasflasche auf der Schüttelmaschine durchgeführt, wobei der Überdruck 1—1½ Atm. erreichte.

Eine derartige Versuchsserie wurde durch 5 Perioden hindurch fortgesetzt, und jedesmal durch Titration der Säureverbrauch bestimmt, daraus die zu erwartende Ausbeute an Nitronaphtalin berechnet und mit der gefundenen verglichen, und dann die Säure wieder auf das ursprüngliche Volumen und die ursprüngliche Konzentration gebracht und mit frischem Naphtalin geschüttelt. Der Ansatz bestand aus 445 cm³ Salpetersäure D = 1,090 (15,53-proz., 2,686 n.) und je 25,61 g Naphtalin, also im bewährten Verhältnis von 6 Mol HNO₃ auf 1 Mol C₁₀H₈. Die Temperatur wurde auf 96—98° gehalten, sie stieg beim letzten Versuch auf 120°.

Tabelle XI.

Dauer Stdn.	Gehalt des Produkts an C ₁₀ H ₇ ·NO ₂		C ₁₀ H ₇ ·NO ₂ ber. aus Säurever- brauch	Diff. zwischen ber. u. gef. C ₁₀ H ₇ ·NO ₂	HNO ₃ zu anderen Reaktionen verbr. g
	g	%			
8	16,6	55,5	17,71	- 1,11	0,40
8	—	—	19,34	(- 2,10 ¹)	(0,76 ¹)
8	17,01	59,4	20,04	- 3,03	1,10
9	17,61	65,2	19,78	- 2,17	0,79
8	23,79	79,8	28,58	- 5,19	1,89

Das feste Nitriergemisch wurde wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen; aus der wässrigen Lösung liess sich eine kleine Menge 2,4-Dinitro-1-naphtol²⁾ (Martiusgelb) isolieren. Der mit Wasser extrahierte Rückstand, mit Sodalösung gewaschen zur Entfernung brauner naphtolartiger Körper, wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und das zurückbleibende α-Nitronaphtalin mit Alkohol angerieben und mit Schwefelkohlenstoff gelöst, um Dinitronaphtalin zu entfernen; doch löste sich alles in Schwefelkohlenstoff auf. Das Präparat wurde aus Alkohol und zum Schluss aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 57,5^{0 3)}.

0,8798 g verbrauchten nach *Kjedahl* 4,90 cm³ HCl vom Titer 1,0085 entsprechend 4,94 cm³ n. HCl.

C₁₀H₇·NO₂ Ber. N 8,09 Gef. N 7,87%

In der Nitriersäure kann man Kohlendioxyd und Stickstoffdioxyd nachweisen, sowie als Produkt der Oxydation des Naphtalins Phtalsäure, wovon in obiger Versuchsreihe im ganzen 1,7 g isoliert wurden.

¹⁾ Geschätzt.

²⁾ *W. Enz und F. Pfister, Helv. 13, 194 (1930).*

³⁾ Wie *Pascal*, loc. cit., angibt.

Da verdünnte Salpetersäure bei erhöhter Temperatur oxydierend wirkt, kann man nach der angegebenen Methode nur solche aromatische Kohlenwasserstoffe nitrieren, die oxydationsbeständig sind. Anthracen gab beim Erhitzen mit 14,8-proz. Salpetersäure reichlich Anthrachinon, aber nicht die Spur einer Nitroverbindung; noch tiefgreifender wurde Acenaphthen oxydiert, unter starker Gasentwicklung.

8. Zusammenfassung.

Eine kritische Nacharbeit der elektrochemischen Nitrierung von Naphtalin nach D. R. P. 100 417 ergibt, dass in der Tat bei mittleren Konzentrationen von Salpetersäure die Elektrolyse einer auf 80° erhitzten Mischung von Naphtalin und Säure die Nitrierung begünstigt. Allein es ist nicht die Konzentrationssteigerung, welche diesen Effekt hervorruft, sondern die Erhöhung der Temperatur an der arbeitenden Anode, wo ein Teil des Naphtalins bis zu den Endstufen oxydiert wird. Denn wenn man die Temperatur bei rein chemischen Nitrierversuchen auf 95—98° steigert, so kann man mit verdünnter wässriger Salpetersäure glatt α -Nitro-naphtalin darstellen. Bei genügend langer Versuchsdauer, z. B. 15 Stunden, gibt eine 16,87-proz. Salpetersäure ($D = 1,096$) bereits einen Nitrierungsgrad von 89,8%. Diese bisher in der Literatur nicht genügend berücksichtigte Variation der Nitrierung wird am Naphtalin etwas eingehender untersucht.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1930.

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).

Trattato di chimica generale e inorganica, di *Giuseppe Oddo*, Ediz. II, Edizioni *Sundron*, Palermo 1931, XXIV e 885 pag., Lire 90.—.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Gebiete, von *H.E. Fierz-David* und *M. Dohrn*, Bd. XVIa und b, CVII und 3070 SS., Verlag Julius Springer, Berlin, Dez. 1931. RM. 450.—.

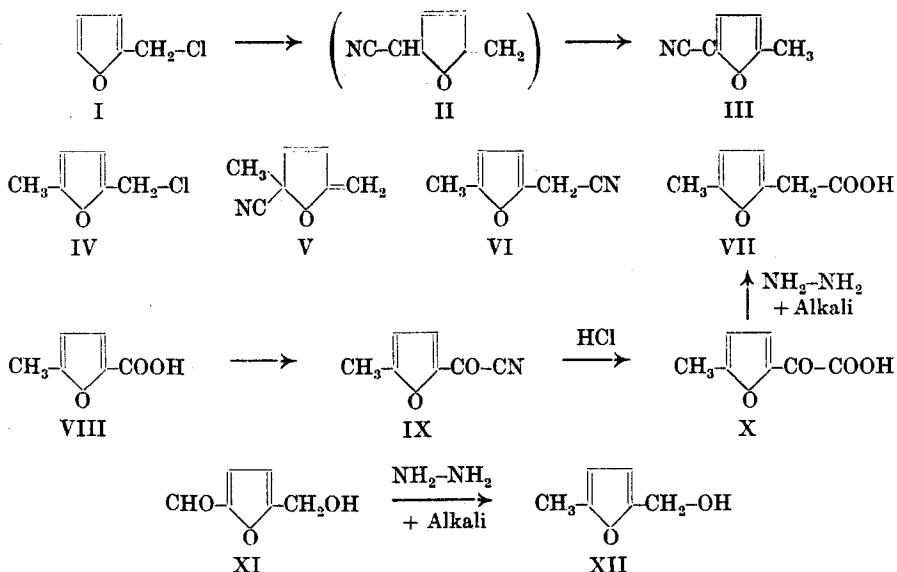
Über 5-Methyl-furfuryl-chlorid

von T. Reichstein und H. Zschokke.

(23. I. 32.)

In früheren Arbeiten¹⁾ ist gezeigt worden, dass sich aus dem Furfurylchlorid (I) von Kirner²⁾ durch Umsatz mit Kaliumcyanid grösstenteils in anomaler Reaktion das Nitril (III) bildet. — Wir fanden jüngst³⁾ hierzu eine vollständige Analogie in der aliphatischen Reihe bei der entsprechenden Umsetzung des Sorbylchlorids und formulierten für die Reaktion eine hypothetische Zwischenstufe (II), die sich unter den Reaktionsbedingungen unter Wiederbildung des Furankerns zu III stabilisiert.

In diesem Zusammenhang interessierte uns das Verhalten des 5-Methyl-furfuryl-chlorids (IV). Falls die Reaktion hier ebenfalls anomal verläuft, so müsste sich dabei eine solche Zwischenstufe (V) fassen lassen, da hier eine Stabilisierung zum Furanderivat nicht mehr möglich ist.



¹⁾ M. M. Runde, E. W. Scott und J. R. Johnson, Am. Soc. **52**, 1284 (1930); T. Reichstein, B. **63**, 749 (1930).

²⁾ Am. Soc. **50**, 1955 (1928).

³⁾ Helv. **15**, 254 (1932).

Der Versuch mit dem sehr labilen 5-Methyl-furfuryl-2-chlorid (IV) zeigte jedoch, dass hier gar keine anomale Reaktion in nachweisbarem Umfang eintritt, vielmehr das Nitril (VI) gebildet wird, welches sich zur 5-Methyl-furfuryl-2-essigsäure (VII) verseifen lässt. Die Konstitution der letzteren steht fest; sie wird nämlich auch erhalten, wenn 5-Methyl-brenzschleimsäure (VIII) über ihr Chlorid ins Cyanid (IX), dieses durch saure Verseifung in die Ketosäure (X) übergeführt und die letztere nach *Wolff-Kishner* mit Hydrazin und Alkali reduziert wird, ein Weg, der sich in unserer früheren Arbeit als sicher erwiesen hat.

Die in 5-Stellung befindliche Methylgruppe hat also offenbar die anomale Reaktion zugunsten der normalen ganz zurückgedrängt. Dies steht in gewissem Widerspruch zum Verhalten der einfachen Allylhalogenide, wo solche Methylgruppen die anomale Reaktion stark begünstigen. Wie in den oben genannten, früheren Mitteilungen ausgeführt wurde, ist die Reaktion des Furfurylchlorids und seiner Homologen jedoch nicht mit den Umsetzungen der einfachen Allylhalogenide, sondern nur mit analogen Dien-Körpern zu vergleichen, gerade hier fehlt aber bisher das Vergleichsmaterial fast vollkommen.

Das 5-Methyl-furfuryl-2-chlorid (IV), welches nach der *Darzenschen* Methode¹⁾ aus 5-Methyl-furfuralkohol (XII) mit Thionylchlorid und Pyridin genau analog wie das niedere Homologe von *Kirner*²⁾ erhalten werden kann, ist viel zersetzlicher als letzteres. Es gelang uns nur ausnahmsweise, den Körper in kleinen Mengen im Hochvakuum zu destillieren, so dass für die Umsetzungen am besten die rohen Ätherlösungen verwendet wurden.

Der als Ausgangsmaterial benötigte 5-Methyl-furfuryl-2-alkohol (XII), den *J. J. Blanksma*³⁾ durch *Cannizzaro'sche* Reaktion des 5-Methyl-furfurols hergestellt hat, bereiteten wir uns einfacher durch Reduktion von 5-Oxymethyl-furfurol (XI) mit Hydrazin und Alkali nach *Wolff-Kishner*.

Wie mir Herr Prof. *John R. Johnson* eben brieflich mitteilt, wurde die Umsetzung des 5-Methyl-furfurylchlorids mit Natriumcyanid von ihm gleichfalls untersucht, mit demselben Resultat, dass keine Umlagerung stattfindet. Wir veröffentlichen daher unsere bisherigen Resultate.

Experimenteller Teil.

5-Methyl-furfuryl-2-alkohol (Formel XII) aus *5-Oxymethyl-furfurol* (Formel XI).

Zu 20 g wasserfreiem Hydrazinhydrat, die sich in einem geräumigen Rundkolben befinden, wird eine Lösung von 25 g krystalli-

¹⁾ C. r. **152**, 1314 (1911).

²⁾ Am. Soc. **50**, 1955 (1928).

³⁾ Chem. Weekblad **9**, 186 (1912); C. **1912**, I, 1119.

siertem Oxymethyl-furfurol in derselben Menge Methylalkohol langsam zugetropft, wobei starke Erwärmung eintritt, die durch Kühlung mit Wasser anfangs etwas gemässigt wird. Nun werden 20 g grob gepulvertes Kaliumhydroxyd zugegeben und geschüttelt, bis alles gelöst ist. Die Lösung erwärmt sich ziemlich stark und beginnt zu schäumen; sollte der Schaum zu hoch steigen, so wird von aussen gekühlt. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hat, wird vorsichtig erwärmt, bis die Reaktion beendet ist, zum Schluss bis eben zum Sieden erhitzt. Dann wird abgekühlt, mit Kohlendioxyd gesättigt und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der mit Pottasche getrocknete Extrakt gibt bei der Destillation im Vakuum 20—21 g farbloses Öl, Sdp. $_{11\text{ mm}}$ 81—83°. Unter 0,5 mm siedet der Körper bei ca. 56—60°, je nach Destillationsgeschwindigkeit. Der p-Nitro-benzoessäure-ester zeigt einen Smp. korr. 84—85°. Blassgelbe Nadelchen aus Benzin.

Der Körper ist identisch mit dem nach *J. J. Blanksma*¹⁾ bereiteten Präparat. (Schmelzpunkt und Mischprobe des p-Nitrobenzoates.) Das hierzu nötige 5-Methylfurfurol, welches meist durch Reduktion von 5-Chlor-methyl-furfurol mit Zinn(II)chlorid gewonnen wurde, wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man die Reduktion in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinkstaub und Essigsäure durchführt. Das in kleinen Mengen nebeneinander entstehende 5-Äthoxy-methyl-furfurol (bei ungenügender Kühlung entstehen steigende Mengen davon) lässt sich durch Fraktionierung entfernen.

5-Chlormethyl-furfurol wiederum stellten wir uns wie folgt her: 20 g krystallisiertes 5-Oxymethyl-furfurol wurden mit 50 cm³ absolutem Äther übergossen und unter Kühlung auf —15° mit Salzsäuregas gesättigt und noch ca. $\frac{1}{4}$ Stunde in der Kälte stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen, die Ätherlösungen mit Eiswasser und stark gekühlter Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation im Hochvakuum gab 15—16 g reines, farbloses Chlormethyl-furfurol, Sdp. $_{1\text{ mm}}$ ca. 90°. Beim Kühlen oder Animpfen krystallisierte es durch. Rasches Arbeiten ist zu empfehlen.

5-Methyl-furfuryl-2-chlorid (Formel IV).

Der Körper ist viel zersetzlicher als das gewöhnliche Furfurylchlorid. Bei der Herstellung ist auf möglichste Reinheit und Trockenheit der Reagentien, gute Kühlung und rasches Arbeiten zu achten.

Eine Lösung von 7 g Methyl-furfuralkohol und 6 g trockenes Pyridin (mit Bariumoxyd entwässert) in 10 cm³ absolutem Äther wurden tropfenweise unter guter Kühlung auf —15° in ein Gemisch

¹⁾ Siehe Anmerkung ²⁾ Seite 250.

von 9 g Thionylchlorid (*Kahlbaum*, wasserklar) und 10 cm³ absolutem Äther gegeben. Pyridinsalze scheiden sich als rötlichgelbe Krusten dabei ab. Sobald alles zugegeben war, wurde noch 10 Minuten in der Kältemischung stehen gelassen, mit Eiswasser in einen Scheidetrichter gespült und nach Zugabe von frischem Äther der Reihe nach mehrmals mit Wasser, verdünnter Salzsäure und ganz verdünnter Natronlauge gewaschen, wobei ständig feines Eis zugegen sein soll. (Tritt bei den Trennungen Emulsionsbildung ein, so ist meist der Versuch misslungen.) Nach dem Trocknen über Natriumsulfat kann der Äther abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert werden: Sdp._{0,2 mm} ca. 30—35°. Da hierbei jedoch sehr häufig vollständige Zersetzung eintritt, so wurde in der Folge darauf verzichtet und die rohe Ätherlösung für weitere Umsetzungen verwendet.

5-Methyl-furyl-2-acetonitril (Formel VI).

Die obige Ätherlösung des rohen 5-Methyl-furfuryl-2-chlorids wurde mit überschüssigem Kaliumcyanid, das in eben der nötigen Menge Wasser gelöst war, energisch geschüttelt und der Äther im Vakuum langsam abgesaugt, ohne das Schütteln zu unterbrechen. Das von Äther grösstenteils befreite Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stunden auf der Maschine weitergeschüttelt, dann mit Äther und verdünnter Natronlauge aufgearbeitet. Die Destillation im Vakuum gab das Nitril als farbloses Öl. Sdp._{10 mm} 79—84°. Es wurde nicht weiter gereinigt.

5-Methyl-furyl-2-essigsäure (Formel VII).

Das obige rohe Nitril wurde mit überschüssigem methylalkoholischem Kali unter Rückfluss gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendet war. Nach Abdampfen des Methylalkohols wurde der Rückstand mit Salzsäure stark angesäuert und mit Äther erschöpft. Durch Abdestillieren des Äthers wurde ein Öl erhalten, das beim Evakuieren bald erstarrte und aus Benzin umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln, Smp. 61—62°. In Wasser leicht löslich.

4,000 mg Subst. gaben 8,78 mg CO₂ und 2,03 mg H₂O ¹⁾

C ₇ H ₈ O ₃	Ber. C 59,99	H 5,74%
	Gef. „ 59,86	„ 5,68%

5-Methyl-furoyl-cyanid (Formel IX).

4,6 g 5-Methyl-brenzschleimsäure (VIII) gaben, in üblicher Weise mit Thionylchlorid gekocht, 4,8 g 5-Methyl-furoyl-chlorid vom Sdp._{11 mm} ca. 82°. Diese wurden in 25 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 1,3 g wasserfreier Blausäure vermischt. Dazu wurde unter Kühlung auf —15° 3,5 g absolutes Pyridin zugetropft. Nach halbstündigem Stehen wurde filtriert und mit Äther nachgewaschen,

¹⁾ Mikroanalysen von den Herren *M. Furter* und *A. Brack*.

die Ätherlösungen mit Eiswasser ausgewaschen und getrocknet. Die Destillation im Vakuum gab 2,5 g fast farbloses Destillat, Sdp. $_{11\text{ mm}}$ ca. 100° , welches bald erstarrte. Aus Petroläther fast farblose Krystalle, Smp. 55° .

5-Methyl-furoyl-2-ameisensäure (Formel X).

2 g des obigen Cyanids wurden mit 12 cm³ Salzsäure einige Stunden geschüttelt und dann 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit Wasser in einen Extraktionsapparat gespült und 20 Stunden mit Äther extrahiert. Die getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Verdampfen einen krystallisierten Rückstand, der im Hochvakuum destilliert und aus wenig Benzol umkrystallisiert wurde. Sdp. $_{1\text{ mm}}$ ca. 100° ; Smp. korr. $90\text{—}91^{\circ}$. Für die Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert, wodurch der Schmelzpunkt nicht weiter verändert wurde.

4,058 mg Subst. gaben 8,09 mg CO₂ und 1,42 mg H₂O

C ₇ H ₆ O ₄	Ber. C 54,53	H 3,93%
	Gef. „ 54,38	„ 3,92%

Durch Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln werden je nach den Bedingungen farblose Nadeln oder gelbliche Körner erhalten. Die letztern schmelzen etwas niedriger als die Nadeln, was jedoch nur bei raschem Erhitzen beobachtet wird, da sie sich sonst bei ca. 84° in die weissen Nadeln umwandeln, bei langsamem Erwärmen tritt die Umwandlung bei noch tieferer Temperatur ein.

5-Methyl-furyl-2-essigsäure aus 5-Methyl-furoyl-ameisensäure.

0,7 g 5-Methyl-furoyl-ameisensäure wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst, zunächst mit 1 g wasserfreiem Hydrazinhydrat und hierauf mit der Lösung von 1,1 g Natrium in 15 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Beim Erwärmen trat Gasentwicklung ein, es wurde im Ölbad zunächst auf 180° und nach Abdampfen aller Lösungsmittel die trockene Masse noch ca. 10 Minuten auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in wenig Wasser gelöst, eine Spur Schmierer durch Äther entfernt und die klare Lösung mit Salzsäure kräftig angesäuert. Durch Ausschütteln mit Äther wurde die Säure sofort krystallisiert erhalten. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum destilliert und aus Benzin umkrystallisiert. Ausbeute ca. 0,4 g, Smp. $61\text{—}62^{\circ}$. Die Mischprobe mit obiger, aus 5-Methyl-furfurylchlorid erhaltener Säure zeigt keine Depression.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Eidgen. Technische Hochschule.

Über Sorbylchlorid

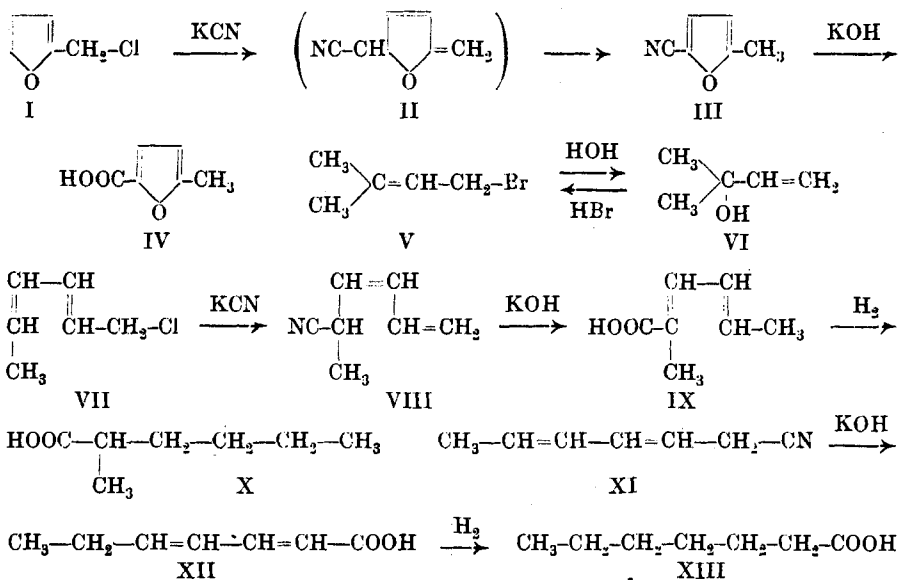
1. Mitteilung

von T. Reichstein und G. Trivelli¹⁾.

(12. I. 32.)

Den ersten Anstoss zu dieser Untersuchung gab eine merkwürdige Reaktion in der Furangruppe, zu der wir eine Analogie in der aliphatischen Reihe suchten. Diese erste Mitteilung geht daher vor allem auf diese Analogie ein.

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde die bemerkenswerte Umsetzung des Furfurylchlorids (I) mit Kaliumcyanid, die hauptsächlich zum Nitril (III) der 5-Methyl-brenzschleimsäure (IV) führt³⁾, in Parallele gesetzt zu bekannten anomalen Reaktionen von Allylderivaten, wie dem gegenseitigen Übergang von (V) und (VI), trotzdem gerade mit Kaliumcyanid eine analoge anomale Umsetzung bei zwei einfachen Vertretern dieser Reihe nicht beobachtet werden konnte. Es wurden



dort bereits Versuche zur Herstellung des Sorbylchlorids (VII) angekündigt, dessen Bau viel weitgehender dem des Furfurylchlorids entspricht, als es bei diesen einfachen Allylderivaten der Fall war.

¹⁾ Auszug aus der später erscheinenden Diss. *Trivelli*.

²⁾ B. 63, 749 (1930).

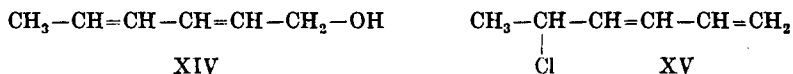
³⁾ Dasselbe Resultat erhielten unabhängig und fast gleichzeitig *M. M. Runde*, *E. W. Scott* und *J. R. Johnson*, Am. Soc. 52, 1284 (1930).

Es wurde also die „Dien“-Natur des Furfurylchlorids für die anomale Reaktionsweise verantwortlich gemacht. Dass der Furankern als wahres „Dien“ reagieren kann, ist neuerdings wieder von *O. Diels* und *K. Alder*¹⁾ bestätigt worden.

Durch Umsatz des Sorbylchlorids (VII) mit Kaliumcyanid müsste bei analogem „anomallem“ Verlauf ein Nitril (VIII) erwartet werden, das nach Verseifung eine Heptadiensäure (IX) liefert, die durch Hydrierung in Methyl-butyl-essigsäure (X) übergeht. Dagegen musste bei „normalem“ Reaktionsverlauf über die entsprechenden Zwischenstufen (XI) und (XII) schliesslich n-Heptylsäure (XIII) entstehen.

Der Versuch mit dem weiter unten beschriebenen Sorbylchlorid lehrte, dass tatsächlich das erstere der Fall ist, es tritt anomale Umsetzung in der erwarteten Art ein. Das erhaltene Nitril liefert nämlich bei energischer Verseifung eine hübsch krystallisierte Heptadiensäure, der die Formel IX oder eine analoge mit anderer Lage der Doppelbindungen zukommen muss, da bei der Hydrierung daraus Methyl-butyl-essigsäure entsteht. Die eigenartige Umsetzung des Furfurylchlorids findet somit eine vollständige Analogie in der aliphatischen Reihe.

Als geeignetes Material zur Gewinnung des Sorbylchlorids erschien der Sorbinalkohol²⁾. Wird dieser nach der Methode von *Darzens*³⁾ in Äther mit Pyridin und Thionylchlorid behandelt, so entsteht ein Chlorid, welches einheitlich zu sein scheint. Der Körper hat ein sehr reaktionsfähiges Chloratom und reagiert mit verdünnter Silbernitratlösung sofort schon in der Kälte. Für die Struktur kommen ausser der Formel VII des Sorbylchlorids natürlich noch andere in Betracht, nach den Umsetzungen besonders Formel (XV). Auf



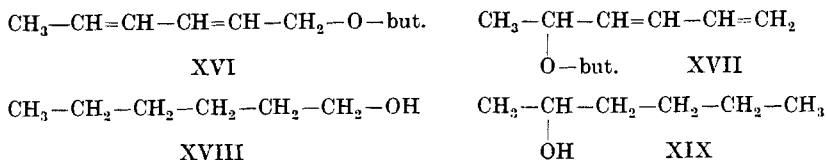
einen möglichst eindeutigen Konstitutionsbeweis war hier Wert zu legen, denn Austauschreaktionen sind nach dem eingangs erwähnten gänzlich unzulänglich. Eine Hydrierung bot wenig Aussicht auf Erfolg, da dadurch das Chloratom eliminiert worden wäre. Das sicherste schien der oxydative Abbau mit Ozon oder Permanganat. Aus VII musste dabei unter anderem Chloressigsäure entstehen, während XV α -Chlor-propionsäure liefern sollte. (Durch Versuche wurde zunächst festgestellt, dass sich diese beiden Chlorsäuren nach Umsatz mit Phenolat als Phenoxy-essigsäure resp. Phenoxy-propionsäure auch in kleinen Mengen leicht fassen und identifizieren lassen.) Bei der Ozonisation wurde nun ausschliesslich Chloressigsäure in guter Ausbeute erhalten, womit die Formel VII des wahren Sorbylchlorids für unseren Körper in hohem Grade sichergestellt ist.

¹⁾ A. 490, 243 (1931).

²⁾ Vgl. anschliessende Mitteilung.

³⁾ C. r. 152, 1314 (1911).

Als weiteres Beispiel einer Umsetzungsreaktion wählten wir die Reaktion mit dem Silbersalz einer organischen Säure, und zwar mit trockenem Silberbutyrat in absolutem Äther. Hierbei tritt normale und anomale Reaktion gleichzeitig ein, es entsteht ein Gemisch von Estern, denen die Formeln XVI und XVII zukommen, da nach



Hydrierung und Verseifung ein Gemisch von Hexylalkoholen entstand, welches sich als Gemisch von n-Hexanol-1 mit Hexanol-2 erwies, da durch Oxydation mit Permanganat n-Caprinsäure, sowie reines Methyl-butyl-keton entstand. (Das letztere war einheitlich, somit hat die Bildung von Hexanol-3 nicht stattgefunden).

Weitere Umsetzungen des Sorbylchlorids, besonders solche mit Phenolen und Ketonen, sind in Untersuchung.

Experimenteller Teil.

Sorbylchlorid (Formel VII).

4,5 g krystallisierter Sorbylalkohol werden in 20 cm³ absolutem Äther und 4,4 g trockenem Pyridin (über Bariumoxyd entwässert) vermischt und diese Mischung unter ständigem Umschütteln und Eiskühlung zu 6,2 g Thionylchlorid, welches ebenfalls mit etwas absolutem Äther vermischt wird, zutropfen gelassen. Jeder Tropfen verursacht die Bildung eines weissen Niederschlages von Pyridinsalz. Nachdem alles zugegeben ist, hat sich ein fester Kuchen am Boden des Kolbens abgesetzt. Es wird noch ca. ¼ Stunde unter Feuchtigkeitsausschluss bei 0° stehen gelassen und dann nach Zugabe von feinem Eis und Wasser getrennt. Die Ätherschicht wird möglichst rasch je mehrmals mit verdünnter Salzsäure, ganz verdünnter Natronlauge und schliesslich mit Wasser gewaschen, wobei ständig feines Eis zugegen sein soll. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird im Vakuum destilliert. Ausbeute 2,8 g Destillat vom Sdp. bis 60° bei 12 mm; es hinterbleiben ca. 2 g dicker Kolbenrückstand. Bei der Rektifikation im Spiralkolben geht der Körper unter 12 mm Druck scharf bei 45,5° über¹⁾. Es ist eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, an der Luft offenbar ziemlich rasch zersetzlich, sodass er jedesmal für den Gebrauch frisch hergestellt wurde. Eine einen Tag alte Probe gab

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Bei späteren Versuchen zeigte es sich, dass oftmals, wahrscheinlich durch ganz geringe Variation der Versuchsbedingungen ein Produkt entsteht, das unscharf siedet, sodass fraktioniert werden muss. Die sichere Reinherstellung wird in einer späteren Mitteilung beschrieben.

bei der Analyse 26,73% Chlor statt der berechneten 30,17%. Das Chloratom ist sehr beweglich; mit alkoholischer sowie auch sogar mit wässriger Silbernitratlösung tritt sofort Abscheidung von Silberchlorid ein. (Bei der Herstellung scheint ein etwas grösserer Überschuss von Pyridin und Thionylchlorid nicht zu schaden).

Ozonisation des Sorbylchlorids und Nachweis der Chloressigsäure.

1 g reinstes Sorbylchlorid wurde in 20 cm³ reinstem, absolutem Cyclohexan gelöst und bei 0° ozonisiert. Das Ozonid schied sich bald als dickes Öl ab. Nach ca. 3 Stunden entfärbte die überstehende Lösung kein Brom mehr. Das Cyclohexan wurde im Vakuum abgesaugt, das hinterbleibende dickflüssige Ozonid mit etwas Wasser aufgeschwemmt und so lange 5-proz. wässrige Permanganatlösung zugegeben, bis die Farbe auch nach einigem Schütteln bestehen blieb. Nach kurzem Erwärmen bis eben zum Sieden und Abkühlenlassen wurde analog nachoxydiert, es wurde noch eine beträchtliche Menge Permanganat aufgenommen. Zum Schluss wurde wiederum aufgeköcht, um den Braunstein filtrierbar zu machen, und abgesaugt. Das klare Filtrat betrug ca. 70 cm³; um darin etwa vorhandene Chloressigsäure oder Chlorpropionsäure nachzuweisen, hat sich das folgende Verfahren in Vorversuchen als praktisch erwiesen. Es wurden 5 g Phenol sowie ca. 6 g festes Kaliumhydroxyd zugefügt und die Lösung 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde stark angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und diesem mit wenig verdünnter Sodalösung die Säuren entzogen. Nach gründlicher Entfernung noch anwesender Phenolreste durch Äther wurden die Säuren wieder in Freiheit gesetzt und mit Äther gesammelt. Beim Abdampfen des letzteren hinterblieb ein Rückstand, der nach kurzem Evakuieren erstarrte. Smp. roh 98—99°. Nach Destillation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Benzin ca. 0,1 g farblose Blättchen, Smp. korr. 99—100°. Synthetische Phenoxy-essigsäure, sowie Mischprobe genau gleich. Mit der bei 117,5° korr. schmelzenden α -Phenoxy-propionsäure wurde dagegen eine beträchtliche Depression beobachtet.

Bei dem Versuch, das Sorbylchlorid gar nicht zu ozonisieren, sondern direkt mit Permanganat zu oxydieren, wurde dieselbe Säure erhalten, nur in viel schlechterer Ausbeute; auch musste fünfmal umkrystallisiert werden bis zum konstanten Schmelzpunkt.

Umsetzung mit Kaliumcyanid.

2,6 g Sorbylchlorid (dieses Produkt war noch aus einem Sorbinalkohol vom Smp. 20° gewonnen) wurden mit der Lösung von 4 g Kaliumcyanid (pro analysi) in möglichst wenig Wasser einen Tag lang auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde das durchdringend nitrilartig riechende Öl mit Äther gesammelt, mit Wasser gewaschen

und über Sulfat getrocknet. Die Destillation im Vakuum gab 1,9 g Rohprodukt vom Sdp. ca. 60—80° bei 12 mm, das nicht weiter gereinigt wurde.

Hexadien-2-carbonsäure (Formel IX, wobei die Lage der Doppelbindungen nicht bewiesen ist).

1,8 g des rohen Nitrils wurden mit alkoholischem Kali (4 g festes KOH enthaltend) 20 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die anfangs starke Ammoniakentwicklung war dann vollständig beendet. Es wurde nach Zusatz von 20 cm³ Wasser stark eingeengt, bis aller Alkohol vollständig entfernt war, die alkalische Lösung dann zur Reinigung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und hierauf angesäuert, die ausfallende Säure mit Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Destillation im Vakuum gab ein gelbliches Destillat, das sofort erstarrte; Sdp._{12 mm} ca. 130°. Aus Benzin farblose Krystalle; Smp. 102,5—103,5°. Ausbeute 0,3 g. Zur Analyse wurde noch im Hochvakuum sublimiert.

(Analyse von Herrn A. Brack)

3,753 mg Substanz gaben	9,14 mg CO ₂	und	2,67 mg H ₂ O
7,614 mg Substanz verbrauchten	3,024 cm ³	0,02-n. Lauge	
C ₇ H ₁₀ O ₂	Ber. C 66,66	H 8,00%	Äquiv.-Gew. 126,08
	Gef. „ 66,39	„ 7,96%	„ „ 126,0

Aus einer anderen Probe, die weniger energisch verseift wurde, ist eine Säure erhalten worden, die flüssig blieb; wahrscheinlich tritt durch die lange Behandlung mit Alkali eine Verschiebung der Doppelbindungen in die konjugierten Stellungen ein, wodurch meist eine Erhöhung des Schmelzpunktes eintritt.

Hydrierung der Heptadiensäure und Nachweis der Methyl-butyl-essigsäure.

Ca. 0,25 g der reinen Säure wurden in absolutem Äther mit 0,2 g Platinoxid hydriert. Nach 15 Minuten waren 120 cm³ Wasserstoff aufgenommen, von da ab betrug die Absorption noch ca. 5 cm³ pro Stunde, wahrscheinlich unter hydrierender Spaltung des Äthers. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Erhalten wurden ca. 0,25 g farbloses Öl, das sich gegen Permanganat in Soda gesättigt erwies. Sdp._{12 mm} ca. 100°.

Zur Charakterisierung wurden die 2 folgenden Derivate hergestellt, die sich durch Vorversuche als zum Nachweis am günstigsten erwiesen haben.

p-Anisidid. Die Säure wurde durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Kochen mit Thionylchlorid ins Chlorid übergeführt und dieses im Vakuum destilliert. Die Hälfte davon wurde in überschüssige absolut ätherische p-Anisidinlösung eingetragen, und die Mischung im Scheidetrichter mehrmals je mit verdünnter Salzsäure, Natronlauge und Wasser ausgewaschen. Der beim Verdampfen des Äthers hinter-

bleibende Rückstand wurde aus Benzin umkrystallisiert. Smp. 103—103,5°. Synthetisches Anisidid aus Methyl-butyl-essigsäure sowie Mischprobe schmolzen genau gleich.

p-Brom-anilid. Aus der zweiten Hälfte des Chlorids wie oben mit überschüssigem p-Bromanilin in Äther bereitet. Aus Benzin umkrystallisiert. Ebenfalls farblose Krystalle. Smp. 114—114,5°. Schmelzpunkt und Mischprobe mit analogem Derivate von Methyl-butyl-essigsäure genau gleich.

Da bei der Identifizierung von Fettsäuren grosse Vorsicht geboten ist, haben wir durch Vergleich der Derivate von n-Heptylsäure, Methyl-butyl-essigsäure und Äthyl-propyl-essigsäure festgestellt, dass die Unterschiede im Schmelzpunkt genügend gross sind und die Mischproben deutliche Depressionen geben; nachfolgend darüber eine Übersicht.

Derivat von	n-Heptylsäure	Methyl-butyl-essigsäure	Äthyl-propyl-essigsäure
Anilid	62°	98°	94°
p-Bromanilid . .	94°	114°	148°
p-Toluidid . . .	79,5°	85°	129°
p-Anisidid . . .	91°	103°	120°

Reine Methyl-butyl-essigsäure zum Vergleich wurde von Herrn cand. chem. J. O. Schwarz wie folgt bereitet: Propionester und Oxalester wurden mit trockenem Äthylat kondensiert und der entstandene Oxal-propionester nach Wislicenus und Kiesewetter¹⁾ durch Erhitzen unter Kohlenoxydabspaltung in Methyl-malonester übergeführt. Der reine Methyl-malonester wurde mit Butylbromid butyliert und verseift. Die in hoher Reinheit erhaltene Methyl-butyl-malonsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin völlig gereinigt und gab bei der Spaltung das gewünschte Produkt. Die Äthyl-propyl-essigsäure wurde von Hrn. cand. chem. A. Grüssner analog hergestellt, ausgehend von Buttersäure-ester und Oxalester; der Monoäthyl-malonester wurde propyliert.

Umsetzung des Sorbylchlorids mit Silberbutyrat.

5 g gefällttes und im Hochvakuum bei 100° getrocknetes Silberbutyrat wurden in einem Rundkolben mit absolutem Äther gedeckt und nach Zugabe von 2 g Sorbylchlorid unter öfterem Durchschütteln einen Tag stehen gelassen. Hierauf wurde noch ¼ Stunde gekocht und von Silbersalzen abfiltriert. Die Destillation im Hochvakuum ergab 1,8 g farbloses Öl von intensivem Estergeruch. Sdp._{0,15 mm} ca. 40—50°.

Das Rohprodukt wurde in ca. 20 cm³ gereinigtem Äthylalkohol mit 0,2 g Platinoxid hydriert. Es wurden sehr rasch 600 cm³ Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung still stand. Nach Abfiltrieren des Katalysators, Nachwaschen mit Äther und Abdestil-

¹⁾ B. 27, 796 (1894).

lieren desselben, bis Alkohol anfang überzugehen, wurden 6 cm³ 50-proz. Kalilauge zugegeben und ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde mit Kohlensäure gesättigt und 10 mal mit kleinen Portionen Pentan ausgezogen, von denen jede zweimal mit wenig Wasser gewaschen wurde. (Auf diese Weise lässt sich der Hexylalkohol sauber und ohne den störenden Äthylalkohol gewinnen.) Die Destillation im Vakuum gab ca. 0,7 g farbloses Öl von Hexanolgeruch, Sdp._{11 mm} ca. 52—55°. Aus einem Teil wurde der 3,5-Dinitrobenzoesäure-ester hergestellt, der aber sehr tief und unscharf schmolz, bei ca. 25°, somit also ein Gemisch darstellte. Zur Trennung wurde mit Permanganat oxydiert. Zu diesem Zweck wurde der Rest des Alkoholgemisches (0,5 g) in einem Destillierkolben mit der wässrigen Lösung von 1,2 g Kaliumpermanganat und einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt. Unter Schütteln wurde allmählich erwärmt, und nachdem die Farbe des Permanganats verschwunden war, solange destilliert als noch Öltröpfchen übergingen. Das Destillat zeigte Ketongeruch, es wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand ins Semicarbazon übergeführt. Aus Benzol farblose Krystalle; Smp. korr. 119—121°. Das zum Vergleich hergestellte Semicarbazon von Methyl-butyl-keton wurde aus Benzol umkrystallisiert; Smp. korr. 121—122°. Mischprobe 120—121°. Von sekundären Alkoholen dürfte in der Mischung somit nur n-Hexanol-2 vorhanden gewesen sein, sonst hätte das Semicarbazon kaum so rasch den richtigen Schmelzpunkt gehabt.

Der Rückstand der Destillation wurde mit Schwefelsäure angesäuert und dann so viel Bisulfit zugetropfelt, bis der Braunstein eben gelöst war. Mit Äther konnte eine sehr geringe Menge Säure entzogen werden, die im Vakuum destilliert und über das Chlorid ins Anilid übergeführt wurde. Aus Benzin farblose Nadelchen Smp. 92—94°. Das Anilid aus *Kahlbaum'scher* Capronsäure zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Smp. 95—96°. Die Mischprobe schmolz bei 94—96°.

Es ist somit ein Gemisch von n-Hexanol-1 und Hexanol-2 vorhanden gewesen.

Zürich, Institut für allgemeine Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

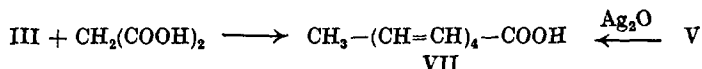
Über Hexa-dienol, Octa-trienol und Deca-tetraenol

von T. Reichstein, C. Ammann und G. Trivelli.

(21. XII. 1931.)

Vorliegende Arbeit bezweckte zunächst die Herstellung des Sorbinalkohols (II), um von diesem zum Sorbylchlorid¹⁾ zu gelangen. Da kompliziertere Vertreter von Polyen-alkoholen in letzter Zeit vielfach in der Natur aufgefunden wurden und eine wichtige Rolle zu spielen scheinen, war es auch an und für sich von Interesse, hier die einfachsten Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen. Aus diesem Grunde wurden die Versuche noch auf die zwei folgenden höheren Glieder, das Octa-trienol und das Deca-tetraenol (VI) ausgedehnt.

Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Bereitung der erwähnten Alkohole kamen die entsprechenden Aldehyde in Betracht. — Der Sorbinaldehyd (I) ist in mehr oder weniger reinem Zustand schon etwas länger bekannt, eine gute Vorschrift für seine Bereitung, sowie für den nächst höheren Aldehyd, das Octa-trienal (III), gaben unlängst *R. Kuhn* und *M. Hoffer*²⁾, Reinigungsmethoden sind kürzlich nachgetragen worden³⁾. Das Deca-tetraenal (V) endlich ist in den Nachläufen des nach genannten Autoren bereiteten Aldehydgemisches enthalten, da die entsprechende Fraktion durch Oxydation mit Silberoxyd dieselbe Deca-tetraensäure (VII) liefert, wie sie durch Umsetzung von (III) mit Malonsäure entsteht. Über die Bisulfitverbindung lässt sich der Körper auch in krystallisiertem Zustand fassen.



Für die Reduktion ungesättigter Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen sind in neuerer Zeit verschiedene Methoden bekannt geworden; die wichtigsten sind die Behandlung mit Aluminiumalkoholaten⁴⁾ und Magnesium-halogen-alkoholaten⁵⁾. Beim Sorbinaldehyd hatten Reduktionsversuche mit Aluminium-äthylat nach

¹⁾ *Helv.* **15**, 254 (1932).

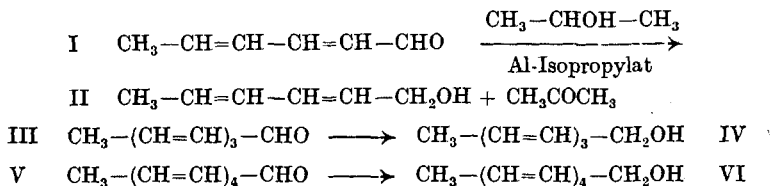
²⁾ *B.* **63**, 2164 (1930).

³⁾ *B.* **64**, 1977 (1931).

⁴⁾ *Meerwein* und *R. Schmidt*, *A.* **244**, 221 (1925), patentiert von der Firma *Schmitz & Co. G.m.b.H.*, Düsseldorf, vom 13. VI. 1924 in Deutschland. Primäre Anlagerung vgl. *Meerwein*, *B.* **53**, 1830 (1920); *Verley*, *Bl.* [4] **37**, 537 und 871 (1925); *Ponndorf*, *Zeitschr. angew. Ch.* **39**, 138 (1926); *Diss. Armin Migge*, Königsberg 1927; *Diss. Walter Lenz*, Königsberg 1927 (für Ketone).

⁵⁾ *Diss. Bruno Kirschmick*, Königsberg 1927.

Meerwein gar keinen Erfolg, wohl aber solche mit Aluminium-isopropylat in Isopropylalkohol nach *Ponndorf*, wobei der Isopropylalkohol in Aceton übergeführt wird, das ständig abdestilliert und so aus dem Gleichgewicht ausscheidet. Auf dieselbe Weise konnten die zwei höheren Aldehyde reduziert werden.



Die so aus den rohen Aldehyden bereiteten Alkohole sind Gemische, aus denen aber leicht die reinen, schön krystallisierten Körper abgeschieden werden können. Dass ihnen die obigen Formeln zukommen, ist bei den beiden ersten Gliedern II und IV durch Hydrierung bewiesen, da sofort die entsprechenden gesättigten normalen Alkohole rein erhalten wurden. Der Körper VI wurde bis jetzt erst versuchsweise in kleiner Menge hergestellt, der Hydrierungsversuch steht dort noch aus. Die in reichlicher Menge nebenbei erhaltenen öligen Anteile geben dagegen auch nach guter Fraktionierung keine einheitlichen Hydrierungsprodukte, wodurch erwiesen ist, dass es sich hier nicht bloss um die möglichen cis-trans-Isomeren handeln kann.

Der reine Sorbinalkohol bildet lange farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 30,5—31,5° gefunden wurde. Das Octa-trienol bildet sehr feine, farblose Nadeln, die zu einer asbestartigen Masse verwachsen sind, es schmilzt bei 100°. Das Deca-tetraenol endlich ist ebenfalls noch farblos, das erst einmal bereitete Präparat schmolz bei 122—124°, war nach der Analyse aber schon etwas anoxydiert. Alle drei Körper, besonders die höheren, sind leicht oxydabel und zerfliessen an der Luft oder werden klebrig, im Vakuum eingeschmolzen waren sie viele Monate haltbar.

Experimenteller Teil.

Bereitung der Aldehyde Hexa-dienal, Octa-trienal und Deca-tetraenal.

Die Kondensation von Crotonaldehyd mit Acetaldehyd geschah nach den Angaben von *Kuhn* und *Hoffer*¹⁾ unter geringen Variationen. Eine Kühlung des Rückflusskühlers mit Kältelösung lässt sich auch bei Ansätzen von 1 kg umgehen, wenn das Gemisch zunächst im gut verschlossenen Kolben luftfrei bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen und erst dann unter Rückfluss erhitzt wird. Vor der Aufarbeitung erwies es sich als vorteilhaft, die berechnete Menge

¹⁾ B. 63, 2164 (1930); 64, 1977 (1931).

verdünnter Salzsäure, die zur Neutralisation des Piperidins nötig ist, zuzugeben. Nach energischem Schütteln wird die wässrige Schicht dann so gut als möglich abgelassen, die klare Ätherlösung abgegossen und mit Natriumsulfat getrocknet, während die in grosser Menge erhaltenen Emulsionen durch Behandlung mit sehr viel ausgeglühtem Natriumsulfat, Filtration und Auswaschen mit Äther aufgearbeitet werden können. Die vereinigten Ätherlösungen kommen nach Zusatz von einer Spur Hydrochinon möglichst sofort zur Fraktionierung, die luftfrei auszuführen ist. Nach Abdestillieren des Vorlaufs und Hexa-dienals im Wasserstrahlvakuum wurden die höheren Teile sofort im Hochvakuum weiter fraktioniert.

Aus 560 g Crotonalkohol und 670 g Acetaldehyd wurden erhalten:

ca. 120 g roher Sorbinaldehyd	Sdp. 12 mm	58—68°
„ 80 „ rohes Octa-trienal	Sdp. 0,5 mm	57—68°
„ 20 „ rohes Deca-tetraenal	Sdp. 0,5 mm	90—105°

Reinigung des Deca-tetraenals.

Der Körper lässt sich analog wie das niedere Isomere mit Bisulfit reinigen.

10 g frisch destilliertes rohes Deca-tetraenal (die Probe war allerdings schon mehrere Monate alt) wurde mit der dreifachen Menge 35-proz. Bisulfitlösung energisch geschüttelt. Erst nach Durchschütteln mit 50 cm³ Äther schied sich eine geringe Menge fester Bisulfitverbindung als Zwischenschicht ab, die scharf abgesaugt und dann mit Äther gut ausgewaschen wurde.

Beim Zerlegen mit verdünnter Sodalösung und Äther hinterliess der letztere einen festen gelben Rückstand, der aus wenig Benzin umkrystallisiert wurde. Blassgelbe flache Nadeln, Smp. korr. 95—98°. Ausbeute 0,5 g. Es ist wahrscheinlich, dass frisch hergestellter roher Aldehyd eine bessere Ausbeute geben würde. Der Körper ist an der Luft zersetzlich, im Vakuum eingeschmolzen aber einige Zeit gut haltbar.

Oxydation des Deca-tetraenals zur Deca-tetraensäure.

0,1 g des krystallisierten Aldehyds wurde mit frisch aus 1 g Silbernitrat ausgefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd, das in ca. 1 cm³ Wasser aufgeschwemmt war, versetzt. Nach Zugabe von ca. 2 cm³ Alkohol und einigen Tropfen verdünnter Natronlauge wurde unter energischem Schütteln ganz langsam bis zum Sieden erhitzt. Daraufhin wurde von den Silbersalzen abfiltriert, mit heissem Wasser nachgewaschen und die klare Lösung durch längeres Erwärmen im Vakuum von Alkohol befreit. Auf Zusatz von Essigsäure fiel die Deca-tetraensäure schon ziemlich rein aus. Da diese aber keinen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt, wurde sie in den l. c.

beschriebenen Methylester übergeführt. Nach Sublimation im Hochvakuum (ca. 130°) wurden aus Methylalkohol fast farblose Blättchen erhalten, die bei 139,5—141° korr. schmolzen. Ein Vergleichspräparat, das aus Octa-trienal mit Malonsäure bereitet worden war, sowie die Mischprobe verhielten sich genau gleich.

Aus 1 g rohem Deca-tetraenal (Sdp. 0,5 mm 90—105°) wurde nach analoger Oxydation 0,1 g reine, aus Eisessig umkrystallisierte Deca-tetraensäure gewonnen.

Hexa-dienol (Sorbinalkohol), Formel II.

Nach vergeblichen Versuchen mit Aluminium-äthylat lieferte die *Ponndorf'sche* Methode¹⁾ gute Resultate. Der verwendete absolute Isopropylalkohol wurde zunächst über gebranntem Kalk, dann nochmals über Bariumoxyd entwässert. Für die Bereitung des Aluminium-isopropylates wurden 25 g Aluminiumspäne, die durch Abätzen mit heisser Natronlauge, Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und durch Erhitzen im Vakuum getrocknet worden waren, mit ca. 300 cm³ absolutem Isopropylalkohol, der ca. 1 g Quecksilberchlorid enthielt, bis zur Lösung des Aluminiums unter Rückfluss erhitzt (ca. 2—3 Stunden). Falls die Reaktion nicht einsetzt, so kann etwas Jod und Kupferpulver und eventuell noch etwas Quecksilberchlorid zugegeben werden. Dann wird der überschüssige Isopropylalkohol abdestilliert, er kann für die Reduktionen vorteilhaft verwendet werden, da er absolut wasserfrei ist. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Das Isopropylat geht unter 0,3 mm Druck bei ca. 130—140° über und wird in kleinen Ampullen eingeschmolzen, es erstarrt nach einigen Tagen.

25 g roher Sorbinaldehyd wurden mit 4—5 g Aluminium-isopropylat und 50 cm³ wasserfreiem Isopropylalkohol versetzt und langsam aus einem Ölbad destilliert; durch Zutropfen von trockenem Isopropylalkohol wurde die Menge im Destillierkolben immer konstant gehalten. Das Thermometer zeigte zuerst ca. 76° im Dampf und stieg dann ganz allmählich bis 83°. Gegen Schluss wurden jeweils einige Tropfen des Destillates mit einer verdünnten wässrigen Lösung von p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat im Überschuss versetzt; nachdem diese Probe bei 5 Minuten langem Stehen keine Reaktion auf Aceton mehr gab, wurde ohne weiteres Zutropfen noch ca. 25 cm³ abdestilliert und der Kolbenrückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit Sulfat getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum destilliert.

Ausbeute 19 g Rohprodukt, Sdp. 12 mm 70—80°.

¹⁾ Z. angew. Ch. 39, 138 (1926).

Reinigung des Sorbinalkohols.

Eine gute Vorreinigung wird durch Überführung in die Calciumchlorid-Verbindung erzielt, die sich mit trockenem Äther von den nicht in Reaktion getretenen Verunreinigungen befreien lässt. Es ist dabei aber zu beachten, dass Sorbinaldehyd ebenfalls eine lockere Calciumchlorid-Verbindung liefert, sodass bei unvollständiger Reduktion der Aldehyd auf diese Weise nur sehr unvollständig entfernt werden kann.

Für den Ansatz muss frisch ausgeglühtes Calciumchlorid verwendet werden, das in einem vorgewärmten Mörser fein zerrieben wird. Der rohe Sorbinalkohol wird in einer Pulverflasche mit einem Überschuss dieses Calciumchloridpulvers unter Kühlung innig vermischt und mit einem Spatel alle Knollen gut verrieben, sodass ein trockenes Pulver entsteht. — Man lässt ca. 2 Stunden gut verschlossen stehen, schüttelt einige Zeit mit absolutem Äther und saugt die feste Calciumchlorid-Verbindung unter möglichstem Feuchtheitsausschluss ab. Durch Nachwaschen mit absolutem Äther werden alle Verunreinigungen möglichst entfernt. Die Calciumchlorid-Verbindung wird durch Eintragen in Wasser zerlegt und der abgeschiedene Sorbinalkohol in Äther aufgenommen und mit Wasser gut ausgewaschen; die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet.

Aus den 19 g rohem Sorbinalkohol wurden auf diesem Wege 16 g gereinigtes Produkt erhalten. Farbloses Öl, Sdp. 12 mm 76—77°. Das Öl erstarrte beim Kühlen und schmolz dann gegen 20° unscharf.

Völlige Reinigung gelingt durch Krystallisation, wegen der leichten Löslichkeit und des tiefen Schmelzpunktes versagt ein eigentliches Umkrystallisieren. Die von Öl durchsetzten Krystalle wurden daher zunächst bei ca. 10° scharf auszentrifugiert. Aus den öligen Anteilen konnte noch eine ebensolche Menge erhalten werden, nachdem dieselben durch starke Kühlung im Zentrifugierglas auf ca. —50° ausgefroren und in diesem Zustand auszentrifugiert wurden, bis die Temperatur allmählich auf Zimmerwärme gestiegen war. Die so erhaltene zweite Krystallisation erwies sich als ebenso rein wie die erste. Lange farblose Nadeln; Smp. 30,5—31,5°. Der Körper hat einen angenehmen intensiven Gras- und Krautgeruch. Aus den 16 g vorgereinigtem Sorbinalkohol wurden 9 g reine Krystalle erhalten.

Zum Zentrifugieren wurde der Körper in ein kurzes weites Reagensglas mit umgebörtelem Rand eingefüllt und die Öffnung mit Baumwollstoff zugebunden, dieses wurde mit der Öffnung nach unten in das dickwandige Glas der Zentrifuge eingeführt, wobei ein passender, ca. 2 cm hoher Aluminiumring es in genügendem Abstand vom Boden hielt, sodass sich die abfließenden öligen Teile sammeln konnten, ohne die Krystalle nachträglich zu verschmieren. Kleine Gummiringe erwiesen sich als nötig, um das innere Glas am Wackeln zu verhindern und ein Zerspringen zu vermeiden.

3,425 mg Subst. gaben 9,21 mg CO₂ und 3,135 mg H₂O

C ₈ H ₁₀ O	Ber. C 73,47	H 10,20%
	Gef. „ 73,34	„ 10,24

Der Körper oxydiert sich allmählich an der Luft und zerfließt, zur Aufbewahrung muss im Vakuum eingeschmolzen werden.

Diphenyl-urethan. 0,5 g Sorbinalkohol wurden mit äquimolaren Mengen Diphenyl-harnstoffchlorid und trockenem Pyridin 1 Stunde unter Feuchtigkeitsausschluss auf dem Wasserbad erwärmt und die Schmelze $\frac{1}{4}$ Stunde mit Wasserdampf destilliert, bis nichts mehr übergang. Nach dem Abkühlen wurde der feste im Wasser suspendierte Rückstand abgesaugt, getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Smp. 78—79°.

3,722 mg Subst. gaben 10,59 mg CO₂ und 2,23 mg H₂O

3,455 mg Subst. gaben 0,159 cm³ N₂ (22°, 725 mm)

C ₁₈ H ₁₈ O ₂ N	Ber. C 77,77	H 6,53	N 4,78%
	Gef. „ 77,60	„ 6,70	„ 5,08%

3,5-Dinitrobenzoesäure-ester. Einige Tropfen des Sorbinalkohols wurden mit der Lösung von 0,3 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in wenig Benzol versetzt und 0,5 cm³ trockenes Pyridin zugegeben. Nach einigem Stehen wurde mit absolutem Äther verdünnt, filtriert und das Filtrat im Scheidetrichter mehrmals mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wurde aus Benzin umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Smp. 85°.

Durch Zusatz von überschüssigem α -Naphthylamin in 80-proz. Alkohol zur Lösung des Esters in möglichst wenig Äther fällt die orangerote α -Naphthylaminverbindung aus. Nach Waschen mit 80-proz. Alkohol, Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzin zeigte diese einen Smp. 89—90°.

Hydrierung des Sorbinalkohols

(Experimentell bearbeitet von Herrn L. D. van der Beek).

Um ein Herausreduzieren der beweglichen Hydroxylgruppe möglichst zu verhindern, wurde zunächst mit Palladium-Calciumcarbonat in Äther hydriert; die Wasserstoffaufnahme blieb aber bei der Hälfte der berechneten Menge stehen. Daraufhin wurde noch etwas Platinoxid zugegeben und fertig hydriert.

2 g reiner Sorbinalkohol gaben ca. 2 g Hydrierungsprodukt, das sich als reiner n-Hexylalkohol erwies. Sdp. _{12 mm} 62°.

Zur Charakterisierung wurden die folgenden Derivate hergestellt:

Diphenyl-urethan, aus wenig Pentan Smp. 44—45°

Phenyl-urethan, aus wenig Pentan „ 40—42°

3,5-Dinitrobenzoesäure-ester, aus Benzin „ 58—59°

Die zum Vergleich aus n-Hexylalkohol hergestellten Derivate und die Mischproben erwiesen sich als identisch.

Bei der Hydrierung von nicht durch Krystallisation gereinigtem Sorbinalkohol, der zwar scharf bei 76—77° destillierte, aber schon gegen 18° schmolz, wurde ein Hydrierungsprodukt erhalten, das

ebenfalls bei 62° unter 12 mm übergang, aber keines der drei genannten Derivate rein lieferte.

Octa-trienol (Formel IV).

Der Körper wurde ganz auf dieselbe Art bereitet wie das niedere Homologe. Bei der Destillation mit Wasserdampf krystallisierte meist ein Teil schon im Kühler. Das mit Äther gesammelte Rohprodukt ging unter 12 mm Druck bei ca. 95° über und wurde unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt mehrmals aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr vom Gehalt des verwendeten Octa-trienals abhängig, durchschnittlich erhielten wir aus 10 g rohem Aldehyd ca. 6 g Rohdestillat, daraus aber kaum mehr als 2 g reines Produkt. — Aus krystallisiertem Octa-trienal werden dagegen ca. 70% davon erhalten. Sehr feine farblose Nadeln, die zu einer asbestartigen Masse verwachsen sind. Smp. korr. 99,5—100,5°. Im Vakuum eingeschmolzen und vor Licht geschützt scheint der Körper sehr lange haltbar zu sein. Der Geruch ist angenehm, erinnert in verdünntem Zustand an Teerosen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Smp. korr. 99,5—100,5°.

2,786 mg Subst. gaben 7,89 mg CO₂ und 8,88 mg H₂O
 C₈H₁₂O Ber. C 77,36 H 9,75%
 Gef. „ 77,24 „ 9,88%

Hydrierung des Octa-trienols

(Experimentell bearbeitet von Herrn *Vass*).

0,5 g reines Octa-trienol wurde, wie beim Sorbinalkohol beschrieben, in ätherischer Lösung zunächst mit Palladium-Calciumcarbonat, dann noch unter Zugabe von etwas Platinoxid fertig hydriert. Erhalten wurde 0,5 g Vakuumdestillat vom Sdp. ca. 87° bei 12 mm, das sich als reiner n-Octylalkohol erwies. Zur Charakterisierung wurden die zwei folgenden Derivate dargestellt:

Phenyl-urethan aus gleichen Mengen Alkohol und Phenylisocyanat, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin, Smp. 74—74,5° korr. Das synthetische Vergleichsprodukt, sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

3,5-Dinitrobenzoesäure-ester nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 50—60°, zeigte einen Smp. 60,5—61,5°. Synthetisches Vergleichsprodukt und Mischprobe 61-62°.

Deca-tetraenol.

Das rohe Deca-tetraenol wurde wie beim Sorbinaldehyd beschrieben reduziert. Das Reduktionsprodukt ist ebenfalls noch mit Wasserdampf flüchtig, nur etwas schwerer als der Alkohol C₈. Das erhaltene flüssige Produkt wurde im Hochvakuum unter möglichstem Luftausschluss fraktioniert. Die Fraktion (0,2 mm) 110-115° erstarrte teilweise zu einer gelblichen Masse. Nach Anreiben mit Pentan wurde möglichst kalt abgesaugt. Die erhaltenen Krystalle

wurden noch dreimal aus Benzin umkrystallisiert, durch Nachwaschen mit etwas Äther liess sich eine gelbe Verunreinigung entfernen. Es wurden so aus 8 g rohem Deca-tetraenal mit 2 g Aluminiumisopropylat schliesslich ca. 0,2 g rein weisse Krystalle gewonnen, die bei 122—124° korr. schmolzen. Sie liessen sich im Hochvakuum bei ca. 115° Aussentemperatur sublimieren, wobei jedoch wieder eine ganz leichte Gelbfärbung auftrat.

2,160 mg Subst. gaben 6,28 mg CO₂ und 1,845 mg H₂O

C₁₀H₁₄O Ber. C 79,94 H 9,42%
Gef. „ 79,30 „ 9,56%

Die Probe war offenbar schon ein wenig anoxydiert.

Der Hydrierungsversuch zur Festlegung der Konstitution soll mit neuem Material nachgeholt werden, ebenso eine Reduktion des krystallisierten Deca-tetraenals.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren A. Brack und K. Meyer ausgeführt, denen der beste Dank ausgesprochen sei.

Zürich, Institut für allgemeine Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

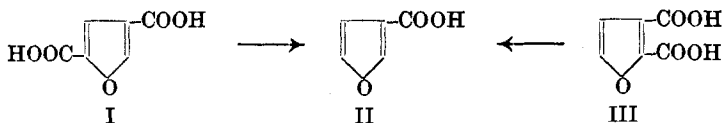
Über Furan-β-carbonsäure

von T. Reichstein und H. Zschokke.

(14. I. 32.)

In der Wurzelrinde der Pfaffenhütchen (*Evonymus Atropurpureus*¹⁾), sowie in den Wurzeln der Feuerbohne (*Phaseolus multiflorus* Lmk²⁾). ist eine Säure aufgefunden worden, der nach ihren Reaktionen die Formel II der Furan-β-carbonsäure zugeschrieben wurde, ohne dass eigentlich ein schlüssiger Beweis für diese Annahme beigebracht worden wäre.

Wir fanden letzthin³⁾, dass sich im Falle der 4-Methylfuran-2,3-dicarbonensäure die α-ständige Carboxylgruppe viel leichter als die β-ständige aus dem Furankern abspalten lässt. Sollte dieses Verhalten den Furanpolycarbonensäuren allgemein eigen sein, so müsste sich die Furan-β-carbonsäure durch partielle Decarboxylierung sowohl aus Furan-2,4-dicarbonensäure⁴⁾ (I) als auch aus der 2,3-Säure⁵⁾ (III) bereiten lassen.



¹⁾ Rogerson, Soc. 101, 1044 (1912).

²⁾ Power und Salway, C. 1913, I, 1931.

⁵⁾ Asahina und S. Kuwada, C. 1922, III, 914; 1924, II, 1694.

³⁾ Helv. 14, 1275 (1931).

⁴⁾ Feist, B. 34, 1993 (1901).

wurden noch dreimal aus Benzin umkrystallisiert, durch Nachwaschen mit etwas Äther liess sich eine gelbe Verunreinigung entfernen. Es wurden so aus 8 g rohem Deca-tetraenal mit 2 g Aluminiumisopropylat schliesslich ca. 0,2 g rein weisse Krystalle gewonnen, die bei 122—124° korr. schmolzen. Sie liessen sich im Hochvakuum bei ca. 115° Aussentemperatur sublimieren, wobei jedoch wieder eine ganz leichte Gelbfärbung auftrat.

2,160 mg Subst. gaben 6,28 mg CO₂ und 1,845 mg H₂O

C₁₀H₁₄O Ber. C 79,94 H 9,42%
Gef. „ 79,30 „ 9,56%

Die Probe war offenbar schon ein wenig anoxydiert.

Der Hydrierungsversuch zur Festlegung der Konstitution soll mit neuem Material nachgeholt werden, ebenso eine Reduktion des krystallisierten Deca-tetraenals.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren A. Brack und K. Meyer ausgeführt, denen der beste Dank ausgesprochen sei.

Zürich, Institut für allgemeine Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

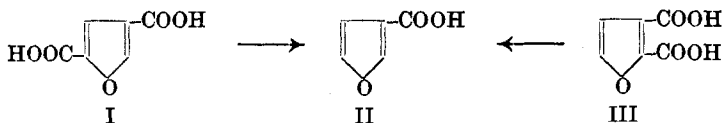
Über Furan-β-carbonsäure

von T. Reichstein und H. Zschokke.

(14. I. 32.)

In der Wurzelrinde der Pfaffenhütchen (*Evonymus Atropurpureus*¹⁾), sowie in den Wurzeln der Feuerbohne (*Phaseolus multiflorus* Lmk²⁾). ist eine Säure aufgefunden worden, der nach ihren Reaktionen die Formel II der Furan-β-carbonsäure zugeschrieben wurde, ohne dass eigentlich ein schlüssiger Beweis für diese Annahme beigebracht worden wäre.

Wir fanden letzthin³⁾, dass sich im Falle der 4-Methylfuran-2,3-dicarbonensäure die α-ständige Carboxylgruppe viel leichter als die β-ständige aus dem Furankern abspalten lässt. Sollte dieses Verhalten den Furanpolycarbonensäuren allgemein eigen sein, so müsste sich die Furan-β-carbonsäure durch partielle Decarboxylierung sowohl aus Furan-2,4-dicarbonensäure⁴⁾ (I) als auch aus der 2,3-Säure⁵⁾ (III) bereiten lassen.



¹⁾ Rogerson, Soc. 101, 1044 (1912).

²⁾ Power und Salway, C. 1913, I, 1931.

⁵⁾ Asahina und S. Kuwada, C. 1922, III, 914; 1924, II, 1694.

³⁾ Helv. 14, 1275 (1931).

⁴⁾ Feist, B. 34, 1993 (1901).

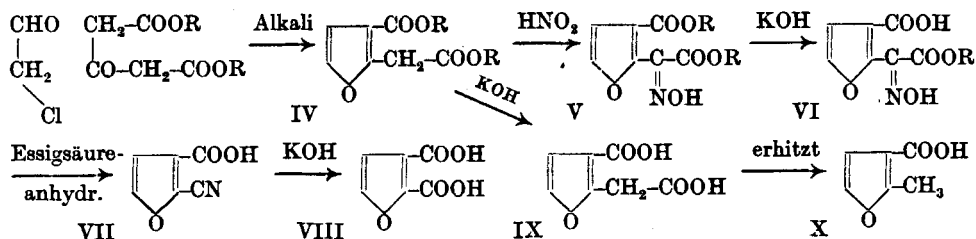
Dies ist nun in der Tat der Fall. Die 2,4-Säure ist zwar gegen Hitze allein sehr beständig und lässt sich wenigstens in kleinen Mengen unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren, erhitzt man sie jedoch vorsichtig mit Chinolin und Kupferpulver¹⁾, so lässt sich die partielle Decarboxylierung leicht ausführen, wenn man die Reaktion unterbricht, sobald 1 Mol Kohlendioxyd abgespalten ist. — Die 2,3-Säure gibt schon leichter 1 Mol Kohlendioxyd ab; es genügt einfache Destillation unter Atmosphärendruck oder kurzes Erhitzen auf 250° ohne weiteren Zusatz.

In beiden Fällen entsteht dieselbe Säure vom Smp. 121°, die auch mit dem Naturprodukt identisch ist, welches wir uns zum Vergleich aus Pfaffenhütchen-Wurzelrinde bereitet haben. Da hier nur entweder die Furan- α -carbonsäure oder die Furan- β -carbonsäure entstehen kann und die α -Säure ganz abweichende Eigenschaften besitzt, dürfte die Formel sicher sein. Die Vermutung der früheren Forscher hat sich somit als richtig erwiesen.

Die Furan- β -carbonsäure ist schwächer sauer als Brenzschleimsäure und in Wasser viel schwerer löslich als diese. Sie krystallisiert daraus in farblosen Nadeln. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid keine Fällung von komplexen Eisensalz, wie die bisher bekannten Furan- α -carbonsäuren.

Die benötigte Furan-2,3-dicarbonensäure (III), welche von *Asahina*²⁾ durch indirekte Oxydation der 2-Methylfuran-3-carbonsäure von *E. Benary*³⁾ sowie auch von 3-Methylfuran-2-carbonsäure (Elsholtziasäure) erhalten worden war, stellten wir uns auf einem neuen Wege her, in Anlehnung an die kürzlich beschriebene⁴⁾ Bereitung der 4-Methylfuran-2,3-dicarbonensäure.

Zunächst wurden molekulare Mengen Acetondicarbonester und α , β -Dichloräther mit Hilfe von verdünntem Alkali oder verdünntem Ammoniak kondensiert. Dieser Furanringschluss stellt eine Kombination der Verfahren von *Feist*⁵⁾ und *Benary*³⁾ dar; der α , β -Dichloräther zerfällt dabei in Chloracetaldehyd, der sofort in Reaktion tritt. Die Verwendung von Alkali bei dieser Reaktion an Stelle von Ammoniak ist kürzlich von *H. Gilman* und *Rob. Burtner*⁶⁾ für ähnliche Fälle erwähnt worden.



¹⁾ *Shepard, Winslow und Johnson, Am. Soc. 52, 2083 (1930).*

²⁾ *C. 1922, III, 914.*

³⁾ *B. 44, 459 (1911).*

⁴⁾ *Helv. 14, 1270 (1931).*

⁵⁾ *B. 35, 1548 (1902).*

⁶⁾ *C. 1931, II, 3209.*

Dass der so erhaltene Dicarbonester tatsächlich die Struktur IV besitzt, konnte leicht gezeigt werden. Die daraus durch Verseifung erhaltliche Dicarbonsäure IX gibt nämlich beim Erhitzen leicht ein Mol Kohlendioxyd ab und geht dabei in eine Monocarbonsäure über, die sich mit der 2-Methylfuran-3-carbonsäure (X) von *Benary* als identisch erwies.

Leider verläuft diese erste Stufe des Furanringschlusses mit ziemlich schlechter Ausbeute, so dass auch dieser Weg zur Furan-2,3-dicarbonensäure nicht sehr ergiebig ist. Die weiteren Umsetzungen, die recht glatt verlaufen, sind aus den Formeln ersichtlich. Es wurde keine der Zwischenstufen V—VII rein abgeschieden. Die erhaltene 2,3-Dicarbonensäure erwies sich als identisch mit einer nach *Asahina* aus 2-Methylfuran-3-carbonsäure erhaltenen Probe.

Experimenteller Teil.

Furan-3-carbonsäure-2-essigsäure-diäthylester (Formel IV).

Bei Anwendung von verdünntem Ammoniak erwies sich folgende Arbeitsweise noch am vorteilhaftesten:

160 g Acetondicarbonester¹⁾ und 160 g α, β -Dichloräther²⁾ (= 25 % Überschuss) wurden mit 160 g Äther gelöst und unter guter Kühlung und energischem Turbinieren 80 g Ammoniak = 600 cm³ 15-proz. Lösung zugetropft. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur innen nie über +5° stieg. Nachdem alles zugegeben war, wurde noch 1 Stunde unter Eiskühlung gerührt, im Scheidetrichter mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und diese Auszüge so oft mit verdünnter Natronlauge und Eis gewaschen, bis sich diese nicht mehr stark rot färbte; dann wurde noch mit etwas verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging der Ester bei ca. 100—140° unter 0,6 mm Druck über, wegen beträchtlichen Kolbenrückstandes musste das Ölbad bis über 200° erhitzt werden. Das Destillat wurde nochmals in Äther gelöst und erneut mit verdünnter Natronlauge bei ständiger Gegenwart von feinem Eis gründlich ausgewaschen. Die Fraktionierung im Spiralkolben gab 19 g praktisch reinen Ester vom Sdp. 86—90° unter 0,2 mm, entsprechend 10,6% der Theorie, berechnet auf Acetondicarbonester. Es ist ein farbloses Öl.

¹⁾ Organic syntheses.

²⁾ Nach *B. E. Wildmann*, Am. Soc. **41**, 1122 (1919). Es wurde noch etwas stärker chloriert als angegeben, nämlich bis zum spez. Gew. 1. Aus 800 g absolutem Äther wurden 541 g mit grosser Kolonne rein ausfraktionierter Dichloräther gewonnen, Sdp. 47 mm 62—63°.

4,130 mg Subst. gaben 8,715 mg CO ₂ und 2,45 mg H ₂ O ¹⁾			
4,983 mg Subst. gaben 10,394 mg AgJ (<i>Zeisel</i>).			
C ₁₁ H ₁₄ O ₅	Ber. C 58,38	H 6,24	OC ₂ H ₅ 39,95%
	Gef. „ 57,55	„ 6,88	„ 40,02%

Vorteilhafter erhält man den Ester, wenn statt Ammoniak verdünnte Natronlauge genommen wird; man verfährt sonst genau wie oben. Die Ausbeute betrug bei einem Versuch mit 20 g 18,1% der Theorie, auf Acetondicarbonester berechnet; auch ist die Aufarbeitung angenehmer, da weniger Nebenprodukte gebildet werden.

Furan-3-carbonsäure-2-essigsäure (Formel IX).

Durch kurzes Kochen des obigen Esters mit überschüssiger Kalilauge in verdünntem Alkohol, Abdestillieren des letzteren und Ausfällen mit Salzsäure. Zur Analyse wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert, in welchem die Säure leicht löslich ist. Farbloses Krystallpulver, Smp. korr. 217—218°, Zersetzung. Im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

4,020 mg Subst. gaben 7,22 mg CO ₂ und 1,33 mg H ₂ O			
C ₇ H ₆ O ₅	Ber. C 49,40	H 3,56%	
	Gef. „ 48,98	„ 3,70%	

Wird die Säure kurze Zeit auf ca. 230° erhitzt, bis zum Aufhören der Kohlendioxydabspaltung, so wird 2-Methylfuran-3-carbonsäure erhalten. Nach Sublimation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Benzin Smp. korr. 101—102°. Säure nach *Benary* und Mischprobe genau gleich.

Oxim des 3-Carbäthoxy-furyl-2-glyoxylsäure-äthylesters (Formel V).

Die Herstellung dieses Oximinoesters entsprach derjenigen des kürzlich beschriebenen höheren Homologen²⁾. Auf trockenes, aus 2 g Natrium hergestelltes Natriumäthylat wurde eine Lösung von 19 g des Dicarbonesters (IV) und 6,5 g Äthylnitrit in 100 cm³ absoluten Äther gegeben und unter Feuchtigkeitsausschluss und öfterem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es hatte sich ein dicker Brei von gelblichem Natriumsalz abgeschieden. Nach kurzem Kochen unter Rückfluss, um das Salz besser filtrierbar zu machen, wurde gut gekühlt und abgesaugt. Das Salz wurde mit absoluten Äther gut ausgewaschen, noch ätherfeucht in Eiswasser eingetragen und der freie Oximinoester sofort durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom freigemacht. Er wurde mit Äther gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Der Rückstand der Ätherlösung, eine honiggelbe zähflüssige Masse, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ausbeute 10 g.

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von den Herren *M. Furter* und *A. Brack* ausgeführt.

²⁾ *Helv.* 14, 1270 (1931). Vgl. auch *I. J. Rinkes*, *R.* 50, 1127 (1931).

Furan-2, 3-dicarbonssäure.

Ohne obigen Ester weiter zu reinigen, wurde er durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen mit überschüssiger wässriger Kalilauge verseift und der entstandene Alkohol im Vakuum weggekocht. Hierauf wurde Salzsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion sowie 5 g Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben und während 5 Stunden unter Rückfluss im Ölbad erhitzt, worauf keine Kohlendioxydentwicklung mehr beobachtet werden konnte. (Wie sich später herausstellte, war die Reaktion noch unvollständig. Der Körper spaltet das Kohlendioxyd offenbar schwerer ab als das höhere Homologe; es hätte am besten gleich extrahiert und mit Essigsäure-anhydrid erhitzt werden können.) Die hellbraun gefärbte Flüssigkeit wurde nun erschöpfend mit Äther extrahiert.

Der Extrakt, das vermeintliche Nitril VII, eine feste bräunliche Krystallmasse, wurde mit überschüssiger wässriger Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung unter Rückfluss gekocht, hierauf stark angesäuert und im Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert.

Der erhaltene Extrakt, eine braune Krystallmasse, hätte aus Furan-2,3-dicarbonssäure bestehen sollen, erwies sich aber noch als stickstoffhaltig und enthielt offenbar noch eine grössere Menge Oxim. Die ganze Menge wurde daher mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid aufgekocht, wobei nochmals eine stürmische Kohlendioxydentwicklung eintrat. Nach Zusatz von Wasser wurde im Vakuum völlig zur Trockne gedampft, der Rückstand mit überschüssiger wässriger Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung unter Rückfluss gekocht (es wurde neuerdings eine beträchtliche Menge Ammoniak entwickelt), nach dem Erkalten stark angesäuert und im Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert.

Der nunmehr wieder als braune Krystallmasse erhaltene Extrakt erwies sich als stickstofffrei. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum bei 190° Heiztemperatur sublimiert. Ausbeute 3,5 g fast farblose Krystalle. Smp. korr. 225° . Zum Umkrystallisieren wurde in möglichst wenig kochendem reinem Dioxan gelöst und die dreifache Menge siedendes Toluol zugegeben. Fast farbloses Krystallpulver; Smp. unverändert 225° . Eine Probe, die nach *Asahina* aus 2-Methylfuran-3-carbonsäure, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute, erhalten wurde, zeigte den Smp. 220 — 222° ; die Mischprobe lag dazwischen.

Furan- β -carbonsäure.

Aus Furan-2, 3-dicarbonssäure. 0,55 g obiger Säure wurden in einem Metallbad ca. 1 Stunde auf 250° erhitzt, wonach ca. 80 bis 85 cm³ Kohlendioxyd abgespalten waren (berechnet 98 cm³). Die Schmelze wurde im Hochvakuum sublimiert (Heiztemperatur ca. 100°). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin war der

Smp. 120,5—121,5°. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen-(III)chlorid keine Fällung.

Aus Furan-2,4-dicarbonensäure. 0,5 g Furan-2,4-dicarbonensäure¹⁾ wurden in einem Destillierkölbchen mit 3 cm³ Chinolin und 0,2 g Kupferpulver ganz leicht gekocht. Das entwickelte Gas wurde in einem umgekehrten Messzylinder unter Wasser aufgefangen. Nachdem 85 cm³ abgespalten waren, was nur wenige Minuten in Anspruch nahm, wurde abgekühlt, der Kolbeninhalt mit Äther gelöst, vom Kupferpulver abfiltriert und im Scheidetrichter zunächst mit verdünnter Salzsäure die Hauptmenge Chinolin entfernt, dann die sauren Bestandteile mit Sodalösung ausgezogen. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene Säure wurde mit Äther gesammelt und im Hochvakuum sublimiert. Aus Benzol-Benzingemisch umkrystallisiert, dann nochmals aus Wasser. Farblose Nadeln, Smp. 120—121°. Die Mischprobe mit obiger Probe aus der 2,3-Dicarbonensäure gab keine Depression.

4,206 mg Subst. gaben 8,27 mg CO₂ und 1,36 mg H₂O

C ₅ H ₄ O ₃	Ber. C 53,57	H 3,60%
	Gef. „ 53,62	„ 3,62%

Zur Charakterisierung wurden noch zwei Derivate hergestellt:

Amid. Aus 50 mg Chlorid (mit Thionylchlorid gewonnen) mit überschüssigem ätherischen Ammoniak. Die von Ammoniumchlorid abfiltrierte Lösung wurde verdampft, der Rückstand aus Benzol-Benzin umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 168—169° korr.

Anilid. Aus 50 mg Chlorid mit ätherischem Anilin. Die neutralgewaschene Ätherlösung wurde getrocknet und verdampft, der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. korr. 131—132°.

Aus *Evonymus atropurpureus*. In geringer Abweichung vom Verfahren von *Rogerson*²⁾ wurde 1 kg Pfaffenhütchen-Wurzelrinde³⁾ mit 3 Liter Wasser längere Zeit ausgekocht und die abgepresste Flüssigkeit gründlich mit Äther ausgeschüttelt (langwierig wegen Emulsionsbildung). Der Ätherlösung wurden die sauren Bestandteile mit verdünnter Sodalösung entzogen und nach Ausfällen mit Salzsäure in Äther aufgenommen. Diese Vorreinigung wurde nochmals wiederholt. Die so gereinigten Rohsäuren wurden im Vakuum destilliert. Ausbeute 0,2 g, Sdp._{12 mm} 105—110°. Das erstarrte Destillat wurde aus Benzol-Benzingemisch, dann nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 120—121,5°. Die Mischproben mit den beiden obigen synthetischen Proben zeigten keine Depression.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie
der Eidgen. Techn. Hochschule.

¹⁾ *Feist*, B. 34, 1993 (1901).

²⁾ *Soc.* 101, 1044 (1912).

³⁾ *Cortex Evonymi atropurpurei*, bezogen von der *A.-G. vorm. B. Siegfried*, Zofingen.

Eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Cholesterins

von August L. Bernoulli.

(13. I. 32.)

Die klassische Methode der kolorimetrischen Cholesterinbestimmung von *Autenrieth* und *Funk*¹⁾ verwendet die *Liebermann-Burchard'sche* ^{2) 3)} Farbreaktion des Cholesterins zur quantitativen Bestimmung insbesondere des Cholesteringehalts von Blut und Serum. Man behandelt eine Probe von 2 cm³ Blut oder Serum in einem *Erlenmeyer* von 50 cm³ mit 20 cm³ Kalilauge von 25% während zwei Stunden in einem kochenden Wasserbade, wobei das nach dem Befund von *Hürthle*⁴⁾ teils frei, teils als Ester der Palmitinsäure und der Ölsäure im Blut vorhandene Cholesterin zu freiem Cholesterin verseift wird. Das erkaltete Gemisch wird nach *Autenrieth* und *Funk* entweder sechsmal mit je 50 cm³ Äther ausgezogen, letzterer abdestilliert und das als Rückstand verbleibende, meist schön auskrystallisierende, freie Gesamtcholesterin mit Chloroform aufgenommen, oder aber es wird das verseifte alkalische Gemisch direkt wiederholt mit Chloroform extrahiert. Wesentlich ist bei beiden Methoden die Vermeidung von Wasserzusatz nach der Verseifung, weil sonst schwer trennbare Emulsionen entstehen. Zur kolorimetrischen Bestimmung fügt man zu 5 cm³ Cholesterinlösung in Chloroform 2 cm³ Essigsäure-anhydrid und darauf 0,1 cm³ konz. Schwefelsäure. Die Lösung wird dann zur Einhaltung ganz bestimmter Farbbedingungen bei 32—35° während 15 Minuten im Dunkeln gehalten. Nach den genannten Autoren „hat sich das Gemisch dabei rein grün gefärbt oder grün mit einem Stich ins Bräunliche oder Bläuliche“⁵⁾. Diese Lösung wird nun unmittelbar in einem *Autenrieth'schen* Keil-Kolorimeter mit einem auf Cholesterinprocente geeichten, mit einer von den Autoren nicht bekannt gegebenen grünen anorganischen Lösung gefüllten Vergleichskeil kolorimetriert. Diese Farbkeile mit Eichkurve sind mit dem genannten Kolorimeter von der Firma *F. Hellige* in Freiburg zu beziehen.

Genauere Resultate liefert die gravimetrische Bestimmungsmethode des Cholesterins nach *Windaus*⁶⁾ mittelst Digitonin, wobei

1) *Autenrieth* und *Funk*, Münch. med. Woch.schr. **23**, 1243 (1913).

2) *C. Liebermann*, B. **18**, 1885 (1804).

3) *H. Burchard*, Beiträge zur Kenntnis der Cholesterine, Rostock 1899.

4) *C. Hürthle*, Z. physiol. Ch. **21**, 331 (1895).

5) *Autenrieth* und *Funk*, l. c. S. 1245.

6) *Windaus*, B. **42**, 238 (1909).

alles freie Cholesterin als Digitonin-cholesterid unlöslich in Alkohol ausgefällt wird. Bei den genannten gravimetrischen Methoden kann überdies das freie Cholesterin zuerst getrennt bestimmt werden, da das Digitonin mit den Estern nicht in Reaktion tritt. Dagegen sind Blut- oder Serummengen von 30 cm³ erforderlich¹⁾.

Die kolorimetrische Methode von *Autenrieth* und *Funk* arbeitet zwar sehr viel rascher, aber, wie schon ihre Autoren hervorheben, sind nur bei strenger Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen gute Resultate damit zu erzielen, weil die Farbtiefe bei gegebener Cholesterinmenge stark abhängt von Temperatur und Dauer der Erhitzung und weil sich die Farbtiefe sowohl wie auch die Farbnuance oft nachträglich noch ändern, kurz gesagt, weil die Farblösung nicht haltbar genug ist. Dazu kommt noch die oben erwähnte schon von *Autenrieth* und *Funk* hervorgehobene Schwierigkeit, dass selbst bei genau gleicher Arbeitsweise manchmal an Stelle des rein grünen Farbtons eine mehr bräunliche oder bläuliche Tönung des Grüns auftritt. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Verwendung geeichter Farblösungskeile, deren Unveränderlichkeit der Beobachter nur schwer nachkontrollieren kann.

Um die Verwendung eines Vergleichskeils oder überhaupt jeder farbigen Testlösung zu vermeiden, haben neuerdings *Hans Bohn* und *Otto Bickenbach*²⁾ das *Pulfrich'sche* Stufenphotometer³⁾ zur quantitativen optischen Analyse des Cholesteringehalts des Blutes benützt, also die kolorimetrische Bestimmung durch eine rein photometrische mit bekannter, durch geeichte Blenden hervorbrachter Lichtschwächung ersetzt. Zwei identische weisse Lichtbündel werden durch vorgeschaltete Spektralfilter in zwei identische farbige Lichtbündel gleicher, schmaler Spektralbreite verwandelt. Das erste durchsetzt eine Küvette I mit der nach *Autenrieth-Funk* grün gefärbten Cholesterinlösung, das andere dagegen eine gleich dicke Küvette II mit dem reinen, praktisch farblosen Lösungsmittel, hier Chloroform. Das letztere austretende Lichtbündel wird messbar durch Blenden geschwächt, bis photometrische Gleichheit beider Gesichtsfelder, also beider austretenden Lichtstärken, erzielt ist. Bekanntlich ergibt die Teilung des *Pulfrich'schen* Stufenphotometers von *Zeiss* die Lichtschwächung direkt in Prozenten der gelösten Substanz.

Unabhängig davon ist von *Brill* und *Hopf*⁴⁾ ebenfalls das Stufenphotometer für die Bestimmung des Cholesterins nach *Autenrieth-Funk* mit bestem Erfolg verwendet worden.

¹⁾ *Autenrieth* und *Funk*, l. c. S. 1244.

²⁾ *H. Bohn* und *O. Bickenbach*, Z. ges. exp. Med. **71**, 566 (1930).

³⁾ *C. Pulfrich*, Z. Instrumentenk. **45**, 35, 61, 109 (1925).

⁴⁾ *Brill* und *Hopf*, Münch. med. Woch.schr. **77**, 142 (1930).

Damit ist nun eine wichtige Fehlerquelle, welche aus der Verwendung eines geeichten Farbkeils von schwer kontrollierbarer, in seinem Absorptionsvermögen nur annähernd mit der grünen Cholesterinfärbung nach *Liebermann-Burchard* übereinstimmender Farbfüllung glücklich vermieden. Es bleiben aber alle diejenigen Schwierigkeiten, die aus der Inkonstanz der Farbtiefe, der wechselnden Nuance und den nachträglichen unkontrollierbaren Änderungen der grünen Cholesterinlösungen resultieren. Ferner haftet der *Autenrieth-Funk*'schen Methode der Nachteil an, dass für jede Bestimmung mindestens zwei Kubikzentimeter Blut oder Serum erforderlich sind. Für diagnostische Zwecke muss jedoch der Cholesteringehalt des Blutes während längern Zeiträumen oft täglich immer wieder bestimmt werden, und in solchen Fällen würde es der Arzt begreiflicher Weise ebenso wie der Patient begrüßen, wenn sich eine Methode angeben liesse, die eine hinreichend genaue Blut-Cholesterinbestimmung schon mit ein bis zwei Tropfen Blut anstatt mit der bisher erforderlichen Mindestblutmenge von zwei cm³ gestatten würde.

Es handelte sich also für uns darum, für klinische Zwecke eine neue Cholesterinbestimmungsmethode zu finden, die rasch arbeitet, in ihrer chemischen Methodik keine komplizierte analytisch-chemische Technik verlangt, nur ein bis zwei Tropfen Blut zur Untersuchung benötigt und somit einen etwa zwanzigmal grössern Empfindlichkeitsgrad besitzen müsste als die Methode von *Autenrieth-Funk*. Dieser höhere Empfindlichkeitsgrad kann natürlich nur dann wirklich erreicht werden, wenn es gelingt, die zu untersuchende Lösung in eine wesentlich stabilere farbige Lösung, als sie durch die Reaktion von *Liebermann-Burchard* erreichbar ist, auf Grund einer andern Cholesterin-Farbenreaktion überzuführen. Ausserdem wird die Verwendung eines modernen Präzisionskolorimeters notwendig sein¹⁾.

Die Anregung zu den Versuchen, über die im folgenden berichtet werden soll, verdanke ich meinem verehrten Kollegen Prof. Dr. *Alfred Gigon* und seinem Mitarbeiter Dr. med. *Albert Thurnherr* in Basel. Über klinische Anwendungen der hier mitgeteilten neuen kolorimetrischen Bestimmungsmethode des Cholesterins unter Verwendung des Stufenphotometers von *Pulfrich* werden die genannten Forscher demnächst an anderer Stelle berichten.

Nach einer Mitteilung von *Tschugaew*²⁾ gibt Cholesterin in Eisessig gelöst und mit Acetylchlorid und wasserfreiem Zinkchlorid versetzt beim Erwärmen eine eosinrote Färbung, welche selbst noch in einer Verdünnung von 1 : 80 000 deutlich wahrnehmbar ist.

Wir stellten uns die Aufgabe, diese Reaktion von *Tschugaew* zu einer kolorimetrischen Methode zur quantitativen Bestimmung

¹⁾ Z. B.: Kolorimeter von *Bürker* oder Schublehrenkolorimeter von *A. L. Bernoulli* oder ein *Dubosq*-Kolorimeter mit $\frac{1}{10}$ Millimeter-Teilung.

²⁾ B. 42, 4634 (1910).

von Cholesterin auszubauen, wozu sie uns wegen ihrer hohen Empfindlichkeit geeignet erschien.

Durch unsere Versuche stellten wir fest, dass die zuerst auftretende Eosinfärbung schon nach einigen Minuten der Erwärmung in eine goldbraune, sehr beständige Färbung übergeht, und dass diese mittelst Eisessig, Zinkchlorid und Acetylchlorid erhaltenen gefärbten Cholesterinlösungen ganz vorzüglich haltbar sind, und zwar auch bei intensiver Belichtung.

Dieselbe goldbraune Farbe tritt auch auf, wenn Fettsäure-ester des Cholesterins, und zwar verwendeten wir palmitinsaures und stearinsaures Cholesterin, in Eisessig gelöst mit Acetylchlorid und Zinkchlorid erwärmt werden.

Jedoch ist die Reaktion von *Tschugaew* insofern nicht für Cholesterin charakteristisch, als sich, wie wir feststellten, auch mit Ergosterin und mit Phytosterin ganz ähnliche Färbungen ergeben. Man wird somit Gemische von verschiedenen Sterinen nicht kolorimetrisch bestimmen können, wohl aber jedes derselben einzeln.

Versuche mit Cholesterin und Acetylchlorid.

Da es sich bei der Cholesterinbestimmung in Blut und Serum um Cholesterinmengen von nur 1 bis 2 mg pro cm³ handelt, können ausschliesslich nur Präzisionskolorimeter verwendet werden und überdies nur solche, die höchstens einige cm³ Flüssigkeitsvolum der zu untersuchenden farbigen Lösung von unbekanntem Gehalt zur kolorimetrischen Messung benötigen.

Drei Präzisionskolorimeter verschiedener Systeme standen uns für unsere Untersuchungen zur Verfügung: Ein Schublehrenkolorimeter, ein Kolorimeter nach *Bürker* und ein Mikrokolorimeter *Dubosq-Hellige*. Wir haben diese drei Kolorimeter für unsere Untersuchungen abwechselnd verwendet, um zu zeigen, dass die Brauchbarkeit unserer Bestimmungsmethode nicht von der Art des Kolorimeters abhängig ist, vorausgesetzt, dass es sich ausschliesslich um die Wahl zwischen verschiedenen Präzisionskolorimetern mit Schichtdickenablesung auf 0,1 mm Genauigkeit und mit hinreichend kleinem Küvettenvolum handelt.

Wir verwendeten ausschliesslich reinste Chemikalien, und zwar Eisessig, Acetylchlorid und Zinkchlorid von *Schering-Kahlbaum*, Cholesterin von *Hoffmann-La Roche* in Basel und Phytosterin und Ergosterin von *Schuchardt* in Görlitz, sowie palmitinsaures und stearinsaures Cholesterin ebenfalls von *Schuchardt*.

Soll unsere Methode für klinische Zwecke, insbesondere zur Bestimmung des Cholesterins im Blut oder Serum, einen Fortschritt gegenüber den bisher angewandten Methoden bringen, so muss sie erstens mit wesentlich kleinern Blut- oder Serummengen als 2 cm³ (*Autenrieth-Funk*) auskommen. Die kolorimetrisch zu verwendende

Lösung muss intensiv gefärbt und hinreichend stabil sein und es muss verlangt werden, dass der das Cholesterin enthaltende Chloroformauszug direkt mit den Reagenzien Eisessig, Acetylchlorid und Zinkchlorid in Reaktion gebracht werden kann, um die gewünschte stabile Färbung hervorzurufen. Die wichtigste Vorfrage aber ist die, ob es möglich ist, für zwei Cholesterinlösungen gleicher Konzentration absolut identische Farbstärken zu erzeugen, also zu entscheiden, ob die Farbtiefe bei gegebener Konzentration des Cholesterins exakt reproduzierbar ist. Vorversuche ergaben, dass die Farbtiefe und die Farbnuance unabhängig davon ausfallen, ob das Cholesterin in Chloroform gelöst und dann mit Eisessig, Acetylchlorid und Zinkchlorid versetzt und erhitzt wird, oder ob in Eisessig gelöstes Cholesterin ohne Chloroform zur Anwendung kommt, oder ob das Cholesterin in Äthylalkohol oder Essigsäureäthylester gelöst und dann erst mit den genannten Reagentien versetzt wird. Auch das Mengenverhältnis zwischen Eisessig und Acetylchlorid beeinflusst die Schlussintensität der Färbung in keiner Weise. Als Verdünnungsmittel und um die Lösung nach dem Erwärmen wieder auf ein bekanntes Volumen einzustellen empfiehlt sich unter allen von uns untersuchten Lösungsmitteln in erster Linie der Essigsäureäthylester. Gegenüber Chloroform und insbesondere Äther hat er den Vorzug, viel weniger flüchtig zu sein, und gegenüber Eisessig, der ja sowieso schon zugesetzt werden muss als Reagens, hat er den Vorteil, neutral zu sein und den Lack der Apparate und die Nasenschleimhäute des Beobachters am Kolorimeter zu schonen. Äthylalkohol hat den Nachteil, dass er mit Acetylchlorid unter Bildung von Essigester reagiert und somit Acetylchlorid dem Reaktionsgemisch entzieht. Unbedingt zu vermeiden ist nach unsern Erfahrungen als Lösungs- oder Verdünnungsmittel Aceton, weil dieses unter Braunfärbung mit dem Acetylchlorid reagiert.

Die Brauchbarkeit der Methode soll durch folgende Versuchsdaten belegt werden:

Versuch I: Es wurden zwei identische Proben angesetzt, indem je 5 cm³ Cholesterinlösung in Eisessig mit 0,25 mg Cholesterin im cm³ mit 0,5 cm³ Acetylchlorid und etwa 0,1 g trockenem Zinkchlorid in je einen in $\frac{1}{10}$ cm³ geteilten Mischcylinder mit Glasstopfen von 10 cm³ Inhalt eingebracht wurden. Nach energischem Durchschütteln, wobei sich schon in der Kälte das Zinkchlorid rötlich färbt, werden die Stöpsel abgenommen und die beiden Mischcylinder einige cm tief in ein siedendes Wasserbad eingetaucht, mit Bunsenklammern fixiert und mindestens 15 Minuten darin erhitzt, wobei der herausragende Teil der Mischcylinder den grössern Teil der entweichenden Dämpfe wieder kondensiert. Wegen des Acetylchlorids und der freiwerdenden Salzsäuredämpfe empfiehlt sich die Verwendung eines Abzugs. Von Zeit zu Zeit schüttelt man um oder rührt

von Zeit zu Zeit mittelst je eines dünnen, vorher in den betreffenden Mischcylinder eingesenkten Glasstabes. Die Farbe geht über Rosa und Orange in Goldbraun über und wird meist schon nach wenigen Minuten konstant. Bequem ist die Verwendung einer Doppel-Bürettenklemme zum Fixieren der Mischcylinder im Wasserbad. Nach dem Herausnehmen und Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde mit Eisessig oder Essigsäure-äthylester auf 10 cm^3 aufgefüllt. Es ist unbedingt nötig, nach dem Erhitzen beide Proben wieder auf konstantes gleiches Volum aufzufüllen, damit man die zur Berechnung der kolorimetrischen Analyse erforderlichen Volumina kennt. Wir bezeichnen die beiden identischen Proben mit A und B .

Nun wurden zunächst im *Bürker*-Kolorimeter bei 10 cm Schichtdicke beiderseits Proben der gleichen Lösung A eingefüllt, und es ergab sich als Mittel aus vier Beobachtungen rechts eine abgelesene Schichtdicke $L = 9,95\text{ mm}$. Die beiden für das reine Lösungsmittel bestimmten Hilfsküvetten des *Bürker*-Kolorimeters waren mit Essigsäure-äthylester beschickt. Nun wurde rechts im Trog mit variabler Schichtdicke die Lösung A entfernt und durch eine Probe der Lösung B ersetzt. Wieder ergab das Mittel aus vier Einstellungen eine mit der vorigen identische Schichtdicke $L' = 9,95\text{ mm}$.

Wir haben hier die optische Absorptionswirkung $C \times L$ der Lösung A rechts ersetzt durch die Absorptionswirkung $C' \times L'$ der auf gleichem chemischen Weg hergestellten Lösung B von gleichem Cholesteringehalt und finden beidemale einen absolut identischen Mittelwert als optisch gleichwertige Schichtdicke. Somit ist der Absorptionseffekt beider getrennt hergestellter Lösungen absolut identisch und es ist gezeigt, dass Cholesterinlösungen gleicher Konzentration nach unserer neuen kolorimetrischen Methode auch gleiche Farbstärken und gleiches Absorptionsvermögen besitzen. Da jeder Trog bei dieser Anordnung nur $1,5\text{ cm}^3$ Lösung zur Füllung benötigte und in der verdünnten Lösung im cm^3 $0,125\text{ mg}$ Cholesterin enthalten sind, waren also nicht ganz $0,2\text{ mg}$ Cholesterin zu dieser Messung erforderlich. Ein cm^3 Blut eines Gesunden enthält $1,6\text{ mg}$, also würde für diese Bestimmung $\frac{1}{8}\text{ cm}^3$ Blut genügen oder 16mal weniger als bei der kolorimetrischen Bestimmung nach *Autenrieth-Funk*.

Versuch II: In analoger Weise wie bei Versuch I beschrieben wurden zwei identische Reaktionsgemische angesetzt, jedoch mit nur dem fünften Teil der oben verwendeten Cholesterinmenge, und zwar je 1 cm^3 Cholesterinlösung in Eisessig mit $0,25\text{ mg}$ Cholesterin im cm^3 und 1 cm^3 Acetylchlorid, sowie eine Erbse festes Zinkchlorid. Nach 10 Minuten Erhitzen im Wasserbad, Abkühlen und Verdünnen mit Essigsäure-äthylester wurde kolorimetriert im Mikrokolorimeter nach *Dubosq-Hellige*, auch wieder nach dem vorhin skizzierten Substitutionsprinzip. Beiderseits Lösung A ergab als Mittel aus

vier Bestimmungen eine Schichtdicke $L = 10,50$ mm und nach Substitution der Lösung B rechts einen neuen Mittelwert der Einstellung $L' = 10,60$ mm, also 1% Abweichung. Zur Füllung waren bei diesem Kolorimeter 3 cm^3 , enthaltend $0,075$ mg Cholesterin, erforderlich, die sich mit einer Unsicherheit von nur $0,00075$ mg auf ein Prozent genau bestimmen liessen. Die hier zur kolorimetrischen Bestimmung gebrauchte Cholesterinmenge von nur $0,075$ mg entspricht $0,05 \text{ cm}^3$ oder einem Tropfen Blut. Der Vorteil für Arzt und Patient, wenn bei jeder Bestimmung nur ein Tropfen Blut anstatt zwei cm^3 entzogen werden müssen, liegt auf der Hand.

Betrachtet man Lösung A beim Versuch II als Standardlösung mit der bekannten Konzentration $C = 0,025 \text{ mg/cm}^3$ und die Konzentration C' der Lösung B als unbekannt, und es werden die beiden optisch gleiche Helligkeit ergebenden Schichtdicken L und L' abgelesen, so berechnet sich die als unbekannt vorausgesetzte Konzentration C' wie folgt auf Grund der oben mitgeteilten Daten des Versuchs II:

$$C' = L \times C/L' = 10,5 \times 0,025/10,6 = 0,0248 \text{ mg pro cm}^3$$

anstatt $0,0250 \text{ mg pro cm}^3$, also nur um $8^0/_{100}$ zu niedrig.

Im Prinzip muss es also auf Grund der vorliegenden Methode möglich sein, mit einer vierzigmal kleinern Menge von Blut oder Serum als bei der Methode von *Autenrieth-Funk* eine Cholesterinbestimmung mit nicht mehr als 1% Fehler durchzuführen.

Versuch III: Dass man sogar noch mit einer Cholesterinmenge von nur $0,03$ mg, also $2/5$ der beim Versuch II zur kolorimetrischen Bestimmung verwendeten Cholesterinmenge einwandfreie Messungen durchführen kann, zeigen folgende Versuchsdaten. Zwei unter sich identische, durch Erhitzen während 10 Minuten wie beschrieben hergestellte Lösungen mit $0,020$ mg Cholesterin im cm^3 wurden im *Bürker*-Kolorimeter mit einem Küvettenvolum von $1,5 \text{ cm}^3$, also $0,030$ mg Cholesteringewicht kolorimetriert. Beiderseits im Kolorimeter die erste Lösung eingefüllt, ergab eine Schichtdicke $L = 10,33$ mm als Mittelwert aus drei Beobachtungen. Nach Ersatz der Lösung rechts durch die zweite ergab der kolorimetrische Vergleich der beiden unter sich gleichen Lösungen die Schichtdicke $L' = 10,33$ mm, also exakt denselben Wert. Die hier verwendete Cholesterinmenge von nur $0,03$ mg ergab also einen 100% richtigen Wert bei der kolorimetrischen Analyse. Dies würde einer Blutmenge von rund $0,02 \text{ cm}^3$ oder etwa dem hundertsten Teil der von *Autenrieth-Funk* verwendeten 2 cm^3 Blut entsprechen.

Dass bei allen hier beschriebenen Versuchen beim Kolorimetrieren die Substitutionsmethode, also der Vergleich zweier Schichtdicken auf der gleichen Küvettenseite des Kolorimeters, die optisch gleiche Helligkeit gegen die unveränderte Schichtdicke der andern Küvette aufweisen, angewandt wurde, geschah vor allem darum, um die sonst beim *Bürker*-Kolorimeter wegen seines beweglichen Mikroskopspiegels schwer vermeidbaren Fehler durch ungleiche Beleuchtungsintensität beider Küvetten einwandfrei zu eliminieren.

Nachdem so durch eine Reihe von Versuchen, von denen hier nur drei typische mitgeteilt wurden, festgestellt worden war, dass

1. zwei auf gleiche Art hergestellte mit Eisessig plus Acetylchlorid plus Zinkchlorid erwärmte Cholesterinlösungen dieselbe Farbstärke bei gleicher Cholesterinkonzentration zeigen, und 2. dass die Methode sehr empfindlich ist, gingen wir dazu über, Lösungen verschiedener Cholesterinkonzentrationen miteinander zu vergleichen. Dadurch sollte die strenge Gültigkeit des *Beer'schen* Absorptionsgesetzes für die bei der Analyse in Betracht fallenden Konzentrationsgebiete nachgewiesen werden, ohne welche Voraussetzung eine kolorimetrische Analyse keine richtigen Resultate ergeben kann.

Versuch IV: Wir verwandten zwei verschiedene wie oben hergestellte gefärbte Cholesterinlösungen, von denen *A* eine Konzentration von 0,10 mg im cm^3 und *B* eine solche von 0,125 mg im cm^3 aufwies, also ein Konzentrationsverhältnis 5 : 4 für *B* : *A*. Wir benützten hier zur kolorimetrischen Bestimmung ein Schublenkolorimeter mit einer Küvette von zwei cm^3 Inhalt. Das Verhältnis der beiden beobachteten Schichtdicken bestimmte sich zu 14,2 mm : 11,4 mm gleich 1,246 anstatt theoretisch 5 : 4 oder 1,250.

Nimmt man die Konzentration der Lösung *B* als bekannt an zu 0,125 mg im cm^3 , so berechnet sich nach diesen Messdaten die Konzentration der Lösung *A* zu $C' = 0,125 \times 11,4 : 14,2 = 0,1003$ mg/ cm^3 , also richtig mit einem Fehler von nur 3 ‰ . Da nur 2 cm^3 der gefärbten Lösung, hier also 0,20 mg Cholesterin, zur kolorimetrischen Bestimmung erforderlich waren, betrug der relative Gewichtsfehler nur 0,0006 mg oder 0,6 γ .

Versuch V: Auch bei noch wesentlich kleineren Konzentrationen gilt nach unseren Versuchen das *Beer'sche* Gesetz und es lassen sich auch dann noch mit derselben Genauigkeit von nur einigen Promille Fehler Cholesterinbestimmungen durchführen, wie folgender Versuch zeigt: Je 5 cm^3 einer Lösung von 0,05 mg Cholesterin im cm^3 in Eisessig wurden mit einem cm^3 Acetylchlorid und festem Zinkchlorid erhitzt und Lösung *A* auf 10 cm^3 , Lösung *B* mit Essigsäure-äthylester auf 7,5 cm^3 verdünnt, so dass also jede Lösung insgesamt 0,25 mg Cholesterin enthielt und das Konzentrationsverhältnis *B* : *A* gleich 4 : 3 oder 1,333 war. Die Messung im *Bürker*-Kolorimeter ergab die Schichtdicken $L = 10,50$ und $L' = 7,85$ mm, also ein Schichtdickenverhältnis von $L/L' = 1,337$ anstatt 1,333 und bei einem Küvettenvolum von 1,5 cm^3 berechnet sich anstatt der verlangten 0,05 mg in 1,5 cm^3 der Lösung *B* hier $1,337 \times 0,025 = 0,05013$ mg, also bis auf 3 ‰ genau der richtige Wert. Hier beträgt der relative Gewichtsfehler nur rund ein tausendstel Milligramm

Prüfung der zeitlichen Konstanz der Acetyl-Cholesterin-Färbung.

Nachdem wir uns durch eine Reihe von Versuchen darüber vergewissert hatten, dass die durch Acetylchlorid mit Eisessig und festem Zinkchlorid mit Cholesterin erzeugte maximale Farbtiefe, wie sie durch Erhitzen im Wasserbad während mindestens 15 Minuten hervorgebracht wird, ausschliesslich von der Cholesterinkonzentration, also Cholesteringewicht dividiert durch das Gesamtvolum der Lösung, abhängt und mit dieser exakt proportional ist, gingen wir

dazu über, die zeitliche Konstanz der Färbung zu kontrollieren. Aus den zahlreichen zu diesem Zwecke unternommenen Versuchen möchten wir den folgenden herausgreifen.

Versuch VI: Am 26. Juni 1931 hatten wir eine Acetylcholesterinlösung (VIA) hergestellt aus 10 cm³ einer Cholesterinlösung in Eisessig mit einem Gehalt von 0,050 mg/cm³ und 5 cm³ Acetylchlorid plus 0,5 g festem Zinkchlorid durch Erhitzen im siedenden Wasserbad während 20 Minuten. Nach dem Erkalten wurde mit Eisessig auf 25 cm³ verdünnt. Die Lösung enthielt somit jetzt 0,020 mg/cm³ Cholesterin. Sie wurde während vier Monaten im Laboratorium im zerstreuten Tageslicht in einem durch Glasstöpsel verschlossenen Mischzylinder stehen gelassen. Am 23. Oktober 1931 wurde eine Acetylcholesterinlösung VIB aus 2 cm³ Cholesterinlösung in Eisessig mit einer Konzentration von 0,0948 mg/cm³ mit 1 cm³ Acetylchlorid und zirka 0,1 g Zinkchlorid durch Erhitzen im Wasserbad während 15 Minuten hergestellt und diese nach dem Erkalten mit Eisessig auf 6 cm³ verdünnt, so dass jetzt 1 cm³ 0,0316 mg Cholesterin enthielt. Zwei Tage später, also vier Monate nach Herstellung der Lösung VIA, wurden beide Lösungen kolorimetrisch miteinander verglichen. Die vier Monate alte Lösung VIA war bei 27,00 mm Schichtdicke und 0,020 mg/cm³ Konzentration photometrisch gleichwertig einer Schichtdicke von 17,08 mm der vier Monate später hergestellten Lösung VIB mit dem bekannten Gehalt von 0,0316 mg/cm³. Aus dem als unverändert vorausgesetzten Gehalt der alten Lösung und den beiden angegebenen Schichtdicken berechnet sich der Gehalt der neuen Lösung zu

$$X = 0,020 \times 27,00 : 17,08 = 0,03162 \text{ mg/cm}^3,$$

also identisch bis auf eine Abweichung von weniger als 1⁰/₁₀₀. Nimmt man umgekehrt die Konzentration der zweiten Lösung als bekannt an, so berechnet sich aus den gemessenen Schichtdicken die Konzentration der vier Monate alten Lösung VIA zu 0,01999 mg/cm³, also richtig zu 0,020 mg/cm³ innert der Wägegenauigkeit.

Versuche mit Fettsäure-estern des Cholesterins.

Wie bekannt kommen im Blut und Serum neben dem freien Cholesterin auch Fettsäure-ester des Cholesterins vor, insbesondere der Palmitin- und der Ölsäure-ester. Da aber bei der klassischen Methode der Cholesterinbestimmung im Blut nach *Autenrieth-Funk* Blut oder Serum mit heisser Kalilauge¹⁾ behandelt werden vor der Extraktion des Cholesterins, so werden die vorhandenen Cholesterinester verseift, und man bestimmt in der Folge kolorimetrisch das Gesamtcholesterin. Auch bei andern Methoden der Vorbehandlung zur Abscheidung der Bluteiweißstoffe wird Alkali verwendet. Auch Mineralsäuren verseifen die genannten Ester, so dass wir es in allen

¹⁾ Münch. Med. Woch.schr. 60, 1244 (1913).

diesen Fällen immer mit der kolorimetrischen Bestimmung des Gesamtcholesterins zu tun haben. Da nun aber bei manchen pathologischen Prozessen nicht nur der Gesamtcholesteringehalt steigt¹⁾, sondern sich zugleich auch die prozentuale Verteilung zwischen freiem und verestertem Cholesterin ändert, so wäre in solchen Fällen eine kolorimetrische Methode zur getrennten Bestimmung entweder des freien oder des gebundenen Cholesterins erwünscht. Bis jetzt ist man hier auf gravimetrische Methoden angewiesen.

Wir stellten zunächst fest, dass reines Cholesterinpalmitat und ebenso auch Cholesterinstearat in Chloroform oder in Eisessig gelöst mit Eisessig und Acetylchlorid und festem Zinkchlorid versetzt ebenfalls die Farbreaktion nach *Tschugaew* gibt, nur dass diese Ester wesentlich langsamer reagieren in der Wärme als freies Cholesterin bei gleicher Konzentration. Dagegen ergaben bei beiden genannten Estern die kolorimetrischen Bestimmungen ihres Cholesteringehaltes gegenüber einer gleich behandelten Lösung von bekanntem Gehalt an freiem Cholesterin stets wesentlich niedrigere Werte. Selbst nach einstündigem Erhitzen im Wasserbad am Rückflusskühler waren die gefundenen Werte in der Regel immer noch um etwa 10% zu klein. Wir müssen also annehmen, dass sich ein Gleichgewicht einstellt, bei welchem immer ein Teil des Esters erhalten bleibt. Nach unsern Versuchen ist zu erwarten, dass erstens in einem Gemisch von freiem Cholesterin und seinen Fettsäureestern die Ester nicht ganz verseift werden, also das Gesamtcholesterin etwas zu niedrig ausfällt, und zweitens, dass nicht etwa nur das freie Cholesterin zur kolorimetrischen Bestimmung gelangt. Unsere Methode der kolorimetrischen Cholesterinbestimmung mittelst Acetylchlorid oder Benzoylchlorid²⁾ in Eisessig ist also ausschliesslich zur Bestimmung des Gesamtcholesterins verwendbar und keinesfalls zur getrennten Bestimmung des freien Cholesterins. Ferner muss bei der Auswahl der Methode zur Vorbehandlung des Blutes oder des Serums vor der Extraktion des Cholesterins schon durch Behandlung mit Alkali oder Mineralsäuren für die Umwandlung des als Ester vorhandenen Anteils in freies Cholesterin gesorgt werden, oder es muss der Cholesterinauszug andernfalls nachträglich mit heissem Alkali verseift werden. Versäumt man diese Massnahmen, so wird der aus den Estern stammende Cholesterinanteil zu klein gefunden werden.

Versuche mit Benzoylchlorid.

Um die neue kolorimetrische Methode womöglich durch intensivere Färbung bei gleicher Cholesterinkonzentration noch empfindlicher zu machen, haben wir eine Reihe von aliphatischen und aromatischen Säurechloriden als Ersatz für Acetylchlorid in Gegenwart

¹⁾ *Alvarez* und *Neuschlosz*, „Untersuchungen über Blutcholesterin“. *Klin. Wochenschr.* 1931, 244. ²⁾ s. unten.

von Eisessig auf Cholesterin in Chloroform einwirken lassen. Unter den angewandten aliphatischen Säurechloriden ergab z. B. Isovalerylchlorid eine etwas intensivere Färbung als Acetylchlorid. Einige andere Säurechloride, wie Oxalylchlorid, Sulfurylchlorid und Benzolsulfochlorid ergaben bereits mit Eisessig allein chemische Umsetzungen. Dagegen haben wir festgestellt, dass Benzoylchlorid in Gegenwart von Eisessig auf Cholesterin unter Bildung einer braunen Farbreaktion einwirkt, deren Nuance wesentlich dunkler ist als bei der Anwendung von Acetylchlorid bei gleicher Cholesterinkonzentration. Dagegen gibt o-Nitrobenzoylchlorid mit Cholesterin eine wesentlich schwächere Färbung als Benzoylchlorid und als Acetylchlorid.

Da jedoch der Farbton der beiden Färbungen mit Benzoylchlorid und Acetylchlorid mit Cholesterin sehr nahe derselbe ist, gelang es uns, mit künstlicher Beleuchtung im Schublehrenkolorimeter¹⁾ unter Anwendung der Substitutionsmethode die Überlegenheit der Benzoylfärbung über die Acetylfärbung zahlenmässig festzustellen.

Eine mit Acetylchlorid behandelte Lösung von 0,064 mg/cm³ Cholesterin in beide Tröge eingefüllt ergab eine optische Schichtdicke (Schublehrendistanz) von 7,60 mm. Nachdem im „obern Lichtweg“, also in die Vergleichsküvette, eine mit Benzoylchlorid gefärbte Cholesterinlösung von 0,025 mg/cm³, die trotz der kleinern Cholesterinkonzentration wegen des Benzoyls wesentlich dunkler gefärbt war, eingefüllt wurde, ergab sich jetzt photometrische Gleichheit bei einer Schichtdicke von 12,03 mm (Schublehrendistanz). Daraus berechnet sich das gesuchte relative Absorptionsverhältnis von Benzoylcholesterin zu Acetylcholesterin zu

$$a = 12,03 \times 0,064 : 7,60 \times 0,025 = 4,04.$$

Demnach ist bei gleicher Cholesterinkonzentration und gleicher Schichtdicke eine mit Benzoylchlorid statt mit Acetylchlorid behandelte Lösung rund viermal dunkler und die kolorimetrische Methode somit rund viermal empfindlicher.

Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, dass auch die Färbung mit Acetylchlorid einen qualitativen Nachweis des Cholesterins bis zur Verdünnung 1:100000 erlaubt und dass, wie oben gezeigt, die Acetylchloridmethode gestattet, 0,005 mg Cholesterin mittelst eines hierfür geeigneten Präzisionskolorimeters bis auf 3⁰/₁₀₀ genau zu bestimmen.

Folgende quantitative Versuche mit Benzoylchlorid sollen die Brauchbarkeit des noch stärker färbenden Benzoylchlorids zur kolorimetrischen Mikrobestimmung des Cholesterins aufzeigen:

Versuch VII: Es wurden zwei genau gleiche Versuche wie folgt angesetzt: Je 5 cm³ Cholesterinlösung in Eisessig mit 0,05688 mg/cm³ wurden mit 1 cm³ reinem Benzoylchlorid von *Schering-Kahlbaum*

¹⁾ A. L. Bernoulli, Helv. 9, 827 (1926); Arch. Gen. [IV] 43, 384 (1917).

und 0,1 g trockenem Zinkchlorid während 15 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Gesamtvolumina betragen genau je 6 cm³, so dass eine weitere Verdünnung der nunmehr intensiv braun gefärbten, vollkommen klaren Lösungen zur Einstellung auf ein konstantes gleiches Volum sich erübrigte. Die Mischung und Erhitzung geschah wieder in Präzisionsmesscylindern von 10 cm³ Inhalt. Lösung A, beiderseits in das *Dubosq-Hellige*-Kolorimeter eingeführt und links auf eine am Nonius eingestellte Schichtdicke von 23,0 mm gebracht, ergab rechts als Mittel aus sechs Ablesungen die Einstellung 23,033 mm. Wurde dann rechts die Lösung A ersetzt durch die auf gleiche Art parallel hergestellte Lösung B, so ergab die Kolorimetrie wieder als Mittel aus sechs Beobachtungen den sehr nahe identischen Wert 23,066. Der Quotient dieser beiden Schichtdicken und somit auch der reziproke Quotient beider Konzentrationen des Cholesterins in den getrennt hergestellten, mit Benzoylchlorid gefärbten Lösungen ist 1,0014, also eine Abweichung von nur 1½‰. Folglich ergibt auch die Reaktion mit Benzoylchlorid für zwei verschiedene, gleichbehandelte Proben bis auf einige Promille identische kolorimetrische Bestimmungsergebnisse, und zwar bei 2 cm³ Lösung im Kolorimeter mit 0,0474 mg/cm³. Nimmt man für Lösung B die Konzentration des Cholesterins mit 0,0474 mg/cm³ als bekannt an, so berechnet sich aus unserm Versuch die Konzentration von Lösung A zu $X = 1,0014 \times 0,04740 = 0,04747$, also innert der Fehlergrenzen der optischen Methode als identisch.

Versuch VIII: Zwei parallele Versuche mit je 4 cm³ einer Cholesterinlösung mit nur 0,0344 mg/cm³ und 1 cm³ Benzoylchlorid und 0,1 g Zinkchlorid wurden 15 Minuten im Wasserbad erhitzt und dann kalt mit Eisessig auf gleiche Volumina von 10 cm³ eingestellt mit Konzentrationen von 0,0138 mg/cm³. Bei 30 mm Schichtdicke ergaben sie im *Dubosq-Hellige*-Kolorimeter bei 6 Einstellungen im Mittel absolut identische Werte und bei 20,0 mm einen Wert von 19,97, also ein Verhältnis der Konzentrationen von 20,0/19,97 = 1,0015, also nur 1½‰ Abweichung. Wir verdünnten Lösung B im Verhältnis 2:3 und kolorimetrierten sie gegen Lösung VIII A. Bei 3 cm³ Füllung fanden wir die gesuchte Konzentration X der verdünnten Lösung zu $X = 0,0414 \times 20,00 : 30,23 = 0,0274$ anstatt 0,0276 mg, also bis auf eine Differenz von nur 8‰ richtig.

Versuch IX: Zwei andere Lösungen, auf gleiche Art behandelt und mit Konzentrationsverhältnissen 1:3, ergaben ein Schichtdickenverhältnis 33,1:11,0 mm, woraus sich für die verdünntere Lösung der Gehalt pro cm³ berechnete zu

$$X = 0,0250 \times 11,0 : 33,10 = 0,00831 \text{ mg/cm}^3$$

anstatt 0,00833, also auf 2‰ richtig bei 2 cm³ Lösungsvolum und 0,0166 mg Gesamtcholesterinmenge. Diese Cholesterinmenge entspricht zufällig genau 0,01 cm³ Blut, also einer Menge, die zweihundertmal kleiner wäre als diejenige Blutmenge, die nach der Vorschrift von *Autenrieth-Funk* für die kolorimetrische Cholesterinbestimmung erforderlich ist¹⁾.

Durch die wiederholten Messungen mit je zwei parallel hergestellten Cholesterinlösungen, gefärbt mit Benzoylchlorid und

¹⁾ *Autenrieth-Funk*, l. c. S. 1244/45.

kolorimetriert, ist gezeigt worden, dass auch hier erstens gleich behandelte Lösungen bei beliebigen, aber unter sich gleichen Konzentrationen gleiche kolorimetrische Farbtiefe, also identische optische Konzentrationsbestimmungen ergeben, und durch die Verdünnungsversuche ist die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes, wonach die Farbtiefe stets dem Produkt aus Konzentration und Schichtdicke bei beliebiger Verdünnung proportional sein muss, einwandfrei bewiesen.

Dasselbe ist oben bereits für die mit Acetylchlorid gefärbten Cholesterinlösungen gezeigt worden.

Versuche mit Phytosterin und Ergosterin.

Wir stellten uns ferner die Aufgabe, unsere neue kolorimetrische Methode auf andere Sterine anzuwenden, und zwar Phytosterin und Ergosterin. Eine Lösung von Phytosterin (*Schuchardt* in Görlitz) in Eisessig wurde mit Acetylchlorid und festem Zinkchlorid versetzt. Schon vor dem Erwärmen begann die Lösung sich rosa zu färben. Beim Erhitzen im siedenden Wasserbad während 15 Minuten wurde die Färbung zunächst intensiv rosa und ging dann in ein Goldbraun von ähnlicher Nuance wie beim Cholesterin über. Zwei solche Parallelversuche, beide nach dem Erkalten mit Eisessig auf eine für beide gleiche Phytosterinkonzentration von $0,0328 \text{ mg/cm}^3$ eingestellt, ergaben photometrische Gleichheit bei den Schichtdicken 20,0 mm für A gegen 20,08 mm für B, also mit einer Abweichung von nur 4‰ den richtigen Wert. Berechnet man aus den gemessenen Schichtdicken und der bekannten Konzentration von Lösung A diejenige von Lösung B, so wird deren Phytosteringehalt gefunden zu $X = 0,0238 \times 20,00 : 20,08 = 0,0237 \text{ mg/cm}^3$, also nur um 4‰ zu niedrig.

Zwei Parallelversuche mit Ergosterin (*Schuchardt* in Görlitz), in Eisessig gelöst und mit Acetylchlorid und festem Zinkchlorid versetzt, gaben bereits in der Kälte eine Gelbfärbung, die beim Erhitzen im siedenden Wasserbad während 15 Minuten zunächst leicht grünstichig und dann braungelb wurde. Diese beiden Ergosterinlösungen wurden auf gleiche Konzentrationen von $0,0591 \text{ mg/cm}^3$ eingestellt und ergaben bei der Kolorimetrie für die Schichtdicken 15,0 und 15,13 gleiche Helligkeit. Die beiden Färbungen ergeben also bei gleichem Ergosteringehalt bis auf 8‰ denselben gleichen Wert. Durch weitere Versuche mit Verdünnung der Lösungen wurde gezeigt, dass auch für Phytosterin und Ergosterin exakte Proportionalität zwischen Farbtiefe und Steringehalt besteht, so dass sich also unsere Methode mit Acetylchlorid und Eisessig (Reaktion von *Tschugaew*) ebenso wie oben gezeigt für Cholesterin, auch für Phytosterin und Ergosterin zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung bei sehr grosser Empfindlichkeit eignet.

Basel, den 12. Januar 1932, Physikalisch-chemische Anstalt.

Zur Kenntnis der blauen Schwefelfarbstoffe

von Ed. Bernasconi.

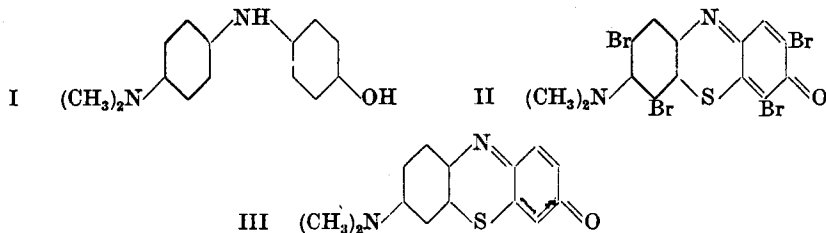
(18. I. 32.)

Über die Konstitution der blauen Schwefelfarbstoffe ist schon viel gearbeitet worden, ohne dass es möglich gewesen wäre, auch nur für einen einzigen Vertreter dieser Farbstoffklasse eine experimentell sicher bewiesene Formel aufzustellen. Die Schwierigkeiten dieses Problems ergeben sich aus folgenden Tatsachen:

1. Die Reaktionen der Bildungsweise dieser Farbstoffe sind in den Einzelheiten unbekannt.
2. Es entstehen keine einheitlichen Körper, sondern Gemische verschiedener Produkte, die an der Luft oxydative Veränderungen erleiden.
3. Die Farbstoffe sind nicht krystallisiert zu erhalten und haben keine physikalischen Konstanten, mit Hilfe derer man sie mit synthetisierten Produkten identifizieren könnte.
4. Durch oxydativen Abbau dieser Verbindungen konnte man mit einer einzigen Ausnahme (Immedialreinblau) keine Spaltprodukte fassen, die einen eindeutigen Rückschluss auf die Konstitution des Farbstoffes zugelassen hätten.

Heute können wir mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass den blauen Schwefelfarbstoffen der Thiazincomplex zu Grunde liegt, und dass weitere Schwefelatome in Form von Sulfid- und Disulfidgruppen in der Molekel vorhanden sind.

Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet haben *R. Gnehm* und seine Mitarbeiter in ihren Publikationen über den Abbau des Immedialreinblau¹⁾ veröffentlicht. Dieser Farbstoff wird dargestellt aus dem p-Dimethyl-amino-p'-oxy-diphenylamin (I) durch Verschmelzen mit Schwefel und Natriumsulfid²⁾. Durch bromierenden Abbau des Farbstoffes mit Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure wurde das Thiazin der Formel II erhalten, das auch durch Bromierung des Methylenviolett von *Bernthsen* (III) synthetisiert und durch analytischen und spektroskopischen Nachweis mit dem Abbau-produkt als identisch befunden wurde.



Es wurde auch versucht, durch Schwefelung des Methylenviolett, in dem der Thiazincomplex schon vorgebildet war, zu blauen Farbstoffen zu gelangen, und eine Anzahl Patente der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* schützten diese Verfahren³⁾. Nach den Untersuchungen von *A. Binz*⁴⁾ sind die dabei erhaltenen Farbstoffe verschieden vom Immedialreinblau. Das spricht aber weniger gegen die Thiazinstruktur des genannten Farbstoffes, als für die oft beobachtete Tatsache, dass es unmöglich ist, bei verschiedenen

1) B. 37, 2617, 3032 (1904).

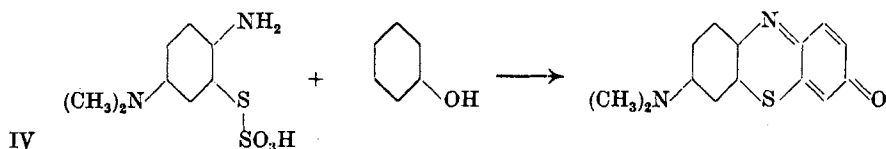
2) D.R.P. 134947 (1900), Frdl. 6, 636.

3) D.R.P. 138255, 141461, 141357, 141358, Anm. B 28701, B. 30050; Frdl. 7, 517 ff.

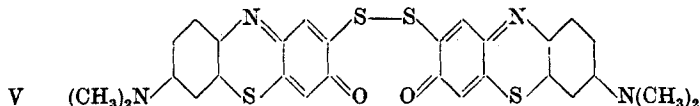
4) Chem. Ind. 1906, 296.

Bedingungen der Farbstoffschmelze selbst aus gleichen Ausgangsmaterialien identische Farbstoffe zu erhalten¹⁾. Später wurden auch bei anderen blauen Schwefelfarbstoffen an Stelle der ursprünglich als Ausgangsmaterial dienenden Diarylamine und Indophenole die entsprechenden Thiazine der Schwefelschmelze unterworfen²⁾.

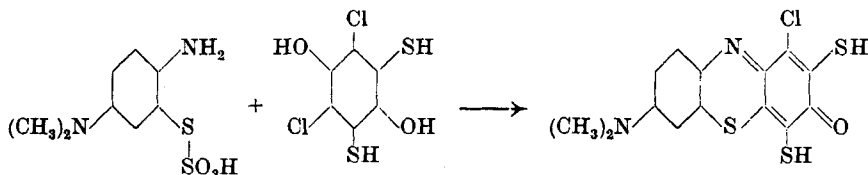
Unter der Annahme, dass diese Farbstoffe Mercaptan- und Disulfidderivate der Thiazine darstellen, hat man versucht, die empirische Darstellungsweise, nämlich die Erhitzung der Diarylamine mit Schwefel, Natriumsulfid oder Polysulfiden, bei der höchstens die primär sich abspielenden Reaktionen bekannt sind, und bei der sekundäre Vorgänge den Einblick in die Konstitution der entstehenden Produkte sehr erschweren, durch eindeutige Synthesen zu ersetzen. Dimethyl-p-phenylendiamin-thiosulfosäure der Formel IV gibt mit Phenol zusammen oxydiert das schon erwähnte Methylenviolett von *Bernthsen*.



Ersetzt man in dieser Reaktion das Phenol durch ein schwefelhaltiges Derivat wie z. B. Thio-brenzcatechin bzw. Phenol-o-disulfid, so gelangt man zu blauen Schwefelfarbstoffen, die sich den aus entsprechenden Ausgangsmaterialien empirisch dargestellten sehr ähnlich verhalten. Die Konstitution dieses Farbstoffes, der zuerst von *A. Meyenberg* und *R. J. Lévy* beschrieben³⁾ und von der *Clayton Aniline Co. Ltd.* hergestellt wurde⁴⁾, wird durch untenstehende Formel (V) ausgedrückt.



Ausser dem angeführten charakteristischen Beispiel gibt es noch eine Anzahl im Prinzip ähnlicher Verfahren derselben Firma zur Darstellung von „echten substantiven schwefelhaltigen Farbstoffen“, die alle gekennzeichnet sind durch die oxydative Einführung des Schwefels in diese Verbindungen unter Umgehung der empirischen Farbstoffschmelze⁵⁾. Es scheinen aber auch hier nicht immer einheitliche Produkte zu entstehen, und leider fehlen von diesen synthetisierten Farbstoffen die analytischen Grundlagen, ohne die eine Konstitutionsformel nicht bewiesen werden kann. *A. Bernthsen* hat die Versuche von *Meyenberg* und *Lévy* noch weiter ausgebaut und nach folgendem Schema auch Dithioderivate des Methylenviolett hergestellt, die sich wie echte Schwefelfarbstoffe verhalten⁶⁾:



1) Vgl. *O. Lange*, „Die Schwefelfarbstoffe“, 2. Aufl. S. 39 (1925).

2) D.R.P. 266568, Zus. zu D.R.P. 261651, Frdl. 11, 488.

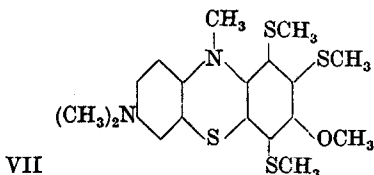
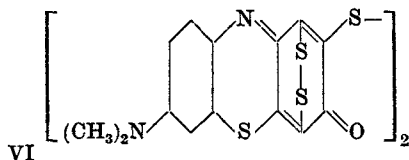
3) *Rev. gén. mat. col.* 1902, 212.

4) D.R.P. 140964 (1902); Frdl. 7, 522.

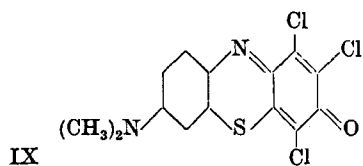
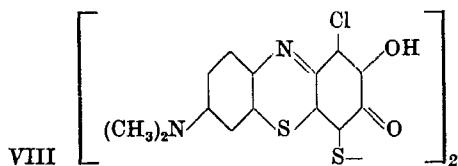
5) D.R.P. 120560, 127856, 127440, 128916, 130440; Frdl. 6, 764ff.

6) *Ch. Ztg.* 32, 956 (1908).

Die *Badische Anilin- und Sodafabrik* beschreibt in einer Anzahl Patentschriften die Synthese blauer Schwefelfarbstoffe aus zwei heterogenen Molekelgruppen, die den zur Farbstoffbildung notwendigen Schwefel bereits enthalten¹⁾. Die beiden Komponenten sind einerseits geschwefelte Chinone bzw. Hydrochinone, andererseits die bekannten alkylierten p-Diamin-thiosulfonsäuren. Die Synthese, die von *P. Julius* und *E. Münch* erfunden und ausgearbeitet wurde, ist ihrem Wesen nach den Verfahren der *Clayton Aniline Co. Ltd.* sehr ähnlich und kann als Fortsetzung derselben betrachtet werden. Durch Einhalten der für die Farbstoffbildung günstigen Bedingungen kann man auf diesem Wege zu echten blauen Schwefelfarbstoffen von einheitlicher Zusammensetzung gelangen. An der Thiazinstruktur dieser Farbstoffe ist kaum zu zweifeln, doch sind auch diese Arbeiten ohne Analysenbelege, durch die erst eine genauere Formulierung zu beweisen wäre. — *Binz* und *Räth* haben die Synthese des Schwefelblau der *B. A. S. F.* nach dem D. R. P. 167 012²⁾ analytisch verfolgt und versucht, in die Konstitution des Farbstoffs einen näheren Einblick zu bekommen³⁾. Man erhält den Farbstoff, wenn man Chloranil, Natriumsulfid und Dimethyl-p-phenyldiamin-thiosulfonsäure bei geeigneten Bedingungen aufeinander einwirken lässt. Auf Grund einer Stickstoff- und Schwefelbestimmung soll nach oben genannten Autoren ein Farbstoff der Formel VI entstehen, dessen Leukoprodukt mit Diazomethan methyliert die Verbindung der Formel VII ergab.



Der Aufbau dieses Farbstoffes wurde auch schrittweise im Laboratorium verfolgt, doch war es dabei nicht möglich, das Chlor vollständig gegen Schwefel umzutauschen, sondern die Autoren erhielten ein Mono-chlor-mono-oxy-methylenviolett-disulfid der Formel VIII. Die nähere Untersuchung zeigte, dass bei der Einwirkung von Natriumsulfid auf Chloranil die Chloratome der Hauptsache nach unausgetauscht bleiben und ein Gemisch von Tetrachlor-hydrochinon und Schwefel entsteht. Durch Umsetzen des ersteren mit Dimethyl-p-phenyldiamin-thiosulfonsäure entstand das Trichlor-methylenviolett (IX), das durch Einwirkung von Natriumsulfid zu oben erwähntem Farbstoff der Formel VIII führte. Der Versuch, durch nochmaliges Kochen mit Natriumsulfid das Chlor zu eliminieren, verlief, wie die Analyse zeigte, ergebnislos.



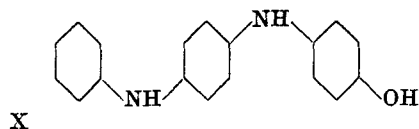
Zum Schluss sei noch auf den interessanten Vortrag aufmerksam gemacht, den *A. v. Weinberg* in der ausserordentlichen Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 3. Mai 1930 über „Neuere Forschungen auf dem Gebiet der schwefelhaltigen organischen Farbstoffe“ gehalten hat⁴⁾. Von den inhaltsreichen Ausführungen des Vortragenden entnehme ich nur die Erörterungen, die sich auf die blauen Schwefelfarbstoffe beziehen, und die mit der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang stehen. Es handelt sich

¹⁾ D.R.P. 167012, 178940, 179225; Frdl. 8, 752ff.

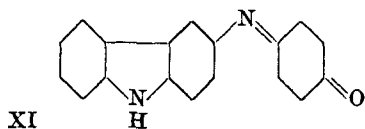
²⁾ Loc. cit. ³⁾ B. 58, 309 (1925).

⁴⁾ B. 63, A. 117 (1930).

um die beiden Farbstoffe, die aus den Ausgangsprodukten der Formel X bzw. XI in wässriger oder alkoholischer Polysulfidschmelze dargestellt werden.

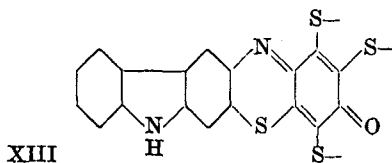
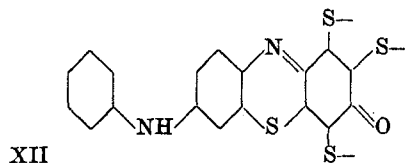


4-Anilino-4'-oxy-diphenylamin
(Aus Diphenylamin und Nitrosophenol).



Indophenol aus Carbazol und Nitrosophenol.

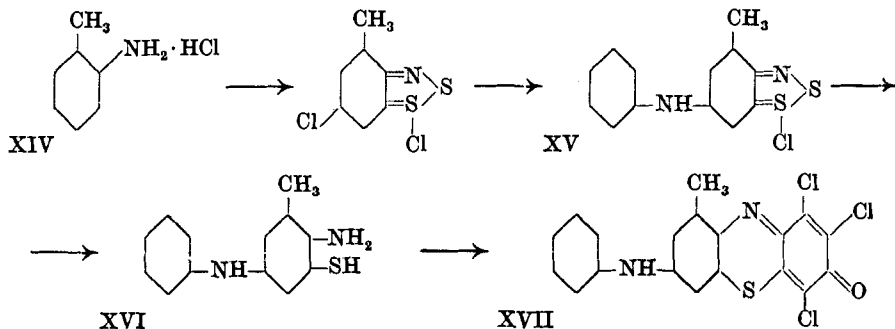
Der Vortragende führt aus, dass aus dem Indophenol der Formel X mit Polysulfid ein Farbstoff erhalten wurde, dessen Analyse etwa auf die Formel $C_{18}H_9N_2S_4O$ stimmte, und welcher der untenstehenden Konstitutionsformel XII entspricht:



Analog gelangt man vom Indophenol der Formel XI zu dem Farbstoff der Konstitution XIII, der dem Hydronblau R (*I. G.*) des Handels entspricht. Die Analyse des am leichtesten rein darzustellenden Hydronblau G aus dem *N*-Äthylcarbazol und Nitrosophenol ergab auf die entsprechende Formel stimmende Werte.

Richard Herz gelang es, nach folgendem Schema diese Körper zu synthetisieren: Durch Einwirkung von Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf trockenes *o*-Toluidin-chlorhydrat erhält man leicht das 3-Methyl-5-chlor-2,1-phenylen-thiazthioniumchlorid (XIV)¹⁾, das sich mit Anilin glatt zum Körper der Formel XV kondensieren lässt²⁾.

Durch Verseifung dieses Produktes mit Natronlauge und etwas Hydrosulfit bildet sich das entsprechende *o*-Aminothiophenol (XVI)³⁾. Dieses wird nach der Methode von *Julius* und *Münch* mit Chloranil kondensiert zum Trichlorthiazin der Formel XVII⁴⁾, das sich durch Einwirkung von Natriumsulfid in das dem empirisch erhaltenen Farbstoff (XII) entsprechende Produkt der Zusammensetzung: $C_{18}H_{11}N_2S_4O$ umwandelt.



Ganz analog lässt sich auch das Hydronblau R der Formel XIII durch die *Herz'sche* Synthese aus dem 3-Amino-carbazol darstellen. Nach *A. v. Weinberg* gleicht der syntheti-

¹⁾ D.R.P. 360 690 (1914); Frdl. 14, 908.
²⁾ D.R.P. 487 849 (1923); Frdl. 16, 465.
³⁾ D.R.P. 491 224 (1923); Frdl. 16, 470.
⁴⁾ D.R.P. 445 270 (1923); Frdl. 15, 611.

sierte Farbstoff in allen Eigenschaften dem empirisch erhaltenen so sehr, dass an einer Gleichartigkeit der Konstitution nicht zu zweifeln sei. Andererseits fügt er bei, dass eine völlige Identität sich trotzdem nicht sicher nachweisen lasse, da die Körper weder krystallisieren noch krystallisierte Derivate liefern.

In den bis dahin erschienenen Arbeiten über die Konstitutionsfrage der Schwefelfarbstoffe fehlen meist die analytischen Belege der vorgeschlagenen Formeln. Der Grund liegt in der grossen Schwierigkeit, die Farbstoffe in analysenreiner Form zu erhalten. Ausser einigen in der Patentliteratur beschriebenen Spezialverfahren zur Reinigung gewisser Schwefelfarbstoffe¹⁾ besteht dieselbe im Prinzip immer in Lösungs- und Fällungsreaktionen, sei es durch Umküpen der Rohprodukte und Trennen der Leukokörper auf Grund verschiedener Löslichkeit, oder auch durch Umpasten mit konz. Schwefelsäure. Wenn man bedenkt, dass sich meist sämtliche Nebenprodukte, die aus niedriger geschwefelten Thiazinfarbstoffen bzw. Indophenolen bestehen, ebenfalls umküpen und umpasten lassen, erscheint es zum vornherein unmöglich, auf diese Weise zum Ziele zu gelangen.

In der vorliegenden Arbeit wurde auf einem neuen und sehr einfachen Wege versucht, aus dem Rohprodukt einiger blauer Schwefelfarbstoffe analysenreine Präparate zu erhalten. Es wurden folgende Produkte untersucht:

1. Pyrogenindigo der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel*, der durch Schwefelung des Produktes aus Diphenylamin und Nitrosophenol hergestellt wird²⁾. Ein Muster dieses Farbstoffs wurde von der Firma in zuvorkommender Weise direkt der Schmelze entnommen, so dass es ohne die Veränderungen, die der Farbstoff bei der Aufarbeitung und Nachbehandlung erleidet, untersucht werden konnte³⁾. Ich bezeichne es als Probe A.

2. Eine Probe desselben Farbstoffes, der von der Fabrik fertig aufgearbeitet wurde und dann zur Untersuchung kam, bezeichnet als Probe B.

3. Immedialindon JBN der *Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Produits Chimiques* in Paris, das ein dem Pyrogenindigo analoges Produkt darstellt, sich aber färberisch anders verhält. Es ist ja bekannt, dass man auch aus denselben Ausgangsprodukten bei verschiedener Schwefelung völlig verschiedene Farbstoffe erhalten kann⁴⁾.

¹⁾ D.R.P. 136188, 135952, 131757, 132424; Frdl. 6, 633ff. und 816. Siehe auch *Lange*, loc. cit. S. 174.

²⁾ *Fierz*, *Künstliche organische Farbstoffe* S. 395.

³⁾ Es ist mir eine angenehme Pflicht, der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* für ihr grosses Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

⁴⁾ *Fierz*, loc. cit. S. 389, 395.

4. Hydronblau R konz. des Handels der *I. G. Farbenindustrie A.G.*, das aus dem Indophenol aus Carbazol und Nitrosophenol hergestellt wird.

Die Einführung der wässrigen und alkoholischen Polysulfid-schmelze und die von den einzelnen Fabriken zwar meist geheim gehaltenen speziellen Aufarbeitungsmethoden liessen leicht vermuten, dass heute auch den Schwefelfarbstoffen zur Hauptsache einheitliche Körper zu Grunde liegen. Gestützt auf die Tatsache, dass die oben erwähnten Farbstoffe in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch vollkommen unlöslich sind, wurde versucht, durch eine erschöpfende Extraktion dieser Produkte mit geeigneten Reagentien den Grundkörper analysenrein zu isolieren. Es ist nun aber einerseits bekannt, dass die Schwefelfarbstoffe, so wie sie aus der Schmelze kommen, keine stabilen Gebilde sind und sich beim Lagern oxydieren, sofern diese Oxydation nicht schon durch eine entsprechende Nachbehandlung herbeigeführt wurde¹⁾. Andererseits ist der Schwefel ausser im Thiazinring und als Mercaptan häufig auch noch in einer dritten „locker gebundenen“ Form (als Polysulfidschwefel) im Farbstoff vorhanden²⁾, der durch eine derartige Extraktion, wie sie hier vorgenommen wurde, entfernt werden kann. Es bleibe dahingestellt, ob der analysenreine Körper, der aus diesen Farbstoffen isoliert wurde, schon in der Farbstoffschmelze bzw. bei der Nachoxydation in dieser Form entsteht, oder erst während der Reinigung sich fertig bildet. Wie aber durch ständige analytische Kontrolle der einzelnen Reinigungsoperationen sicher festgestellt werden konnte, und wie auch das färberische Verhalten des Endproduktes zeigt, findet bei dieser Behandlung des Farbstoffes auf keinen Fall eine tiefgreifende konstitutive Veränderung statt.

Es wurde ferner versucht, die für die isolierten Verbindungen vorgeschlagenen Konstitutionsformeln durch das chemische Verhalten dieser Körper sowie durch Vergleich mit einem analogen synthetisierten Farbstoff zu begründen.

I. *Reinigung der Farbstoffe.*

Die angewandte Reinigungsmethode besteht im Prinzip in einer Extraktion der wasserlöslichen Bestandteile, einer Behandlung des Produktes mit verdünnten Alkalien und verdünnter Säure und einer erschöpfenden Extraktion mit Alkohol und mit Äther. Letzterer hatte den Zweck, den Farbstoff von etwa noch anhaftenden Spuren von elementarem Schwefel zu befreien³⁾. Die Reinigung wurde

¹⁾ Fierz, loc. cit. S. 389; Lange, loc. cit. S. 178. D.R.P. 110367, 118087; Frdl. 5, S. 942; D.R.P. 137734; Frdl. 6, 636.

²⁾ Färberzeitung 1914, 343, 1916, 273; Lange, loc. cit. S. 76.

³⁾ Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 672 (1910).

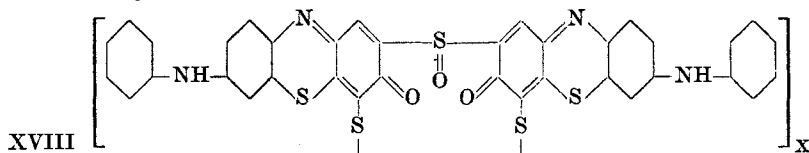
möglichst systematisch durchgeführt und die dabei sich vollziehende Veränderung der Produkte durch Mikroanalyse kontrolliert.

Da sich die ganze Arbeit hauptsächlich auf die Analyse stützt, wurde derselben auch besondere Aufmerksamkeit geschenkt¹⁾. Die Produkte sind sehr schwer verbrennbar und ohne Ausnahme äusserst hygroskopisch, so dass sie unter besonderen Vorsichtsmassregeln nach *Pregl* im Schweinchen eingewogen werden müssen. Ferner sind die Schwefelbestimmungen nach *Carius* in diesem Fall unzuverlässig; sie wurden ebenfalls nach der von *Pregl* vorgeschlagenen Methode durch Verbrennung am Platinkontakt durchgeführt.

1. Reinigung des Pyrogenindigo, Probe A.

In dem wässrigen Auszug dieser Probe finden sich neben kleinen Mengen löslichen Farbstoffes das von der Schmelze herrührende Schwefelnatrium, Natriumthiosulfat, Sulfat und Verunreinigungen von Natriumchlorid. Die Lösung reagiert neutral. Durch Behandeln des Produktes mit 1-proz. Kalilauge erhält man ein violett gefärbtes Filtrat, das die unfertig geschwefelten Körper, Indophenolabkömmlinge und dgl. enthält, das nicht näher untersucht wurde. Nach erschöpfender Behandlung des Farbstoffes mit Lauge wurde der so gereinigte Pyrogenindigo mit 10-proz. Salzsäure verrührt, um die immer im Farbstoff vorhandenen von den Reaktionsgefässen herührenden Eisenverbindungen zu entfernen. Durch die darauffolgende Extraktion mit Alkohol erhält man ein rotstichig violettes Filtrat, während der fertig gebildete Schwefelfarbstoff in Alkohol praktisch unlöslich ist. Dieses Filtrat wurde im Spektroskop näher untersucht. Es zeigte ein schönes Spektrum mit einem Hauptstreifen bei 605,6 und einem Nebestreifen bei 566. Vergleicht man dieses Spektrum z. B. mit dem alkoholischen Spektrum des Methylviolett²⁾, zeigt sich eine so grosse Ähnlichkeit, dass man fast mit Sicherheit in diesem Filtrat ein analog konstituiertes Thiazin annehmen darf.

Nach der Extraktion mit Äther hatte der in allen diesen Lösungsmitteln unlösliche Farbstoff die Zusammensetzung $C_{36}H_{20}N_4S_5O_3$. Gestützt auf die Arbeiten von *Gnehm*, *Binz*, *Bernthsen* und *A. v. Weinberg* schlage ich für die Konstitution dieses Körpers untenstehende Formulierung XVIII vor:



¹⁾ Sämtliche Mikroanalysen hat Herr Dr. *Max Furter*, Chef des mikroanalytischen Institutes an der E.T.H., selbst ausgeführt und ich möchte ihm auch hier für sein grosses Interesse und Entgegenkommen herzlich danken. Zum Teil wurden auch Kontrollanalysen durch das *Pregl*-Institut in Graz vorgenommen.

²⁾ *Formánek*, Untersuchung und Nachweis org. Farbstoffe, I. Teil, 2. Aufl. S. 153. Das Methylviolett zeigt einen Hauptabsorptionsstreifen bei 601,6 und einen Nebestreifen bei 558,1. Das entsprechende Diäthylderivat bei 607,2 und 561,8.

Für die Bildung des Thiazinringes, die man heute mit Sicherheit annehmen darf, bedarf es keiner weiteren Begründung. Ebenso bestätigt die allgemeine Erfahrung¹⁾, dass die Phenylaminogruppe nicht weiter geschwefelt wird. Dass kein weiterer Thiazinring entsteht, konnte durch Titration des sulfurierten Farbstoffes mit Titantrichlorid sicher nachgewiesen werden. Die Verteilung der drei noch übrig bleibenden Schwefelatome zu Sulfid- bzw. Sulfoxyd- und Disulfidschwefel ist hier die einzig übrigbleibende Möglichkeit, wenn man von einer unwahrscheinlichen Trisulfidform absieht. Ob die leicht nachzuweisende Disulfidgruppe einer Farbstoffmolekel zugehört oder, was aus stereochemischen Gründen wahrscheinlicher ist, zwei oder mehrere Molekeln zu einem höheren Polymeren verbindet, könnte erst durch eine Molekulargewichtsbestimmung entschieden werden, die mit diesen Produkten infolge ihrer Unlöslichkeit nicht durchführbar ist. Das Entstehen einer Sulfidgruppe, die schon früher im Hydronblau²⁾ und auch in anderen höher geschwefelten Farbstoffen³⁾ angenommen wurde, ist leicht erklärlich, wenn man die Schwefelung von einfacheren aromatischen Körpern in Vergleich zieht, bei denen die Bildung von Sulfidgruppen sicher nachgewiesen werden konnte.

So hat z. B. *H. H. Hodgson* die Einwirkung von verschiedenen Alkalisulfiden auf Chlor-nitrobenzole untersucht und neben anderen Produkten Monosulfide isoliert⁴⁾. *F. Kehrman* und *E. Bauer* haben schon viel früher eine alkoholische Lösung von Natriumsulfid auf 1,4-Nitro-chlorbenzol einwirken lassen und als Reaktionsprodukte unter anderen 3 Monosulfide festgestellt⁵⁾. Es sei noch daran erinnert, dass sich Monosulfide bilden durch Einwirkung von Thiosulfat, das in der Farbstoffschmelze immer in grösserer Menge entsteht, auf gewisse aromatische Körper. So stellte die *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation* in einem von ihr patentierten Verfahren⁶⁾ durch Kochen von 1,2,4-Chlor-dinitrobenzol mit Thiosulfat in alkoholisch-wässriger Lösung das Tetranitro-diphenylsulfid her. Nach ihrer Beschreibung nimmt die Reaktion einen nahezu quantitativen Verlauf.

Die Verkettung des Sulfid- und Disulfidschwefels mit den beiden Thiazinkomplexen habe ich willkürlich an den reaktionsfähigsten Stellen derselben, in o-Stellung zum Chinonsauerstoff, angenommen.

Der Sitz des einen Sauerstoffs am Sulfidschwefel ist einerseits durch die Symmetrie des ganzen Gebildes begründet, indem eine Oxydation an irgend einer anderen Stelle der Molekel sich sehr wahrscheinlich symmetrisch vollziehen müsste, was die Aufnahme eines weiteren Sauerstoffatoms bedingen würde. Gegen eine formell mögliche Sauerstoffbrücke am Disulfid und für die Formulierung dieser Sulfoxydgruppe spricht auch das weiter unten beschriebene Verhalten gegen Reduktionsmittel. Wann und auf welche Weise diese Oxydation stattfinden konnte, ist schwer zu sagen, solange

¹⁾ *Lange*, loc. cit. S. 72.

²⁾ *Frdl. 11*, Einleitung S. 483.

³⁾ *D.R.P. 256390*; *Frdl. 11*, 485.

⁴⁾ *C. 1925*, II, 2098.

⁵⁾ *B. 19*, 2362 (1896).

⁶⁾ *D.R.P. 94077*; *Frdl. 4*, 1058.

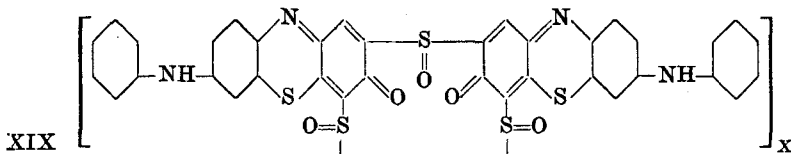
man über die reduktiven und oxydativen Einflüsse der Farbstoffschmelze nichts Näheres weiss¹⁾.

2. Reinigung des Pyrogenindigo, Probe B.

Dieses Produkt zeigte naturgemäss eine grössere Reinheit als das der Schmelze entnommene, verhielt sich aber im übrigen bei der Reinigung ganz analog. Das rotviolette alkoholische Filtrat zeigt im Spektrum genau dieselben Banden eines Thiazins wie das oben erwähnte. Die Analyse des fertig gereinigten Produktes stimmte auf eine Formel, die gegenüber der der Probe A zwei Sauerstoffatome mehr enthält, nämlich $C_{36}H_{20}N_4S_5O_5$.

Dieses zweite Muster stellt also gegenüber dem erstgereinigten Farbstoff eine höhere Oxydationsstufe dar. Die *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* stellt den Pyrogenindigo nach einem Spezialverfahren her, das sie aus leicht begreiflichen Gründen nicht mitteilt. Es kann hier nicht entschieden werden, ob dieser Mehrgehalt an Sauerstoff durch eine Nachbehandlung mit irgendeinem Oxydationsmittel hervorgerufen wird, oder ob einfach dem Farbstoff bei der Aufarbeitung Gelegenheit geboten wird, durch Autoxydation, die bei jedem Schwefelfarbstoff stattfindet und aus der Literatur hinlänglich bekannt ist²⁾, die beiden Sauerstoffatome aufzunehmen. Das spielt aber in diesem Fall keine Rolle.

Es stellt sich die Frage, wo die beiden zur Konstitutionsformel XVIII neu hinzukommenden Sauerstoffatome sitzen. Zur näheren Charakterisierung dieser Verbindung habe ich sie mit Traubenzucker und Natronlauge reduziert, mit Luft wieder oxydiert und dann mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Der so umgeküpte Farbstoff wurde wieder genau der gleichen Reinigungsoperation wie das Rohprodukt unterworfen. Die Analyse der so erhaltenen Verbindung zeigte, dass wieder der Farbstoff der Formel XVIII entstanden war. Dieses Verhalten wird am einfachsten erklärt durch die Annahme eines Trisulfoxydes der Formel XIX, wobei die beim Verküpen zu Mercaptangruppen aufgespaltenen Schwefelatome ihren Sauerstoff abgeben. Auf die in der Literatur ausführlich behandelte Frage einer symmetrischen oder unsymmetrischen Konstitution dieser Disulfoxyde³⁾ will ich hier nicht eingehen.



Der am Sulfidschwefel sitzende Sauerstoff wurde entweder nicht wegreduziert durch die kurze Einwirkung des Reduktions-

¹⁾ *Fierz*, loc. cit. S. 388.

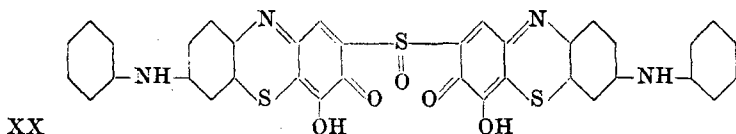
²⁾ D.R.P. 132424, 137784, 134399; Frdl. 6, 633, 825. *Färberztg.* 1911, 44ff. *Lange*, loc. cit. S. 75, 180.

³⁾ B. 41, 4298 (1908); 47, 635, 1195 (1914).

mittels, oder es hat sich bei der verhältnismässig langandauernden Reinigung das Sulfoxyd wieder gebildet. Wie noch gezeigt wird, lässt er sich durch längere Einwirkung der Traubenzuckerlösung und Aufarbeitung des Farbstoffs unter Luftabschluss ebenfalls eliminieren.

3. Reinigung des Immedialindon JBN.

Dieser Farbstoff der *Compagnie Nationale des Matières Colorantes et Produits Chimiques*, der dem Pyrogenindigo (*Ciba*) analog gebaut sein sollte, wurde zum Vergleich derselben Reinigungsoperation unterworfen. Es zeigte sich schon bei den ersten Extraktionen, besonders bei der Behandlung mit verdünnter Lauge, dass hier ein niedriger geschwefeltes Produkt vorliegt, indem bedeutend mehr Zwischenprodukte mit rotvioletter Farbe in Lösung gingen. Das analysenreine Präparat stimmt genau auf die Formel $C_{36}H_{22}N_4S_3O_5$. Gestützt auf dieses Analysenresultat halte ich hier einen durch die besonderen Bedingungen der Fabrikationsweise hervorgerufenen Ersatz des zum chinoiden Sauerstoff o-ständigen labilen Wasserstoffs durch eine OH-Gruppe für die wahrscheinlichste Formulierung dieser Verbindung, die durch untenstehendes Schema XX dargestellt wird:



Die Unlöslichkeit in wässrigen Alkalien ist trotz der beiden angenommenen Hydroxylgruppen durch den Bau dieser Molekel leicht zu erklären.

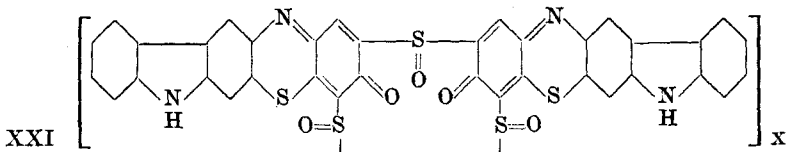
Entsprechend dieser Konstitutionsformel lässt sich in diesem Farbstoff keine Disulfidgruppe mehr nachweisen. Er ist schwerer zu reduzieren als der entsprechende Farbstoff der *Ciba*, und die Küpe kondensiert sich nicht mit Chloressigsäure wie diejenige des Pyrogenindigo oder Hydronblau. Es liegt hier ein niedriger geschwefeltes Produkt vor, das sich auch färberisch ganz anders verhält und nicht weiter untersucht wurde.

4. Reinigung des Hydronblau R (*I.G.*).

Das Ausgangsprodukt wurde von der *I. G. Farbenindustrie A.G.* bezogen unter dem Namen Hydronblau R konz. Es zeigte sich gleich am Anfang ein von den bisher untersuchten Farbstoffen abweichendes Verhalten. Wenn man das Produkt in destilliertem heissem Wasser z. B. 24 Stunden verrührt, gehen keine farbigen Zwischenprodukte in Lösung. Das Filtrat ist schwach gelb gefärbt durch einen Gehalt an Eisensalzen. Die Lösung reagiert ziemlich

stark sauer und enthält Schwefelsäure. Quantitative Bestimmungen derselben werden im experimentellen Teil angegeben. Die Anwesenheit dieser Säure im Waschwasser ist nicht überraschend, da man sich in jahrelang dahinziehenden Diskussionen darüber gestritten hat, ob diese Schwefelsäure, die schon oft in Schwefelfarbstoffen festgestellt wurde und hauptsächlich durch ihre faserschädigende Wirkung unangenehm in Erscheinung trat, von einer Oxydation von elementarem Schwefel¹⁾ oder von einer Abspaltung der Säure aus dem Farbstoff herrühre²⁾. Nach den langjährigen Arbeiten von *W. Zänker*³⁾ und seinen Mitarbeitern sowie durch die Untersuchungen von *L. Monin*⁴⁾, *F. Eppendahl*⁵⁾ und vielen anderen Autoren steht es heute sicher fest, dass die Schwefelfarbstoffe allmählich durch Oxydation Schwefelsäure abspalten können. Dass man diese heute bei gewissen Handelsfarbstoffen nicht mehr beobachten kann, rührt nur von einer geeigneten Aufarbeitung des Farbstoffs her und ist für die Frage der Konstitution belanglos. Wenn aber die Tendenz zur Oxydation in diesen Farbstoffen so gross ist, dass sie die Möglichkeit haben, Schwefel in seiner höchstoxydierten Form als Schwefelsäure abzugeben, lässt sich auch die Bildung der Sulfoxyde und damit das Entstehen der erhaltenen verhältnismässig hochoxydierten Verbindungen erklären, zumal wenn der Farbstoff noch einer oxydativen Nachbehandlung unterworfen wird.

Das fertig gereinigte Präparat hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{36}H_{16}N_4S_5O_5$. Das Resultat ist dem beim Pyrogenindigo, Probe B, erhaltenen genau analog und wird durch untenstehende Formel XXI veranschaulicht.



II. Nachweis der Anzahl Thiazinringe im Farbstoff.

R. Vidal hat schon in den blauen Schwefelfarbstoffen Thiazinringe vermutet⁶⁾, und seit den Arbeiten von *Gnehm* und seinen Mitarbeitern⁷⁾ wurde die Bildung dieses chinoiden Systems allgemein angenommen. Bei der Konstitution des Ausgangskörpers zur Darstellung von Pyrogenindigo (4-Anilino-4'-oxy-diphenylamin bzw. das entsprechende Indophenol) könnten rein formell aus 1 Mol

1) Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 672 (1910).

2) D.R.P. 134399; Frdl. **6**, 825. Färberztg. **1912**, 363.

3) Färberztg. **1913**, 260, 280, 479; **1914**, 343, 361; **1915**, 337; **1916**, 131, 273; **1918**, 26.

4) Rev. gén. mat. col. **1911**, 65.

5) Färberztg. **1911**, 44, 64, 100, 126, 145, 166.

6) Mon. sc. **1897**, 655; **1903**, 427.

7) Loc. cit.

zwei Thiazinringe sich bilden¹⁾, so dass sich also in der Formel XVIII des Farbstoffes dieses chinoide Gebilde viermal wiederholen würde. Eine quantitative Bestimmung des chromophoren Systems wurde durch die bekannte Titration mit Titantrichlorid von *E. Knecht* und *E. Hibbert*²⁾ durchgeführt. Zu diesem Zweck musste der Farbstoff zuerst in eine wasserlösliche Form übergeführt werden, was durch geeignete Sulfuration gelang. Die *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning* beschreiben ein Verfahren zur Sulfuration von Hydronblaufarbstoffen³⁾, bei dem man den Farbstoff in Chlorsulfonsäure einträgt und auf 80—90° erwärmt. Dies führte in meinem Fall nicht zum Ziel, da der Farbstoff entweder ungenügend sulfuriert wurde, oder dann bei höherer Temperatur sich teilweise zersetzte. Bessere Resultate erhielt ich durch Eintragen des Produktes in Monohydrat und langsames Zutropfen der Chlorsulfonsäure in der Kälte. Dann wurde auf 90—95° erhitzt und bei dieser Temperatur 20 Stunden gerührt. So erhält man auch in säurehaltigem heissem Wasser lösliche Farbstoffe, während durch gelindere Sulfuration nur alkalilösliche Produkte entstehen, die beim Neutralisieren wieder ausfallen und sich deshalb für die Titration nicht eignen.

Die Deutlichkeit des Umschlagpunktes ist bedingt durch die Farbe des bei der Titration entstehenden Leukokörpers. Die Küpe des Pyrogenindigo ist hellgelb, während diejenige des Hydronblau etwas dunkler gefärbt ist. Bei intensiver Durchleuchtung des Titiergefässes konnte der Umschlag auch in verhältnismässig grossen Schichtdicken mit vollkommen genügender Deutlichkeit festgestellt werden. Es wurden erst eine Anzahl Titrations des Pyrogenindigo, Probe A, durchgeführt, die innerhalb kleiner Schwankungen genau auf die Konstitutionsformel XVIII stimmten, womit bewiesen ist, dass sich auf ein Mol Ausgangsprodukt nur ein Thiazinring bildet.

Die analogen Untersuchungen beim Hydronblau gaben zu hohe Resultate, und zwar bis ca. 30%, und dieselbe Erscheinung zeigte sich auch beim höher oxydierten Pyrogenindigo, Probe B. Diese lässt sich aber leicht erklären, da eine solche Titration nur dann richtige Werte liefern kann, wenn zuerst das chinoide Gebilde quantitativ in die Leukoform übergeführt wird, bevor irgend eine andere Reduktion an der Molekel stattfindet. Dies ist, wie das Resultat zeigt, bei der Probe A des Pyrogenindigo der Fall. Bei den höher oxydierten Farbstoffen aber scheinen sich schon neben dem Verküpen des Farbstoffes noch andere Reduktionsvorgänge abzuspielen, so dass die Resultate zu hoch ausfallen. Ich hatte zudem schon bei den ersten Titrations des Farbstoffes von der Formel XVIII beobachtet, dass man etwas zu hohe Werte erhält, wenn man Titantrichlorid

¹⁾ Vgl. *A. v. Weinberg*, loc. cit.

²⁾ *New Reduction Methods in Volumetric Analysis*, 1918.

³⁾ *D.R.P.* 296169; *Frdl.* 13, 574.

in kleinem Überschuss zugibt und dann mit einer eingestellten Ferrisalzlösung zurücktitriert. In verstärktem Mass zeigt sich dieselbe Erscheinung bei den höher oxydierten Produkten.

Zu der hier gestellten Frage nach der Anzahl der in der Molekel vorhandenen Thiazingruppen lassen aber auch die um 30% zu hohen Werte noch eine Deutung zu, da die Bildung eines zweiten Thiazinringes auf ein Mol des Ausgangskörpers ein um 100% höheres Resultat bedingen würde.

III. *Nachweis der Disulfidgruppe.*

Bei der Verküpfung eines Schwefelfarbstoffes hat man zwei Reduktionsvorgänge auseinanderzuhalten, einmal die Überführung der chinoiden Gruppen in ihre Leukoformen und dann noch die Aufspaltung des Disulfides zum Mercaptan. Die gereinigten Produkte sind als solche in Alkali absolut unlöslich. Durch alkalische Reduktion erhält man aber eine gelbe Küpe, die durch Luftsauerstoff zu einer blauen Lösung oxydiert werden kann. Diese ist in der Kälte sehr lange haltbar. Durch dieses Verhalten unterscheiden sich diese Verbindungen in charakteristischer Weise von den eigentlichen Küpenfarbstoffen wie Indigo und Indanthren, die nur in der Küpe als Alkalisalze löslich sind und durch Oxydation zur chinoiden Form des Farbstoffs wieder ausfallen. Bei den Schwefelfarbstoffen findet durch gelinde Oxydation mit Luftsauerstoff nur eine Rückbildung der Thiazinringe statt, während das beim Verküpen gebildete Mercaptan erhalten bleibt und dadurch die Löslichkeit des Farbstoffs in Alkalien bedingt. Beim Kochen dieser Lösung findet Rückoxydation zum unlöslichen Disulfid statt, die beim Ansäuern der alkalischen Mercaptanlösungen schon in der Kälte momentan vor sich geht.

Die gereinigten Präparate lassen sich etwas schwerer verküpen als die Handelsfarbstoffe, was durch die bekannte kolloide Struktur¹⁾ derselben, die bei einer solchen Reinigung naturgemäss zerstört wird, leicht zu erklären ist. Wenn man den Dispersitätsgrad dieser Produkte wieder erhöht, z. B. durch Umfällen aus konz. Schwefelsäure²⁾, lassen sie sich sehr leicht auch mit gelinden Reduktionsmitteln wie Traubenzucker oder Natriumsulfid reduzieren.

Durch Erhitzen der reinen Farbstoffe mit alkoholischer Kalilauge erhält man schön blaue Lösungen, die sehr wahrscheinlich ebenfalls durch Aufspaltung der Disulfidbrücke entstehen und die beim Ansäuern zur Hauptsache wieder zum unlöslichen Disulfid oxydiert werden. Analoge Verseifungen von Disulfiden und Disulfoxyden mit wässrigen und alkoholischen Laugen haben besonders

¹⁾ Z. angew. Ch. **32**, 49 (1919).

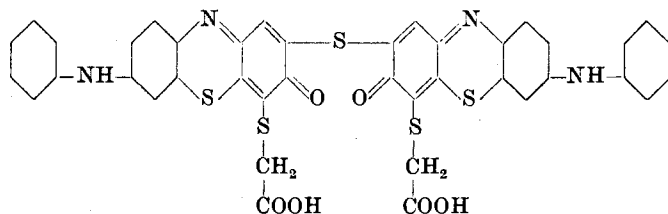
²⁾ Vgl. D.R.P. 264044, Frdl. **11**, 501.

E. Fromm und seine Mitarbeiter¹⁾ sowie *K. Fries* und *G. Schürmann*²⁾ untersucht und erforscht.

Aromatische Mercaptane können mit Chloressigsäure in wässriger Lösung kondensiert werden zu den entsprechenden Thioglykolsäuren³⁾. Eine derartige Kondensation hat auch schon *G. H. Frank* bei einem blauen Schwefelfarbstoff aus p-Aminophenol und o-Toluidin beschrieben⁴⁾. Ebenso lassen sich Pyrogenindigo und Hydronblau mit Traubenzucker und Alkali verküpen und durch Kondensation des so erhaltenen Leukokörpers mit dem Natriumsalz der Chloressigsäure in alkalilösliche Derivate überführen. Sie unterscheiden sich von den Mercaptiden dadurch, dass man sie durch Säure fällen und dann wieder in Alkali lösen kann, während das aus den Mercaptiden beim Ansäuern entstehende freie Mercaptan sich sofort zum unlöslichen Disulfid oxydiert. Die Natriumsalze dieser Thioglykolsäuren lassen sich auch durch Aussalzen als solche isolieren.

Die Versuche, ein kristallisiertes Schwermetallsalz dieser Säure zu erhalten, hatten zum vornherein wenig Aussicht auf Erfolg⁵⁾ und zeigten kein positives Resultat. Auch das Verfahren von *Egon Glücksmann*⁶⁾ zur Darstellung von reinen schwer löslichen Silber-salzen, das darin besteht, dass man eine ammoniakalische Silbernitratlösung mit dem Alkalisalz der organischen Säure versetzt und zu dieser Lösung langsam verdünnte Salpetersäure zutropfen lässt, führt in diesem Fall nicht zum Ziel.

Die freie Säure ist nicht sehr beständig und wird schon durch den Luftsauerstoff, besonders beim Trocknen des Produktes, leicht wieder zum unlöslichen Farbstoff oxydiert. Trotzdem wurde versucht, das Kondensationsprodukt des Pyrogenindigo mit Chloressigsäure, das sich etwas haltbarer erwies als das des Hydronblau, durch vorsichtige Reinigung unter Luftabschluss in reinem Zustande zu isolieren. Die Analyse des so dargestellten Präparates stimmt auf die berechnete Formel $C_{40}H_{26}N_4S_5O_6$. Die Konstitution des Produktes zeigt die untenstehende Formel (XXII):



¹⁾ A. 437, 106 (1924); B. 41, 2267 (1908).

²⁾ B. 47, 635 (1914).

³⁾ *Claasz*, B. 45, 2424 (1912).

⁴⁾ Soc. 97, 2044 (1910).

⁵⁾ Vgl. *A. v. Weinberg*, loc. cit.

⁶⁾ D.R.P. 524102 (1927).

Wie das Resultat zeigt und wie schon früher erwähnt wurde, wird unter diesen Bedingungen auch das am Sulfidschwefel sitzende Sauerstoffatom wegreduziert.

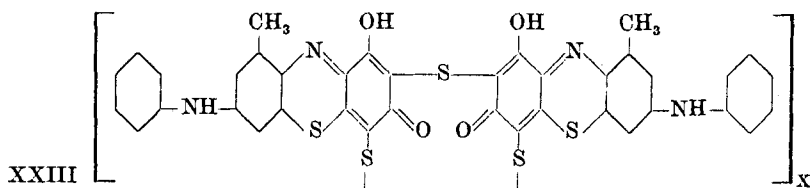
IV. *Synthese eines Schwefelfarbstoffes.*

Der synthetische Aufbau des angenommenen Kerngebildes dieser Schwefelfarbstoffe wurde auf einfache Weise ermöglicht durch die Erfindungen von *R. Herz*, die in den Deutschen Reichspatenten¹⁾ beschrieben sind. Um zu dem dem Pyrogenindigo genau entsprechenden Farbstoff zu gelangen, müsste man vom Anilin ausgehend die anfangs beschriebene Synthese über das Phenylenthiazthioniumchlorid und Aminothiophenol zum Trichlorthiazin ausführen. Ich bin aber wie *Herz* laut der Veröffentlichung von *A. v. Weinberg* vom o-Toluidin ausgegangen, da es sich zu diesen Reaktionen am besten eignet²⁾. Für den Vergleich der Konstitution des so synthetisch dargestellten Produktes mit dem Farbstoff der Fabrik spielt die an indifferenten Stelle sitzende Methylgruppe weiter keine Rolle, in der Analyse wird sie berücksichtigt, und auf die spektroskopischen Eigenschaften kann sie, wie ähnliche Fälle zeigen, keinen wesentlichen Einfluss ausüben. Es handelte sich bei dieser Synthese hauptsächlich darum, zu untersuchen, wieviel Schwefelatome in das Kerngebilde der Molekel eintreten.

Es wurden verschiedene Schmelzen mit je 0,5 g Thiazin in Wasser und in Alkohol mit Polysulfiden von verschiedenem Schwefelgehalt durchgeführt. Der kleine Ansatz von 0,5 g bietet erstens die grösste Aussicht, zu einem höchstgeschwefelten einheitlichen Produkt zu gelangen, und zweitens konnte durch die verhältnismässig kurze Zeit beanspruchende Reinigung eine oxydative Veränderung vermieden werden. Auch wurde jedes Produkt bei der Aufarbeitung mit Hydrosulfit umgeköpft, um eventuell vorher entstandene Sulfoxyde zu reduzieren und dadurch immer die gleiche Oxydationsstufe der Farbstoffe zu erhalten. Die Versuche zeigten, dass bei genügend energischer Einwirkung eines geeigneten Polysulfides auf das Trichlorthiazin sich immer Farbstoffe von sehr ähnlicher Zusammensetzung bilden, was auf das Entstehen eines einheitlichen Körpers schliessen liess. Der günstige Verlauf der Reaktion zeigte sich jeweilen schon beim Auskochen der Rohschmelze mit Alkohol, da das Ausgangsprodukt in Alkohol in der Hitze mit blauer Farbe löslich ist, während die richtig verlaufene Schwefelschmelze ein vollkommen farbloses Filtrat lieferte. Es gelang bei günstigen Bedingungen einen einheitlichen Körper zu erhalten, der nach der entsprechenden Reinigung die Zusammensetzung $C_{38}H_{24}N_4S_5O_4$ hatte. Das Produkt war chlorfrei. Die Konstitution dieses Farbstoffs zeigt die nachstehende Formel XXIII:

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Vgl. D.R.P. 487849, Beisp. 2; Frdl. 16, 467.



Es ergibt sich also das überraschende Resultat, dass durch diesen Versuch ein genau gleich geschwefeltes Produkt entsteht wie bei der Farbstoffschmelze in der Fabrik. In Analogie zu den Beobachtungen von *Binz* und *Räth*¹⁾ wurde auch hier noch je ein Chloratom durch die OH-Gruppe ersetzt. Diese lässt sich im Gegensatz zu den Sulfoxydgruppen der gereinigten Farbstoffe der Fabrik durch Hydrosulfit nicht wegreduzieren.

V. Spektroskopische Untersuchungen.

Eine Hauptschwierigkeit bei der Aufklärung der Konstitution der Schwefelfarbstoffe besteht darin, dass es unmöglich ist, eine solche Verbindung durch irgendeine Eigenschaft zahlenmässig, objektiv, eindeutig zu charakterisieren. Sie besitzt keine Konstante, durch die sie fixiert werden kann. *Lüthringhaus* hat schon darauf hingewiesen²⁾, dass sich die in ihrer Nuance ähnlichen Produkte meist weder durch die gebräuchlichen Reagentien noch auch durch Probefärben identifizieren lassen. Ebenso hat *Lange*³⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass gleiche oder ähnliche Lösungs- und tinktorielle Eigenschaften zweier Farbstoffe noch nicht genügen, um daraus auf ihre Identität schliessen zu können, und dasselbe bestätigt auch *Zänker*⁴⁾.

J. Formánek, der Begründer der heute unentbehrlichen spektroskopischen Untersuchungsmethode der Farbstoffe, hat schon versucht, auf diesem Wege die Schwefelfarbstoffe zu charakterisieren, doch gaben diese Produkte meistens keine brauchbaren Absorptionsspektren⁵⁾. In Übereinstimmung mit diesem Resultat fand ich, dass auch die gereinigten Farbstoffe als solche weder in konz. Schwefelsäure noch in Äthylenchlorhydrin, in dem sie zu einer spektroskopischen Untersuchung ebenfalls genügend löslich sind, ein charakteristisches Spektrum geben. Ich stellte nun in bekannter Weise die Natriummereaptide dieser Farbstoffe her und untersuchte sie in schwach alkalischer Lösung im Spektroskop. Da zeigte sich bei allen eine charakteristische, wenn auch ziemlich breite und unscharf begrenzte Bande. Das Dunkelheitsmaximum, das allerdings nicht sehr genau ermittelt werden konnte, fand ich bei Pyrogenindigo sowie bei dem synthetisierten Produkt übereinstimmend bei 570. Diese beiden Verbindungen waren auch durch gleichzeitige Betrachtung mit Hilfe des Doppelspaltes nicht voneinander zu unterscheiden, trotzdem sie nach der Analyse in ihrer Konstitution verschieden sind

¹⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit. S. 19.

²⁾ Z. f. Farb. u. Text. 4, 214.

⁴⁾ Z. angew. Ch. 32, 49 (1919).

⁵⁾ *Formánek*, loc. cit. II. Teil, 1. Lieferung, S. 9.

(siehe Formel XVIII und XXIII). Die Absorptionsbande des Hydronblau wurde bei 579 ausgemessen. Wenn dieses Spektrum auch für diese Farbstoffe im allgemeinen als charakteristisch angesehen werden darf, ist es doch anderseits zu unscharf, um kleinere Unterschiede in der Konstitution mit Sicherheit nachzuweisen. Dies ist leicht begreiflich, da wir hier sehr grosse Farbstoffmolekeln mit zwei chromophoren Systemen vor uns haben, so dass im Prinzip kleine Veränderungen einer auxochromen Gruppe kaum einen grossen Einfluss auf das Spektrum haben können. Es wurde deshalb versucht, durch eine Aufspaltung dieser grossen Molekel zu einem spektroskopisch sich günstiger verhaltenden Thiazinkörper zu gelangen, in dessen Spektrum sich auch die feineren Unterschiede der ursprünglichen Schwefelfarbstoffe erkennen liessen. Dies gelang auf äusserst einfache Weise durch kurzes Kochen des reinen Farbstoffes in Nitrobenzol, in welchem er in der Kälte vollständig unlöslich ist. Erhitzt man aber zum Sieden, so geht das Produkt mit rotvioletter Farbe in Lösung, die sich beim Abkühlen wieder nach Blau verschiebt. Der Farbstoff verändert sich bei dieser Behandlung, es findet offenbar, wie die spektroskopische Untersuchung zeigt, eine Aufspaltung der Molekel zu Thiazinderivaten statt. Die so erhaltene Lösung zeigt ein charakteristisches Spektrum mit einem Haupt- und einem Nebenstreifen.

Führt man diese Zersetzung immer in genau derselben Weise aus, so erhält man für denselben Farbstoff immer dieselben charakteristischen Zahlen.

Ich habe eine kleine Messerspitze des zu untersuchenden Produktes drei Minuten in reinem Nitrobenzol gekocht, nach dem Erkalten die Lösung abfiltriert und spektroskopiert. Hydronblau setzt dieser Aufspaltung einen etwas grösseren Widerstand entgegen, es wurde 20 Minuten lang gekocht, wobei eine rote Lösung entsteht, die, zum Unterschied der anderen untersuchten Farbstoffe, diese Farbe auch in der Kälte beibehält. Ich stelle die auf diese Weise erhaltenen Resultate zum Vergleich gegenüber:

1. Pyrogenindigo (Probe A)	560,3	620,4
2. Pyrogenindigo (Probe B)	562,0	617,0
3. Synthetisierter Farbstoff (XXIII)	561,5	634,5
4. Immedialindon JBN	560,8	626,4
5. Hydronblau	550,0	604,5

Die kleine Tabelle zeigt, dass die in ihrer Konstitution ähnlichen Produkte, die schon in der Mikroanalyse verschiedene Werte zeigten, auf diese Weise auch spektroskopisch voneinander unterschieden werden können, wobei die Lage des Nebenstreifens für die betreffende Verbindung besonders charakteristisch ist. Durch diese Methode, deren Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit erst an Hand

eines umfangreicheren Materials eingehend untersucht und festgestellt werden muss, ist vielleicht die Möglichkeit gegeben, über die Identität zweier Schwefelfarbstoffe eine sichere Aussage zu machen. Dass dieselben bei einer derartigen Untersuchung vorerst auf die beschriebene Weise von allen färbenden Beimengungen befreit werden müssen, erklärt sich von selbst.

VI. Schlussbetrachtung.

Die Reinigung von Schwefelfarbstoffen durch erschöpfende Extraktion zum Zweck der Konstitutionsaufklärung wurde bis dahin nicht angewandt, weil man fürchtete, dass durch eine solche Operation die Molekel des Farbstoffs weitgehend verändert würde. Dass dies nicht der Fall ist, konnte einerseits schon rein analytisch nachgewiesen werden. Ferner zeigten auch die von der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* in zuvorkommender Weise geprüften färberischen Eigenschaften des gereinigten Produktes, dass eine Veränderung der Konstitution des Kerngebildes bei dieser Behandlung nicht in Frage kommt.

Vergleicht man die hier erhaltenen Resultate mit den von *A. v. Weinberg*¹⁾ gemachten Angaben über die Konstitution dieser Farbstoffe, zeigen sich gewisse Unterschiede, die nicht nur durch eine verschiedene Oxydationsstufe desselben Produktes erklärt werden können. Der angeführte Autor nimmt in seiner Konstitutionsformel für diese Farbstoffe auf einen Thiazinkomplex drei Mercaptan- bzw. Disulfidgruppen an, was z. B. bei Hydronblau R einem Schwefelgehalt von 32,4% entsprechen würde, während hier in dem gereinigten Produkt nur 21,6% festgestellt wurden. Nach dieser Annahme müssten bei der Reinigung über 10% Schwefel aus dem Kern abgespalten werden, was bei diesen Bedingungen sehr unwahrscheinlich wäre und nach den Kontrollanalysen unmöglich ist. Das hier untersuchte Handelsprodukt zeigte in rohem Zustande einen Schwefelgehalt von 23%, der nach gründlichem Auswaschen der anorganischen Salze auf den maximal gefundenen Wert von 24,8% anstieg. Während der weiteren Behandlung nahm dieser Gehalt wieder ab bis zu den am Schluss gefundenen 21,6%²⁾.

Es ist auffallend, dass der Pyrogenindigo (*Ciba*), das Hydronblau (*I. G.*) und das aus dem synthetischen Thiazin durch Schwefelung erhaltene Produkt immer genau denselben relativen Schwefelgehalt besitzen, d. h. es wurden bei jedem Produkt immer gleich

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Ich gestattete mir, mich in dieser Angelegenheit an den Erfinder der erwähnten Synthesen, Herrn Dr. *Richard Herz*, zu wenden, und er teilte mir in zuvorkommender Weise mit, dass bei Hydronblau G die Analyse auf die Formulierung von *A. v. Weinberg* stimmt, dass aber im Hydronblau R durchschnittlich 27,5% Schwefel gefunden wurde.

viel Schwefelatome in der Molekel vorgefunden. Es ergibt sich daraus das interessante Resultat, dass bei all diesen auf verschiedene Weise hergestellten Farbstoffen immer dasselbe Kerngebilde entsteht. Auf Grund dieser Tatsache ist es sehr wahrscheinlich, dass jeder Mehrgehalt an Schwefel, der in diesen Farbstoffen gefunden wurde, nicht mehr am Kohlenstoffring der Molekel sitzt, sondern entweder in der bekannten labilen Form als Polysulfidschwefel enthalten oder auch nur kolloidal im Farbstoff gelöst ist. Bei geeigneter Reinigung wird dieser Schwefel entweder als solcher entfernt oder kann auch, wo Oxydationsvorgänge mitspielen, z. T. als Schwefelsäure abgespalten werden. Auf diese Weise kann auch der Zusammenhang zwischen den von A. v. Weinberg gefundenen Analysenzahlen mit der Bruttoformel des hier aus demselben Farbstoff isolierten Produktes erklärt werden.

Eine Besetzung der Molekel mit drei Mercaptangruppen halte ich schon deshalb für unwahrscheinlich, weil ein solcher Farbstoff in Alkalisulfid leicht löslich sein müsste, was in direktem Widerspruch mit der bekannten Schwerlöslichkeit von Hydronblau steht, weshalb man schon bei der Erfindung dieser Farbstoffe annahm¹⁾, dass die hier durchgeführte energische Schwefelung nicht zu einer Vermehrung der SH-Gruppen, sondern zur Bildung von Sulfidgruppen führen müsse.

Experimenteller Teil.

I. Reinigung der Farbstoffe.

Das Prinzip der vorliegenden Reinigungsmethode gründet sich einerseits auf die in den gebräuchlichen Reagentien praktisch vollkommene Unlöslichkeit des Schwefelfarbstoffes, anderseits auf die Löslichkeitsverhältnisse der zu entfernenden Verunreinigungen. Als solche kommen in Betracht: anorganische Salze, Eisenoxyd, elementarer Schwefel, unfertig geschwefelte, alkalilösliche Zwischenprodukte und in Alkohol lösliche Thiazinderivate. Erst werden die wasserlöslichen Salze durch Verrühren des Farbstoffes in heissem Wasser entfernt. Darauf wurde das Produkt mit 10-proz. Ammoniak behandelt. Parallelversuche mit 1-proz. Kalilauge führten in kürzerer Zeit zu demselben Endprodukt. Etwelche Schwierigkeiten bei der alkalischen Behandlung des Farbstoffs entstehen dadurch, dass sich derselbe sehr schwer filtrieren lässt und manchmal kolloid durchs Filter geht²⁾. Darauf wurde die Einwirkung von 5-, 10- und 15-proz. Salzsäure auf den Farbstoff analytisch verfolgt. Das Endprodukt zeigte genau dieselbe Zusammensetzung, worauf für alle weiteren Versuche eine 10-proz. Salzsäure verwendet wurde. Die Behandlung der Produkte mit Wasser, verdünnten Alkalien und verdünnter Säure erfolgte immer bei Wasserbadtemperatur. Die erschöpfende Extraktion der alkohollöslichen Thiazinderivate geschah entweder im Extraktionsapparat von Noll³⁾, oder im Soxhlet-Apparat. Auf gleiche Weise wurden mit Äther die letzten Reste des beigemengten elementaren Schwefels entfernt, der zur Hauptsache schon mit dem Alkohol extrahiert wird. Der Ascherückstand des Farbstoffs, der aus Eisenoxyd bestand, das nicht immer

¹⁾ Erdl. 11, 483, 485.

²⁾ Vgl. W. Biltz, B. 38, 2973 (1905).

³⁾ Ch. Z. 42, 260 (1918).

ganz zu entfernen war, schwankt zwischen 0 und 1%¹⁾. Die erhaltenen Ausbeuten an analysenreinem Produkt schwanken zwischen 60 und 70%. Da aber beim Filtrieren der alkalischen Lösungen oft Verluste entstanden, die aus praktischen Gründen nicht wieder gewonnen wurden, geben diese Zahlen kein genaues Bild von der Reinheit der Ausgangsprodukte.

Als ein für die Reinigung dieser Farbstoffe ungeeignetes Reagens erwies sich Pyridin, das bei längerer Einwirkung die Farbstoffe verändert, was schon durch qualitative Reaktionen und besonders durch analytische Belege nachgewiesen werden konnte. Dieser Befund deckt sich mit den Erfahrungen, die *H. Bots*²⁾ bei der Reinigung von Schwefelfarbstoffen mit derartigen Lösungsmitteln von spezifisch basischem Charakter gemacht hat.

Es ergibt sich von selbst, dass bei einer so ausgedehnten Behandlung des Farbstoffes, bei der das gewünschte Produkt nie in Lösung gebracht werden kann, sondern immer als Rückstand vorhanden ist, jede Verunreinigung durch unreine Reagentien oder ungeeignete Apparaturen peinlichst zu vermeiden ist. Es wurden sämtliche Reagentien nur in chemisch reiner Form verwendet, und zur Filtration gebrauchte ich ausschliesslich die Hartfilter von *Schleicher & Schüll*, die bei sorgfältiger Arbeit gar keine Papierfasern abgeben. Die gereinigten Produkte sind bronzeglänzende Pulver von stark hygroskopischem Charakter. Die zur Analyse gegebene Probe wurde jeweils 8–10 Stunden bei 12 mm und 110° über Phosphorpentoxyd und KOH getrocknet.

1. Reinigung des Pyrogenindigo, Probe A.

30 g des Rohproduktes wurden drei Stunden in destilliertem Wasser verrührt und abfiltriert. Das Filtrat ist schwach blauviolett gefärbt, reagiert gegen Lakmus neutral und enthält zur Hauptsache Sulfat und Thiosulfat. Dann behandelte ich das gewaschene Produkt 24 Stunden mit 1-proz. Kalilauge. Nach dem Filtrieren resultiert ein blauvioletttes Filtrat. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure hellt sich die Farbe auf, es scheidet sich ein dicker gelber Niederschlag von Schwefel ab und zugleich tritt der Geruch nach Schwefeldioxyd auf, das vom Thiosulfat herrührt. Die Behandlung mit Kalilauge wurde noch dreimal je 24 Stunden wiederholt, die Farbe der dabei erhaltenen Laugen wird immer schwächer und verschiebt sich nach rotviolett. Auf Zusatz von Säure schlägt sie um in ein schwaches Hellgrün. Die Entfernung dieser alkalilöslichen Produkte wurde noch beschleunigt, indem der Farbstoff nach dem zweiten Verrühren mit Lauge zweimal mit reinem Alkohol ausgekocht wurde, in welchem diese Zwischenprodukte ebenfalls mit blauer Farbe löslich sind. Am Schluss geht mit der Kalilauge fast nichts mehr weg; der Farbstoff wurde gut ausgewaschen und dann auf gleiche Weise zwei Tage mit 10-proz. Salzsäure behandelt, die nach 12 Stunden jeweils gewechselt wurde. Anfangs geht ziemlich viel Eisensalz in Lösung, am Schluss ist die Säure vollkommen farblos

¹⁾ In den angeführten Analysen sind immer bereits die korrigierten Einwägen angegeben. Wie man sich leicht durch Berechnung überzeugen kann, hat die durch diesen Rückstand bedingte Korrektur auf die Berechnung der Bruttoformel keinen wesentlichen Einfluss.

²⁾ Diss. Zürich, 1903.

und eisenfrei. Nach gutem Auswaschen und Trocknen wurde der Farbstoff 6 Tage im Apparat von *Noll* mit absolutem Alkohol extrahiert und jeweils nach 2 Tagen der Alkohol gewechselt. Das dritte alkoholische Filtrat wurde spektroskopiert und zeigte das Spektrum eines Thiazins, den Hauptstreifen bei 605,6 und den Nebestreifen bei 566,0. Um sicher zu sein, dass aller elementare Schwefel entfernt werde, wurde noch drei Tage mit absolutem Äther extrahiert, der aber nach dem Eindampfen keinen wesentlichen Rückstand mehr zeigte. Darauf setzte ich die Extraktion mit Alkohol nochmals 6 Tage fort, bis auch hier praktisch kein Farbstoff mehr in Lösung ging. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde getrocknet.

5,706 mg Subst. gaben 12,595 mg CO₂ und 1,60 mg H₂O
 7,100 mg Subst. gaben 0,500 cm³ N₂ (22°, 728 mm)
 4,809 mg Subst. gaben 7,805 mg BaSO₄
 Rückstand: 0,6%

C ₃₆ H ₂₀ N ₄ S ₅ O ₃	Ber. C	60,33	H	2,79	N	7,82	S	22,34%
	Gef. „	60,20	„	3,13	„	7,80	„	22,09%

2. Reinigung des Pyrogenindigo, Probe B.

Dieses Produkt war naturgemäss viel reiner als das der Schmelze entnommene, verhielt sich aber im übrigen jenem ganz ähnlich. 10 g Farbstoff wurden erst gründlich mit Wasser gewaschen und darauf 5 Tage mit 10-proz. Ammoniak behandelt, wobei dasselbe jeden Tag gewechselt wurde. Die Reinigung mit 10-proz. Salzsäure dauerte 2 Tage, darauf wurde wieder zweimal mit Alkohol ausgekocht und dann 8 Tage im *Soxhlet* mit absolutem Alkohol extrahiert. Nach einer ebensolangen Behandlung mit Äther wurde nochmals 10 Tage mit Alkohol extrahiert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

5,487 mg Subst. gaben 11,665 mg CO₂ und 1,46 mg H₂O
 5,406 mg Subst. gaben 0,368 cm³ N₂ (21,5°, 728 mm)
 5,010 mg Subst. gaben 8,260 mg BaSO₄
 Rückstand: 1%

C ₃₆ H ₂₀ N ₄ S ₅ O ₃	Ber. C	57,75	H	2,68	N	7,49	S	21,39%
	Gef. „	57,98	„	2,98	„	7,56	„	22,63%

0,5 g dieses Produktes wurden in ca. 25 cm³ Wasser mit 1,5 g Traubenzucker und einigen Tropfen konz. Natronlauge erhitzt. Es bildet sich bald eine gelbbraune Küpe, die verdünnt und von einem kleinen Rückstand abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Luft oxydiert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf der Farbstoff als flockiger Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltriert und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Dieses umgeköppte Produkt wurde wieder 2 Tage mit 1-proz. Kalilauge behandelt, dann 12 Stunden mit 10-proz. Salzsäure verrührt, gewaschen, getrocknet und 24 Stunden am Rückflusskühler mit 500 cm³ absolutem Alkohol ausgekocht.

4,142 mg Subst. gaben 9,155 mg CO₂ und 1,12 mg H₂O
 3,002 mg Subst. gaben 0,210 cm³ N₂ (21°, 716 mm)
 3,637 mg Subst. gaben 5,661 mg BaSO₄
 Rückstand: 1%
 $C_{36}H_{20}N_4S_5O_3$ Ber. C 60,33 H 2,79 N 7,82 S 22,34%
 Gef. „ 60,28 „ 3,03 „ 7,65 „ 21,37%

3. Reinigung des Immedialindon JBN.

10 g dieses Produktes wurden in genau derselben Art gereinigt wie der Pyrogenindigo A, so dass sich eine Beschreibung erübrigt.

4,496 mg Subst. gaben 10,325 mg CO₂ und 1,30 mg H₂O
 5,522 mg Subst. gaben 0,402 cm³ N₂ (22°, 728 mm)
 5,349 mg Subst. gaben 6,049 mg BaSO₄
 Rückstand: 0,5%
 $C_{36}H_{22}N_4S_3O_5$ Ber. C 62,97 H 3,20 N 8,16 S 13,99%
 Gef. „ 62,63 „ 3,24 „ 8,06 „ 14,14%

4. Reinigung des Hydronblau R.

Durch Behandeln einer Probe dieses Farbstoffs mit heissem Wasser erhält man ein schwach gelb gefärbtes, stark saures Filtrat. Ausser den üblichen Salzen enthält diese Lösung noch freie Schwefelsäure. Die Menge derselben wurde durch einige Titrationsen annähernd bestimmt. 50 g Farbstoff wurden 24 Stunden in ca. 700 cm³ heissem destilliertem Wasser auf dem Wasserbad verrührt. Nach dem Abfiltrieren und Erkalten wurde die Säure mit 0,1-n. Natronlauge titriert¹⁾. Mehrere übereinstimmende Versuche zeigten einen Verbrauch von 190 cm³ Lauge, was einem Gehalt von 0,93 g Schwefelsäure entspricht = 1,86% der angewandten Farbstoffmenge.

Die erschöpfende Extraktion dieses Produktes geschah in der schon beschriebenen Art und Weise, und ich gebe hier nur noch die Dauer derselben und die angewandten Reagentien an.

10 g Farbstoff wurden 4 Tage mit 10-proz. Ammoniak behandelt, dann 3 Tage mit 10-proz. Salzsäure verrührt. Die Extraktion mit Alkohol im *Soxhlet* dauerte 4 Tage. Darauf wurde das Produkt 6 Tage mit reinem thiophenfreiem Benzol extrahiert²⁾, um es von dem nach Literaturangaben³⁾ oft schwer zu entfernenden Schwefel zu befreien, doch zeigte es sich, dass diese Verunreinigung durch den Alkohol schon praktisch vollständig extrahiert wird. Trotzdem wurde das Produkt in Analogie zu den früheren Versuchen noch einige Tage mit Äther behandelt, der, wie vorausszusehen war, nach dem Eindampfen praktisch keinen Rückstand hinterliess. Zum Schluss wurde wieder 5 Tage mit Alkohol extrahiert. Die Reagentien wurden von Zeit zu Zeit durch frische ersetzt, um den Fortgang der Extraktion besser verfolgen zu können.

Ferner wurden auch kleine Proben des Farbstoffs herausgenommen, gut ausgewaschen und zur Analyse gegeben, um zu sehen, ob derselbe sich bei einer weiteren Einwirkung der Extraktionsmittel noch verändere. Die erhaltenen Resultate zeigen, dass

¹⁾ Des in der grossen Flüssigkeitsmenge besser sichtbaren Umschlages wegen wurde Phenolphthalein als Indikator verwendet und durch einen Blindversuch die zur Rotfärbung des Wassers notwendige Lauge bestimmt.

²⁾ Vgl. *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen.

³⁾ Vgl. z. B. *Zänker*, Z. angew. Ch. 32, 48.

man wahrscheinlich schon in der Hälfte der angegebenen Zeit zu analysereinen Verbindungen kommen kann, doch musste in dieser Arbeit erst kontrolliert werden, ob auf diese Weise überhaupt ein einheitliches Produkt von konstanter Zusammensetzung erhalten werden konnte¹⁾.

Das Endprodukt ist ein blaues sehr feinkörniges Pulver. Um zu prüfen, ob es vielleicht mikrokristallin sei, wurde ein *Debye-Scherrer*-Diagramm aufgenommen, doch zeigte dasselbe, dass es vollkommen amorph ist.

4,000 mg Subst. gaben 8,515 mg CO₂ und 0,85 mg H₂O

4,548 mg Subst. gaben 0,324 cm³ N₂ (22°, 723 mm)

6,126 mg Subst. gaben 9,669 mg BaSO₄

Kein Rückstand

C₃₆H₁₆N₄S₅O₅ Ber. C 58,06 H 2,15 N 7,52 S 21,50%

Gef. „ 58,06 „ 2,38 „ 7,84 „ 21,68%

II. Nachweis der Anzahl Thiazinringe.

1. Sulfuration der Farbstoffe.

Ca. 0,1 g Farbstoff werden genau abgewogen und in der Kälte unter Rühren langsam in 25 cm³ chemisch reines Monohydrat eingetragen. Darauf lässt man 10 cm³ reine Chlorsulfonsäure zutropfen, rührt eine Stunde in der Kälte und erhitzt dann auf 90—95°. Bei dieser Temperatur rührt man 20 Stunden, lässt erkalten und giesst das Reaktionsgemisch vorsichtig in ca. 600 cm³ Wasser. Der Farbstoff löst sich mit schön blauer Farbe. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und ist dann zum Titrieren bereit.

Sulfuriert man bei 80° etwa 10 Stunden, erhält man ebenfalls schon einen alkalischen Farbstoff, der aber in verdünnter Säure ausfällt, während bei der energischeren Einwirkung der Sulfurierungsmittel sich das Reaktionsprodukt, wenigstens in der Hitze, auch im säurehaltigen Wasser löst. Hydronblau setzt der Sulfuration etwas größeren Widerstand entgegen und man sulfuriert diesen Farbstoff besser bei 95—105°.

2. Titration mit Titantrichlorid.

Die Titration der Farbstofflösungen geschah nach der von *Ed. Knecht* und *E. Hibbert* ausführlich beschriebenen Methode²⁾.

50 cm³ der käuflichen Titantrichloridlösung werden 5 Minuten mit 100 cm³ konz. Salzsäure gekocht, abgekühlt und mit ausgekochtem destilliertem Wasser auf ca. 2,5 Liter aufgefüllt. Diese Lösung wurde in die von den Verfassern dazu vorgeschlagene Vorratsflasche³⁾ gebracht und zum besseren Schutz gegen Oxydation mit Benzol überdeckt. Der Titer der Lösung blieb trotzdem nicht konstant und wurde vor jeder Titration wieder bestimmt. Die zu titrierende Farbstofflösung wurde in einen Erlenmeyerkolben gebracht, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen war. Durch die eine Bohrung wurde die ausgezogene Spitze der Bürette eingeführt, während

¹⁾ Es wurden sowohl vom Pyrogenindigo als auch vom Hydronblau je zwei Proben nacheinander der beschriebenen Reinigung unterworfen, und die erhaltenen Analysenergebnisse stimmten genau überein. Eine mit denselben Substanzen (Hydronblau und Pyrogenindigo B) nach einem Jahr durchgeführte Analyse zeigt aber, dass diese Verbindungen mit der Zeit einer weiteren, sehr wahrscheinlich oxydativen Veränderung unterliegen, die hier nicht näher untersucht werden konnte.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Loc. cit. S. 47.

ich durch die beiden anderen einen kräftigen Kohlendioxydstrom durch die Lösung leitete. Diese wurde während der Titration im Sieden gehalten. Um den Umschlagspunkt möglichst scharf zu erkennen, wurde der Erlenmeyerkolben seitlich durch 2 starke Glühbirnen sehr intensiv durchleuchtet, während auf der hinteren Seite von einer mit Stanniol überzogenen Platte das Licht gegen den Beschauer wieder in die Lösung reflektiert wurde. Auf diese Weise war der Endpunkt der Titration trotz der verhältnismässig grossen Flüssigkeitsmenge mit vollkommen genügender Deutlichkeit zu erkennen. Die jeweilige Einstellung des Titers erfolgte mit einer eingestellten Lösung von Ferroammoniumsulfat, die durch 0,1-n. Permanganatlösung zum Ferrisalz oxydiert wurde. In der untenstehenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Farbstoff	Angewandte Menge	Verbrauch an $\text{cm}^3 \text{TiCl}_3$		Titer der Lösung
		Ber.	Gef.	
Pyrogenindigo A	0,109 g	14,1	14,3	1 $\text{cm}^3 \text{TiCl}_3 = 0,00239 \text{ g Fe}$
„ A	0,120 g	15,5	15,8	do.
„ A	0,133 g	17,2	17,5	do.
Hydronblau	0,088 g	11,5	14,8	1 $\text{cm}^3 \text{TiCl}_3 = 0,00228 \text{ g Fe}$
„	0,093 g	12,2	15,1	do.
Pyrogenindigo B	0,106 g	14,5	17,1	1 $\text{cm}^3 \text{TiCl}_3 = 0,00217 \text{ g Fe}$
„ B	0,117 g	16,0	19,3	do.

Die zu hohen Resultate bei Pyrogenindigo B und bei Hydronblau werden, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, durch die Anwesenheit der drei Sulfoxydgruppen erklärt¹⁾. Durch Rücktitration eines zugegebenen Überschusses an Titantrichlorid durch eine eingestellte Ferrisalzlösung erhielt ich dementsprechend noch höhere Resultate.

III. Kondensation mit Chloressigsäure.

1 g Farbstoff wird mit 3 bis 3,5 g Traubenzucker und ca. 2,5 g Natronlauge in 50 cm^3 Wasser verküpt, die Küpe auf 400 cm^3 mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Je nach der Acidität dieser Lösung wird noch etwas Natronlauge oder Traubenzucker, der durch seine Zersetzungsprodukte die Lauge aufbraucht, zugegeben, um eine neutrale bis schwach alkalische Küpe zu erhalten. Dann gibt man auf dem Wasserbad noch eine neutralisierte Lösung von 3 g Chloressigsäure zu und erhitzt daselbst noch eine Stunde. Darauf wird von etwas unverändertem Farbstoff abfiltriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei das Kondensationsprodukt ausfällt. Es lässt sich schwer filtrieren und darf nicht der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt werden. Der Niederschlag wurde erst dreimal durch Dekantieren ausgewaschen und darauf in ein 35 cm hohes Reagenrohr von ca. 400 cm^3 gebracht, das mit einem 25 cm langen Abflussrohr mit Glashahn versehen war.

¹⁾ Vgl. Haller, „Der Textilchemiker und Colorist“, II, 33 (1930).

Er setzte sich daselbst rasch ab und konnte durch den erwähnten Abfluss auf eine ca. 4 cm weite Nutsche gebracht werden, die mit Hilfe eines weichen Bandschlauches mit einem ebenso weiten, ca. 25 cm hohen Glasrohr verbunden war. So konnte das Produkt sowohl im Reagenrohr wie auch auf der Nutsche durch eine hohe Säule von Kohlendioxyd bedeckt werden, indem man dieses Gas in mässigem Strom in die beiden Gefässe einleitete. Nach dem gründlichen Auswaschen auf der Nutsche wurde die Thioglykolsäure im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Hydronblau lässt sich mit Traubenzucker nur sehr schwer reduzieren und wurde deshalb vorher umgefällt, indem 1 g Farbstoff erst in ca. 15 cm³ reine konz. Schwefelsäure eingerührt und nach etwa einer halben Stunde vorsichtig in kaltes Wasser gegossen wurde. Die erhaltene Paste wurde abfiltriert und ausgewaschen und als solche auf die beschriebene Weise reduziert und kondensiert.

Ein reines Präparat des Kondensationsproduktes aus Pyrogenindigo und Chloressigsäure wurde dargestellt durch dreimaliges Umfällen aus Kalilauge mit verdünnter Salzsäure, indem es jedesmal auf die beschriebene Weise filtriert und ausgewaschen wurde. Infolge der voluminösen Niederschläge lässt sich das Kaliumchlorid nur sehr schwer auswaschen, und das Produkt hatte noch einen Rückstand von 2%, der in Rechnung gesetzt wurde.

	4,360 mg Subst. gaben	9,420 mg CO ₂	und	1,29 mg H ₂ O
	3,522 mg Subst. gaben	0,226 cm ³ N ₂	(22°, 721 mm)	
	5,771 mg Subst. gaben	8,275 mg BaSO ₄		
C ₄₀ H ₂₆ N ₄ S ₆ O ₆	Ber. C	58,68	H	3,17
			N	6,84
			S	19,56%
	Gef. „	58,80	„	3,30
			„	7,04
			„	19,68%

IV. *Synthese des Schwefelfarbstoffes.*

1. 3-Methyl-5-chlor-2,1-phenylen-thiazthioniumchlorid¹⁾ (Formel XIV).

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines o-Toluidin der *I. G. Farbenindustrie*, das nochmals destilliert und dann in das salzsaure Salz übergeführt wurde. Dieses wurde durch Umkrystallisieren gereinigt und dann scharf getrocknet.

25 g trockenes, pulverisiertes o-Toluidin-chlorhydrat werden langsam unter Rühren in 150 g Chlorschwefel (S₂Cl₂) eingetragen. Darauf erhöht man die Temperatur auf ca. 50° und rührt noch ungefähr 4 Stunden weiter. Dann lässt man erkalten und verdünnt die Reaktionsmasse mit trockenem Benzol, wobei sich das gebildete Thiazthioniumchlorid ausscheidet. Es wird abgesaugt und noch zweimal in Benzol aufgenommen, um die letzten Reste von anhaftendem Schwefelchlorür zu entfernen, und darauf im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 37 g reines Produkt. Es stellt ein rot-

¹⁾ D.R.P. 360690; Frdl. 14, 908.

oranges krystallinisches Pulver dar. An der Luft raucht der Körper, indem durch Hydrolyse Salzsäure abgespalten wird.

2. 3-Methyl-5-phenylamino-2,1-phenylen-thiazthioniumchlorid¹⁾ (Formel XV).

35 g des oben erhaltenen Produktes werden fein pulverisiert in eine Mischung von 30 g Anilin und 50 g Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Das Gemisch färbt sich sofort tief violett. Man rührt noch ca. 3—4 Stunden und saugt dann das abgeschiedene Kondensationsprodukt ab. Das Rohprodukt wurde aus viel heisser verdünnter Essigsäure, die etwas Salzsäure enthielt, umkrystallisiert, wobei es in schönen violetten Krystallen erhalten wird. Ausbeute 38 g.

3. 3-Methyl-5-phenylamino-2,1-aminothiophenol²⁾
(Formel XVI).

30 g des erhaltenen Kondensationsproduktes werden mit 100 g Wasser und 50 g Alkohol angeteigt und langsam in eine Lösung von 30 g Ätznatron und 30 g Hydrosulfit in 200 cm³ Wasser eingetragen. Dann erwärmt man unter ständigem Rühren auf 40° und belässt etwa eine Stunde bei dieser Temperatur. Die violette Farbe verschwindet und die Lösung wird gelb. Man filtriert noch warm ab und lässt das Filtrat in eine konzentrierte Zinkchloridlösung, die mit Essigsäure schwach sauer gestellt ist, einfließen, wobei das Zinkmercaptid als dicker weisser Niederschlag ausfällt. Er wird abfiltriert und ausgewaschen. Dabei färbt es sich durch Oxydation immer etwas gelb. Zur Reinigung dieses Produktes³⁾ wird die noch feuchte Paste in eine Lösung von 150 cm³ konz. Salzsäure und 120 cm³ Alkohol eingetragen, die Lösung von einem kleinen Rückstand abfiltriert und mit Natriumacetat gesättigt, wobei das Zinkmercaptid wieder schön weiss ausfällt. Es wird filtriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Erhalten 15 g.

4. Kondensation mit Chloranil zum Trichlor-thiazin⁴⁾
(Formel XVII).

15 g des oben erhaltenen Zinkmercaptids wurden in einem Rundkolben, der mit Rückflusskühler und Rührer versehen war, mit 150 cm³ Alkohol angerührt. Dazu gibt man 25 g Chloranil und rührt ca. 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich das Gemisch allmählich blau färbt. Dann erwärmt man langsam zum Sieden und kocht die Lösung unter Rückfluss während weiteren

¹⁾ D.R.P. 487849; Frdl. 16, 465.

²⁾ D.R.P. 491224; Frdl. 16, 470.

³⁾ Vgl. H. Hauser, Diss. Zürich 1928, S. 59.

⁴⁾ D.R.P. 445270; Frdl. 15, 611.

5 Stunden. Darauf lässt man abkühlen und filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Zur Reinigung wird erst mit salzsaurem Wasser das Zinkchlorid ausgewaschen und dann noch zweimal mit Alkohol ausgekocht, um das überschüssige Chloranil zu entfernen. Das reine Produkt ist ein bronzeglänzendes Pulver, das in Wasser nicht und in Alkohol nur schwer löslich ist. Erhalten 17 g reiner Farbstoff.

λ in Alkohol 627,6 und 577,5.
 3,803 mg Subst. gaben 7,610 mg CO₂ und 0,93 mg H₂O
 6,008 mg Subst. gaben 0,366 cm³ N₂ (20,5°, 722 mm)
 C₁₉H₁₁N₂SCl₃O Ber. C 54,15 H 2,61 N 6,66%
 Gef. „ 54,57 „ 2,74 „ 6,73%

5. Polysulfidschmelze.

Mit dem oben erhaltenen Trichlor-thiazin wurden eine Anzahl Polysulfidschmelzen durchgeführt, um die Chloratome gegen Schwefel zu ersetzen. Die Aufarbeitung der Schmelzen geschah immer in gleicher Weise, indem sie nach dem Erkalten zuerst dreimal mit Wasser ausgekocht wurden, um die anorganischen Salze zu entfernen. Dann wurden sie mit Alkohol und mit Äther ausgekocht, um sie von elementarem Schwefel und von unfertig geschwefelten Produkten zu befreien. Die so gereinigten Präparate wurden mit wenig Natronlauge und reinem Hydrosulfit in üblicher Weise umgeküpft, das Filtrat mit Wasser verdünnt und mit Luftsauerstoff oxydiert. Nach dem Ansäuern fällt der Farbstoff in voluminösen Flocken aus und wird abfiltriert. Die weitere Reinigung wurde nach der schon früher angewandten Methode vorgenommen, indem das Produkt mit 1-proz. Kalilauge und mit Salzsäure je 6—8 Stunden behandelt wurde. Zum Schluss wurde es nochmals mit einer genügenden Menge Alkohol ausgekocht, ausgewaschen und getrocknet. Die ersten Schmelzen gaben noch keine analysenreine Produkte, die erhaltenen Werte werden vergleichshalber angegeben.

a) 0,5 g Trichlor-thiazin wurden in 25 cm³ Alkohol mit 4 g wasserfreiem Natriumsulfid und 4,3 g Schwefel verschmolzen (Na₂S_{3,6}). Der Schwefel wurde erst mit dem Natriumsulfid zusammen erhitzt, das erhaltene Polysulfid in Alkohol gelöst und der Farbstoff zugegeben. Es wurde 27 Stunden unter Rückfluss gekocht (Ölbad 100°).

4,648 mg Subst. gaben 10,135 mg CO₂ und 1,31 mg H₂O
 3,471 mg Subst. gaben 5,253 mg BaSO₄
 Gef. C 59,51 H 3,16 S 20,79%

b) 0,5 g Farbstoff wurden mit 12 g krystallisiertem Natriumsulfid, 6,4 g Schwefel und ca. 10 cm³ Wasser (Na₂S₂) verschmolzen. Ölbadtemperatur 150°, Dauer der Schmelze 25 Stunden.

5,080 mg Subst. gaben 11,250 mg CO₂ und 1,52 mg H₂O
 5,646 mg Subst. gaben 8,187 mg BaSO₄
 Gef. C 60,48 H 3,35 S 19,92%

c) 0,35 g des unter a) erhaltenen Schwefelfarbstoffes wurden verschmolzen mit 4 g wasserfreiem Natriumsulfid, 3,8 g Schwefel

und 25 cm³ Alkohol (Na₂S_{3,3}). Dauer der Schmelze 28 Stunden, Ölbad 115°.

4,235 mg Subst. gaben 9,325 mg CO₂ und 1,20 mg H₂O

3,062 mg Subst. gaben 0,200 cm³ N₂ (21°, 742 mm)

3,606 mg Subst. gaben 5,480 mg BaSO₄

Rückstand: 1%.

C ₃₈ H ₂₄ N ₄ S ₅ O ₄	Ber. C 60,00	H 3,16	N 7,37	S 21,05
	Gef. C 60,05	„ 3,18	„ 7,40	„ 20,88
	(Formel XXIII)			

V. Zusammenfassung.

1. Durch eine geeignete Reinigung von Pyrogenindigo (*Ciba*), Immedialindon JBN (*Comp. Nat. Mat. Col.*) und Hydronblau R (*I. G.*) erhält man Körper von einheitlicher Zusammensetzung. Das Kerngebilde der Farbstoffe wird dabei nicht verändert.

2. Nach vollständiger Extraktion der Nebenprodukte haben diese Farbstoffe folgende Zusammensetzung:

a) Pyrogenindigo C₃₈H₂₀N₄S₅O₃, bzw. C₃₆H₂₀N₄S₅O₅ bei dem höher oxydierten Produkt.

b) Immedialindon C₃₆H₂₂N₄S₃O₅.

c) Hydronblau R C₃₈H₁₆N₄S₅O₅.

3. Durch Titration mit Titantrichlorid lassen sich zwei Thiazinringe im Farbstoff nachweisen.

4. In der Küpe kondensieren sich zwei Mercaptangruppen des Farbstoffs mit Chloressigsäure. Das Kondensationsprodukt mit dem Pyrogenindigo hat die Zusammensetzung C₄₀H₂₆N₄S₅O₆.

5. Bei genügend energischer Schwefelung des nach *Richard Herz* synthetisch aufgebauten, diesen Farbstoffen entsprechenden Trichlor-thiazins entsteht eine gleich hoch geschwefelte Verbindung von der Zusammensetzung C₃₈H₂₄N₄S₅O₄. Je ein Chloratom des Thiazins wird dabei durch OH ersetzt; die Unlöslichkeit in wässrigen Alkalien erklärt sich durch den chemischen Charakter der Verbindung.

6. Durch Erhitzen des Schwefelfarbstoffes in Nitrobenzol erhält man blau bis rotviolett gefärbte Lösungen, die ein charakteristisches Spektrum zeigen.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *H. E. Fierz*, für sein reges Interesse und seine wertvollen Ratschläge, durch die er mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Zürich, Organisch-technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Vorstand Prof. Dr. *H. E. Fierz*.

Friedrich Kehrman

1864—1929

par Henri Goldstein.

(16. I. 32)

Le 4 mars 1929 est décédé à Lausanne, après quelques semaines de maladie, *Friedrich Kehrman*, professeur de chimie organique à l'Université. Sa mort prématurée est une lourde perte pour l'université à laquelle il avait consacré dix-huit années de son activité, pour les *Helvetica chimica acta*, dont il fut dès leur fondation un des principaux collaborateurs et, d'une façon générale, pour la chimie des matières colorantes, qui perd un savant d'une rare fécondité.

Friedrich Kehrman naquit à Coblenz le 8 mai 1864. Son père, Carl Otto Kehrman, fabricant de champagne et commerçant en vins, manifestait un vif intérêt pour les sciences naturelles et collectionnait, pendant ses loisirs, des papillons et des minéraux; le jeune Friedrich était passionné pour ce genre d'activité et, suivant les traces de son père, il étudia les mœurs des chenilles et des papillons, collectionna des roches et des cristaux et il conserva sa vie entière son goût pour l'entomologie et pour les substances cristallisées, goût qui s'était ainsi développé pendant son enfance.

Étant l'aîné de quatre enfants¹⁾, il faisait participer son frère et ses sœurs à ses observations et à ses expériences; déjà à l'âge de douze ans, on l'appelait « le professeur ». Il avait installé dans le grenier de la maison paternelle un laboratoire de fortune et se livrait à des expériences de chimie, qui l'enthousiasmaient; autodidacte dans ce domaine, il tirait ses connaissances du traité de *Strecker*: „Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie“. Et c'est ainsi qu'à l'âge de dix-sept ans, il entreprit la préparation des acides phosphotungstiques et réalisa bientôt la synthèse de complexes entièrement nouveaux.

À l'école, par contre, ses résultats n'étaient pas brillants; en effet, manifestant un goût exclusif pour les sciences naturelles, le jeune Kehrman ne s'intéressait pas aux langues anciennes et modernes. C'est pourquoi son père renonça à lui faire poursuivre ses études et le plaça pendant une année en apprentissage dans son bureau, pensant qu'il prendrait plus tard la direction de son commerce.

Mais la chimie l'attirait irrésistiblement; désireux de connaître la composition exacte des nouveaux complexes qu'il avait découverts, il entre en 1884 dans le laboratoire de *Fresenius*, à Wiesbaden, afin

¹⁾ Son frère Louis devint plus tard un peintre paysagiste de grand talent; sa sœur Ida, excellente musicienne, épousa le peintre Franz Hochmann, de Dresde; la cadette, Maria, est aujourd'hui la veuve du Geheimrat Conrad Bayer, de Coblenz.

d'étudier les méthodes de la chimie analytique; et l'année suivante déjà, il est nommé assistant particulier de l'illustre analyste.

Il complète ensuite ses études à l'université de Bonn pendant le semestre d'été 1886. Puis il se fixe à Bâle en automne de la même année et prépare une thèse sous la direction de *Nietzki*, alors privat-docent; il obtient le grade de docteur en juillet 1887. Ce travail, concernant les quinones et les azines, exerça sur le jeune chimiste une influence profonde et, plus tard, l'étude de ce domaine constituera son sujet de prédilection; mais il n'oublie pas les complexes minéraux préparés pendant son enfance et il leur consacre, à cette époque, ses premières publications.

En automne 1887, il est nommé assistant du professeur *Claus*, à l'université de Fribourg en Brisgau; sa production scientifique est déjà très intense et il publie une série de travaux sur les quinones et les acides phénolsulfoniques iodés; de cette époque datent aussi ses premières observations concernant l'empêchement stérique.

De 1890 à 1893 il occupe les fonctions d'assistant de chimie minérale à l'Ecole polytechnique d'Aix-la-Chapelle, auprès du professeur *Classen*. Il déploie une activité scientifique extraordinaire; d'une part, il poursuit ses recherches sur les acides phosphotungstiques et d'autres complexes minéraux, et il découvre une méthode de préparation électrolytique des composés cobaltiques; d'autre part, il effectue de nombreux travaux sur les quinones et les colorants aziniques, et élabore une nouvelle méthode de synthèse des eurhodines et rosindulines; et, finalement, il publie une théorie générale concernant les phénomènes d'empêchement stérique.

En automne 1893, il est nommé assistant du professeur *Graebe*, à l'université de Genève. Il trouva, auprès de son illustre maître, un milieu particulièrement favorable au plein épanouissement de son activité scientifique; privat-docent de chimie organique dès le printemps 1895, il a dirigé plus de 70 thèses de doctorat au cours des onze années qu'il séjourna à Genève. Ses travaux, sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir, sont consacrés principalement à l'étude des quinones et des colorants quinoniques: azines, oxazines, thiazines, etc. En particulier, il peut être considéré comme l'un des fondateurs des théories modernes concernant les sels d'oxonium et de carbonium.

Malheureusement, ne disposant que de son traitement d'assistant, *Kehrmann* devait se débattre avec des difficultés d'ordre matériel; c'est pourquoi il accepta en 1902 un appel de l'industrie et entra dans la fabrique de matières colorantes *Cassella et Cie.* à Francfort sur le Main. On lui confia une situation importante dans le laboratoire de recherches, mais ce genre d'activité ne lui apporta aucune satisfaction, attiré qu'il était par le travail purement scientifique. Aussi,

en 1905, il abandonna définitivement l'industrie pour reprendre à Genève la situation modeste qu'il avait quittée trois ans auparavant.

En 1907 Kehrmann est nommé professeur de chimie organique générale à l'École de Chimie de Mulhouse, alors dirigée par *Noelting*. A côté de son enseignement, il poursuit ses recherches sur les matières colorantes et dirige un certain nombre de thèses de doctorat. Sa situation matérielle s'étant enfin améliorée, il peut songer au mariage et il épouse en 1909 *Maria Pfenning*, dont il avait fait connaissance à Genève.

En octobre 1910, il est appelé à l'université de Lausanne, en qualité de professeur ordinaire, et chargé de l'enseignement de la chimie organique et des matières colorantes; il conservera ce poste jusqu'à sa mort. Son laboratoire de recherches acquiert bientôt une réputation exceptionnelle et de nombreux élèves, ayant terminé leurs études à l'École polytechnique de Zurich ou même à l'étranger, viennent préparer une thèse de doctorat sous la direction de l'illustre maître; c'est ainsi que pendant les dix-huit années de son activité à Lausanne, il a dirigé plus de 80 thèses de doctorat. Ses recherches embrassent les divers domaines étudiés précédemment, mais il se consacre de préférence aux matières colorantes; en particulier, il étudie d'une façon approfondie les rapports entre la couleur et la constitution et publie de nombreux travaux spectroscopiques à ce sujet; d'autre part, il découvre une nouvelle classe de colorants, les carbazines.

Et c'est en pleine activité, alors qu'il venait d'entreprendre une nouvelle série de recherches sur les dérivés du carbazol, qu'il fut terrassé par la maladie.

Tous ceux qui ont eu le privilège de travailler dans le laboratoire de Kehrmann ont été frappés de ses facultés extraordinaires d'observateur et d'expérimentateur. Il savait observer des détails de nuance ou de forme cristalline qui échappaient aux autres chimistes et mettait au besoin à contribution son odorat et son sens gustatif d'une sensibilité remarquable. Avec des appareils rudimentaires, se contentant de tubes à essais et de fioles coniques, il effectuait les recherches les plus délicates; en étudiant minutieusement une parcelle de substance grosse comme une tête d'épingle, il réussissait à séparer systématiquement un mélange de trois ou quatre bases différentes, grâce à leur basicité plus ou moins forte.

On comprend ainsi que Kehrmann ait été particulièrement attiré vers la chimie des matières colorantes; dans ce domaine, en effet, les moindres réactions, les moindres modifications chimiques se traduisent immédiatement par une altération de la nuance, qui permet à l'observateur attentif de suivre pas à pas le cours du phénomène.

Il était secondé dans son travail par une mémoire étonnante; dirigeant simultanément les recherches de douze candidats au doctorat, aucun détail ne lui échappait et il était capable, même à plusieurs mois de distance, de compléter par ses souvenirs le journal de laboratoire insuffisamment détaillé d'un de ses collaborateurs; ou bien, en effectuant une expérience, il relevait aussitôt une analogie avec un phénomène observé quelques années auparavant.

Sa façon de concevoir et de pratiquer la chimie était celle d'un naturaliste et il abordait l'étude d'un composé chimique avec le même état d'esprit que s'il s'était agi d'un animal ou d'une plante. Même ses plaisanteries étaient particulièrement significatives à cet égard: « Si la substance ne veut pas cristalliser, on ne peut pas la forcer », ou bien « Il faut attendre, car cette substance nouvelle ne sait pas encore dans quel système elle doit cristalliser ». Ainsi les individus chimiques lui apparaissaient presque comme des êtres raisonnables et il leur vouait une affection réelle, se réjouissait à la vue des beaux cristaux et des brillantes couleurs, et était profondément navré lorsqu'une portion de substance avait été gaspillée. Et les nouveaux composés qu'il préparait et étudiait minutieusement l'enthousiasmaient infiniment plus que les spéculations théoriques les plus séduisantes. A l'instar de l'illustre *Baeyer*, il aurait été en droit de dire: « Je n'ai pas entrepris mes expériences pour vérifier si j'avais raison, mais pour voir comment les substances se comportent ».

Kehrmann était un homme extrêmement modeste, ennemi de la réclame tapageuse. Lorsque dans son cours sur les matières colorantes il avait l'occasion de mentionner ses propres travaux, il se gardait d'en indiquer l'auteur, déclarant simplement: « Les recherches effectuées ces dernières années ont montré que... ». Malheureusement, on a quelquefois abusé de sa modestie en cherchant à attribuer à d'autres auteurs les découvertes dont il était en droit de revendiquer la priorité; nous aurons l'occasion de citer un exemple typique à cet égard à propos de l'empêchement stérique.

Dans la vie privée, il manifestait des goûts très simples, était très attaché à son intérieur et ne sortait que rarement. Sa principale distraction était l'étude des papillons; il ne s'était pas contenté de faire une collection tout à fait remarquable, où sa passion pour les couleurs chatoyantes trouvait à se satisfaire, mais il avait entrepris des recherches scientifiques concernant la biologie des lépidoptères et on lui doit plusieurs publications à ce sujet. Dans ce domaine, ses dons d'observateur persévérant et perspicace trouvaient un champ d'activité particulièrement favorable; et il apportait à l'élevage d'une chenille cette patience inlassable et ce soin affectueux qui étaient les traits dominants de sa personnalité scientifique.

L'OEUVRE SCIENTIFIQUE DE KEHRMANN.

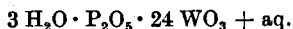
Les travaux effectués par Kehrmann, soit seul, soit en collaboration avec ses élèves, font l'objet de près de 350 mémoires; c'est pourquoi nous ne pouvons songer à donner ici une analyse détaillée de son œuvre et nous nous bornerons à mentionner quelques résultats caractéristiques dans les divers domaines où son activité s'est portée. Pour compléter cet exposé très sommaire et superficiel, le lecteur voudra bien se reporter à la liste de publications qui termine le présent article; d'ailleurs l'œuvre complète de Kehrmann est rassemblée, sous une forme facile à consulter, dans les cinq volumes de ses *Gesammelte Abhandlungen*, auxquels l'auteur a pu mettre la dernière main quelques mois avant sa mort.

Complexes minéraux.

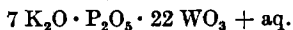
Oxalates complexes. Dans sa première publication, qui date de 1886, Kehrmann décrit la préparation de l'oxalate cobaltipotassique $K_3Co(C_2O_4)_3 + 3 H_2O$, à partir d'hydrate cobaltique et d'oxalate acide de potassium; en 1891, il obtient le même complexe par oxydation électrolytique d'un mélange d'oxalate cobalteux et d'oxalate de potassium, ce qui constitue une nouvelle méthode de préparation des composés cobaltiques. La même année, *Marshall*¹⁾ prépare plusieurs sels cobaltiques par voie électrochimique, mais la découverte de Kehrmann fut complètement indépendante de celle de cet auteur.

D'autre part, en traitant le bioxyde de manganèse par l'oxalate acide de potassium, Kehrmann obtient le complexe manganique correspondant, $K_3Mn(C_2O_4)_3 + 3 H_2O$. Finalement, il prépare quelques oxalates triples, par exemple $KNa_2Co(C_2O_4)_3$, ainsi que des complexes analogues du chrome, de l'aluminium et du fer.

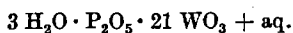
Polyacides hétérogènes. A l'époque où Kehrmann entreprit ses recherches, la composition d'un seul acide phosphotungstique était déterminée avec certitude; il s'agit du composé étudié par *Gibbs*²⁾ et par *Sprenger*³⁾:



En traitant ce complexe par un alcali, Kehrmann obtient les sels d'un acide à 22 WO_3 ; le sel de potassium, par exemple, correspond à la formule suivante:



Ce composé se transforme à son tour sous l'action des acides en un nouveau complexe:

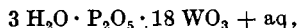


¹⁾ Soc. 59, 760 (1891); B. 24, Ref. 938 (1891).

²⁾ Am. 2, 217 (1880).

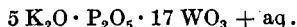
³⁾ J. pr. [2] 22, 418 (1880).

D'autre part, en traitant le tungstate de sodium par l'acide phosphorique, Kehrman réussit à isoler et à caractériser l'acide suivant :



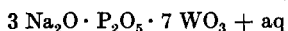
dont la composition avait échappé à *Lefort*¹⁾.

Soumis à l'action du bicarbonate de potassium, ce complexe perd une molécule d'anhydride tungstique et on obtient :

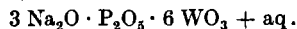


En traitant ce dernier composé par l'acide chlorhydrique dilué, on régénère le complexe à 18 WO_3 , mais il se forme simultanément une certaine quantité de complexe à 24 WO_3 et d'acide phosphorique libre.

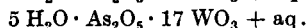
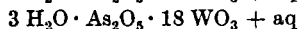
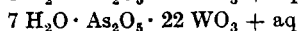
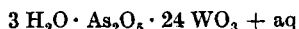
Kehrman décrit encore d'autres séries, en particulier :



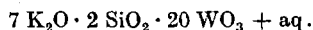
et, beaucoup plus récemment, en collaboration avec son collègue *R. Mellet* :



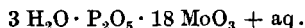
Passant à l'étude des acides arsénotungstiques, Kehrman met en évidence l'analogie complète de ces composés avec les acides phosphotungstiques correspondants, en préparant les complexes suivants — sous forme de sels, les acides libres étant instables :



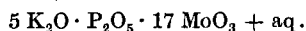
Dans le domaine des acides silicotungstiques, Kehrman établit que le sel auquel *Maignac* avait attribué, par erreur, la composition $4 \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3 + \text{aq}$ appartient en réalité à une autre série et correspond à la formule :



Kehrman apporte également d'importantes contributions à l'étude des acides phosphomolybdiques; en particulier, il montre que l'acide à 24 MoO_3 se transforme par hydrolyse en complexe à 18 MoO_3 :

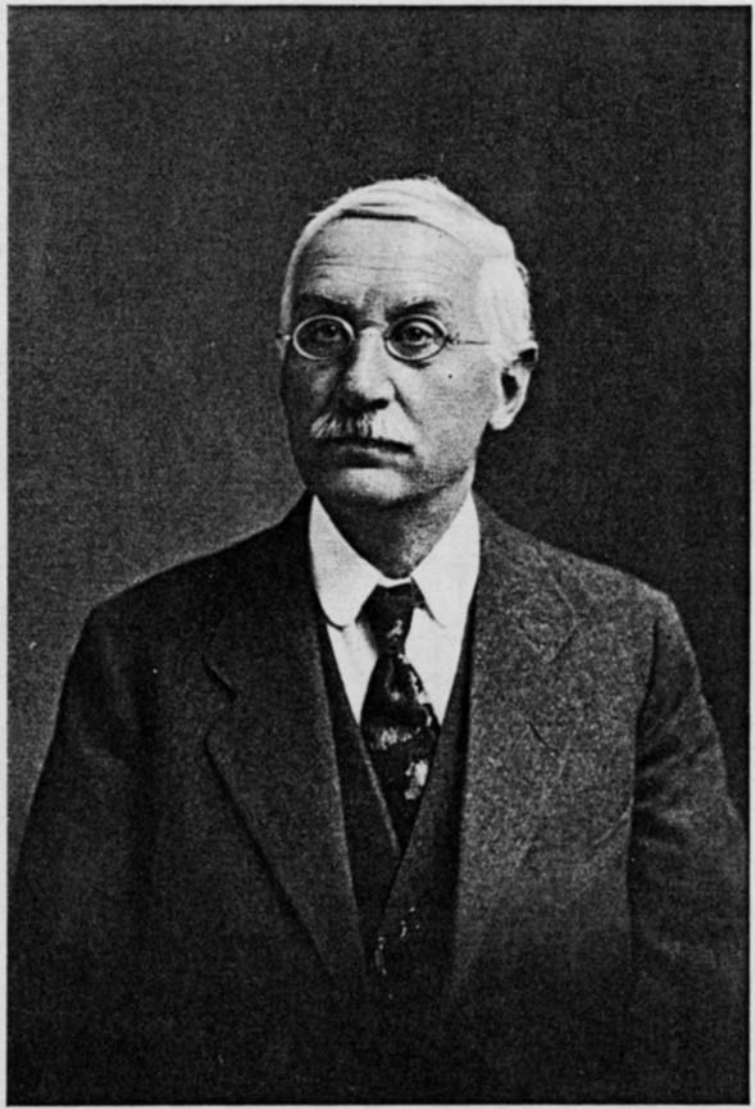


Cet acide est absolument comparable à l'acide phosphotungstique correspondant et subit la même transformation sous l'action du bicarbonate de potassium; on obtient donc finalement :



Dans toutes ces recherches, Kehrman fait preuve d'une remarquable maîtrise des méthodes d'analyse et d'un esprit critique averti,

¹⁾ C. r. 92, 1461 (1881).

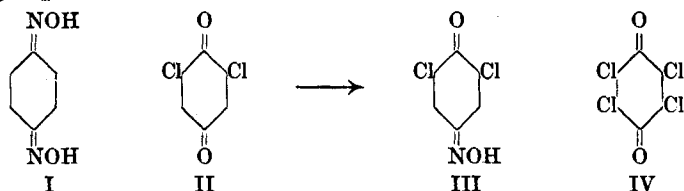


F. Kohnau

qui lui permettent d'établir ses conclusions sur une base solide¹). Avec sa défiance innée des théories, il déclare que les résultats expérimentaux ne permettent pas encore d'attribuer à ces acides complexes des formules de constitution et que les tentatives dans ce sens sont prématurées; les faits devaient lui donner raison: en effet, aucune des formules de constitution proposées à l'époque n'a réussi à rendre compte des observations d'une façon satisfaisante et elles ont été bientôt abandonnées en faveur des formules de coordination de *Werner*.

Empêchement stérique.

En 1888, au cours de son étude sur l'oximation des dérivés de la benzoquinone, *Kehrmann* constate que la réaction est entravée par la présence de substituants en position ortho. Sous l'action de l'hydroxylamine, la benzoquinone se transforme finalement en di-oxime (I), tandis que le dérivé 2,6-dichloré (II) donne uniquement une monoxime (III) et que le dérivé tétrachloré ou chloranile (IV) ne réagit pas.



La portée de ces observations n'échappe pas à *Kehrmann*, qui publie bientôt plusieurs travaux sur l'influence de la nature et de la position des substituants; passant en revue un grand nombre d'exemples, il montre que, d'une façon générale, les réactions sont entravées par une substitution en ortho par rapport au groupement réactionnel; l'influence d'un substituant est d'ailleurs d'autant plus considérable que son poids moléculaire est plus élevé. Pour donner une représentation imagée du phénomène, *Kehrmann* admet que « l'encombrement » (*Raumerfüllung*²) du substituant gêne la réaction dont le groupe voisin est le siège.

A la fin d'une de ses communications³), *Kehrmann* engage ses collègues à étudier la question d'une façon plus approfondie et mentionne une série de réactions — en particulier l'éthérification du groupe carboxyle — où l'influence des substituants en ortho est à prévoir.

Or, quatre années plus tard⁴), *Victor Meyer* vérifie cette prévision en étudiant l'éthérification des acides aromatiques; mais aucune

¹) Dans son article sur les polyacides hétérogènes (*Abegg und Auerbach*, Handbuch der anorganischen Chemie, 6. Gruppe, 2. Hälfte, S. 977), *Rosenheim* relève l'importance des travaux de *Kehrmann* et insiste particulièrement sur la rigueur de ses conclusions.

²) L'expression *sterische Hinderung* est due à *Wegscheider*.

³) B. 23, 130 (1890).

⁴) B. 27, 510 (1894).

de ses publications ne mentionne les travaux de Kehrman. C'est pourquoi on a souvent cherché à attribuer à *Meyer* le mérite de la découverte de l'empêchement stérique, alors que la priorité de Kehrman dans ce domaine est évidente. Kehrman s'est vu contraint de protester pour rétablir les faits¹⁾ et on a fini par lui rendre justice²⁾.

Quinones.

Dans sa thèse de doctorat, préparée sous la direction de *Nietzki*, Kehrman étudie l'action de l'hydroxylamine sur diverses quinones; en particulier, en traitant la benzoquinone par un excès de réactif, il obtient la quinone-dioxime; d'autre part, il montre que le même composé se forme très facilement à partir du nitrosophénol, ce qui confirme les constatations de *Goldschmidt*³⁾ concernant l'identité du nitrosophénol et de la quinone-monoxime.

Le développement de ses recherches sur l'oximation des quinones a conduit Kehrman, comme nous venons de le voir, à la découverte de l'empêchement stérique; d'autre part, il a été le premier à mettre en évidence chez les quinonoximes le phénomène de stéréoisomérisation constaté chez les aldoximes et les cétoximes et à vérifier ainsi dans ce domaine la théorie de *Hantzsch* et *Werner*⁴⁾. En effet, en traitant la chloroquinone par l' α -méthyl-hydroxylamine, *Bridge*⁵⁾ avait obtenu deux méthylloximes différentes et les considérait comme des isomères de position; l'année suivante, Kehrman reprit cette étude et réussit à prouver d'une façon rigoureuse qu'une isomérisation de position était exclue et que les composés en question étaient des stéréoisomères correspondant aux formules suivantes:



En examinant les produits intensément colorés obtenus par oxydation modérée des p-diamines benzéniques, Kehrman conclut qu'il s'agit de composés quinhydroniques; cette conception marque une intéressante contribution à l'étude de ces produits et peut être considérée comme ayant servi de base aux travaux de *Willstätter* et *Piccard*⁶⁾ sur le rouge de *Wurster*.

Les recherches de Kehrman concernant les colorants aziniques et, en particulier, l'étude des relations entre la couleur et la constitu-

¹⁾ B. 41, 4357 (1908).

²⁾ Voir, par exemple, *Anschütz*, Z. angew. Ch. 41, 692 (1928).

³⁾ B. 17, 213 (1885).

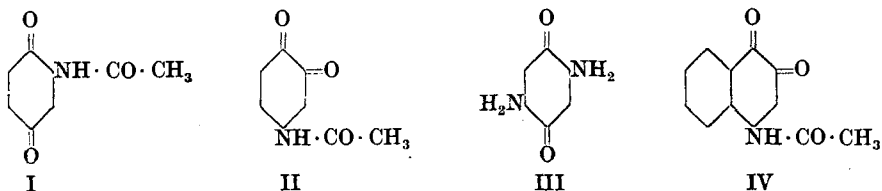
⁵⁾ A. 277, 90 (1893).

⁴⁾ B. 23, 11 (1890).

⁶⁾ B. 41, 1460 (1908).

tion chez ces composés ont exigé la préparation d'un grand nombre de dérivés des quinones benzéniques et naphthaléniques nécessaires à la synthèse des colorants étudiés. Les dérivés aminés des quinones méritent une mention spéciale:

A l'heure actuelle, les amino-benzoquinones para et ortho ne sont pas encore connues; mais Kehrman a obtenu les dérivés acétylés correspondants (I et II) et la diaminoquinone III:

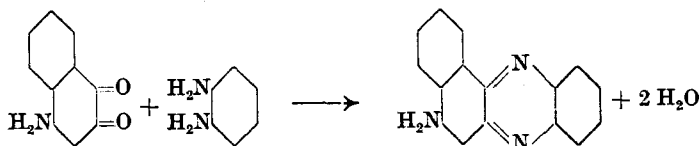


En étudiant la tétraméthyl-diamino-benzoquinone de *Mylius*¹⁾, il met au point une méthode de préparation de la dioxy-benzoquinone. D'autre part, il a réalisé la synthèse d'une série d'acétamino- β -naphthoquinones isomères (par exemple IV).

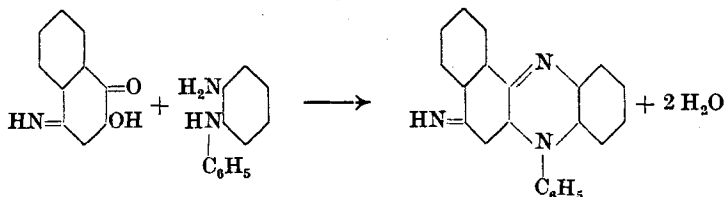
Mentionnons encore que Kehrman a signalé quelques relations entre la constitution des dérivés de l'hydroquinone et leur oxydabilité.

Azines.

Au cours de son travail de doctorat, Kehrman avait eu l'occasion de préparer quelques azines d'après la méthode d'*Hinsberg*²⁾: condensation d'une o-quinone avec une o-diamine. Il se rendit bientôt compte que cette réaction pouvait être utilisée pour la synthèse des colorants aziniques; ainsi, en condensant la 4-amino-1,2-naphthoquinone avec l'o-phénylènediamine, il obtint l'amino-naphthophénazine de *Fischer* et *Hepp*³⁾:



D'une façon analogue, il réalisa, en collaboration avec *J. Mesinger*, une nouvelle synthèse de la rosinduline:



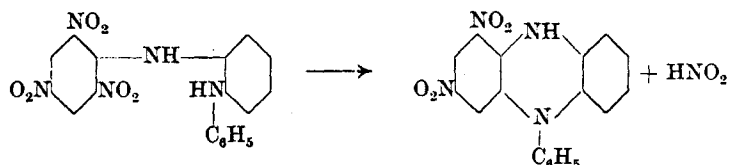
¹⁾ B. 18, 467 (1885).

²⁾ B. 17, 319 (1884).

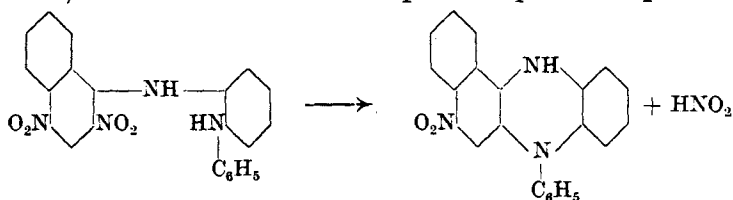
³⁾ B. 23, 845 (1890).

L'application systématique de cette méthode générale devait lui permettre d'effectuer la synthèse d'un nombre considérable de composés aziniques. Au début, le but principal des recherches était de prouver la constitution encore incertaine des colorants étudiés, la méthode en question donnant des résultats particulièrement nets à cet égard; plus tard, il s'est agi surtout de préparer des séries de composés isomères ou analogues, afin d'étudier les relations entre la couleur et la constitution. Mentionnons, à titre d'exemple, la préparation de dix-huit isomères de la rosinduline, qui illustre particulièrement la persévérance dont Kehrman a fait preuve dans ce domaine.

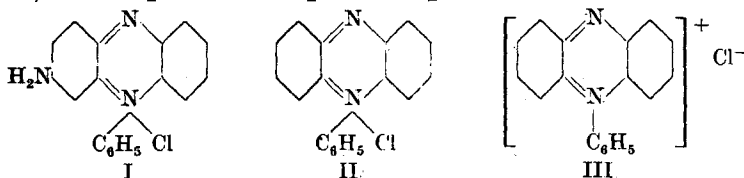
*Turpin*¹⁾ avait montré que le picryl-o-aminophénol se transforme facilement en dinitro-phénoxazine par élimination d'une molécule d'acide azoteux; en appliquant le principe de cette réaction au domaine des azines, Kehrman découvrit une nouvelle méthode de synthèse de ces composés. Par exemple, le produit de condensation du chlorure de picryle avec l'o-amino-diphénylamine se transforme sous l'action des alcalis en dinitro-N-phényl-dihydro-phénazine:



En remplaçant le chlorure de picryle par le 1-chloro-2,4-dinitro-naphtalène, on obtient le dérivé naphthalénique correspondant:



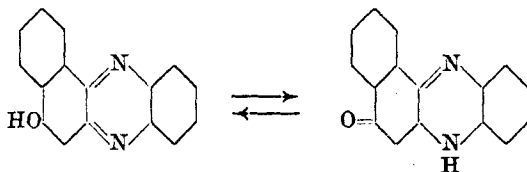
La découverte des sels de phénylphénazonium est particulièrement intéressante au point de vue théorique. En éliminant le groupe amino de l'aposafranine (I) par réaction diazoïque, Kehrman obtint en 1896 le chlorure de phénylphénazonium (II); d'après la notation moderne, ce sel peut être représenté par la formule III.



¹⁾ Soc. 59, 714 (1891).

Les sels d'azonium possèdent une constitution o-quinonique et manifestent réellement les propriétés des quinones; en particulier, ils se laissent substituer directement par l'ammoniaque en régénérant l'aposafranine; avec les amines grasses ou aromatiques, on obtient les dérivés alcoylés ou arylés correspondants. Par oxydation, les sels de phénylphénazonium se transforment en aposafranone.

Un problème qui a beaucoup préoccupé Kehrman est celui de la répartition exacte des doubles liaisons chez les colorants aziniques. En 1891, il prouva que l'oxy-naphtophénazine est une substance tautomère et que les formules ortho- et para-quinoniques doivent être prises toutes deux en considération:



En poursuivant cette étude, il arriva à la conclusion que tous les colorants aziniques présentent le même phénomène de tautomérisation ortho-para et réagissent suivant les conditions d'après l'une ou l'autre des formules. Il chercha ensuite à préciser les conditions de stabilité des deux formes. Influencé par la découverte des sels d'azonium — certainement o-quinoniques — il admit que chez l'aposafranine, par exemple, la base seule est p-quinonique, tandis que tous les sels correspondent à la formule ortho et possèdent la même structure que le chlorure de phénylphénazonium. Il reconnut plus tard, grâce à une étude approfondie des nuances et des spectres d'absorption, qu'il avait attribué à la formule ortho une trop large place et que ses conceptions primitives demandaient à être révisées; nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur cette question.

Kehrman a apporté également d'importantes contributions à l'étude des indulines et a confirmé leur constitution par synthèse totale. D'autre part, il a effectué d'intéressantes recherches dans le domaine de la quinoxaline et des bases quaternaires (stilbazonium) qui en dérivent.

Au groupe des azines on peut rattacher les matières colorantes compliquées dénommées fluorindines. En condensant la dioxyquinone avec deux molécules d'o-phénylènediamine, Kehrman réalisa une nouvelle synthèse du représentant le plus simple de cette classe:



et confirma ainsi la constitution établie par *Fischer* et *Hepp*¹⁾.

¹⁾ B. 23, 2791 (1890).

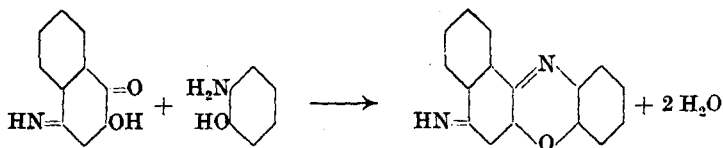
Les fluorindines sont des bases faibles; leurs sels sont décomposés par l'alcalinité du savon et ne peuvent, pour cette raison, être utilisés en teinturerie. En les traitant par le sulfate de méthyle, Kehrman réussit à les transformer en bases fortes; il obtint ainsi les sels de fluorindinium, utilisables pour la teinture du coton tanné; leur emploi n'eut toutefois pas de réalisation pratique.

D'une façon générale, la chimie des composés aziniques a fait des progrès considérables grâce aux travaux de Kehrman et tous les traités de matières colorantes relèvent le rôle fondamental de ses recherches¹⁾.

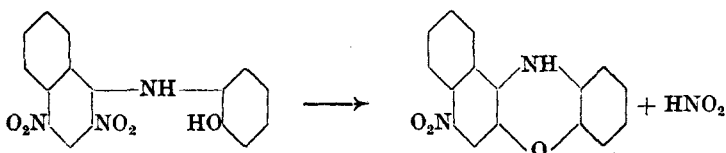
Oxazines.

L'analogie entre les oxazines et les azines a suggéré à Kehrman une série de recherches parallèles à celles que nous avons mentionnées dans le paragraphe précédent.

Ainsi, en remplaçant dans la réaction d'*Hinsberg* l'o-diamine par un o-aminophénol, il découvre une nouvelle méthode de synthèse des dérivés oxaziniques, qui lui permet de préparer de nombreux colorants. Nous nous bornerons à l'exemple suivant:



En généralisant la réaction de *Turpin*, il obtient la nitro-naphtophénoxazine:

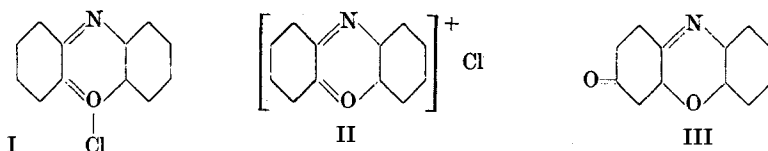


Encouragé par les travaux de *Collie* et *Tickle*²⁾ sur les sels de diméthylpyrone et guidé par l'analogie entre les colorants aziniques, thiaziniques et oxaziniques, Kehrman admet chez les derniers la présence d'un atome d'oxygène tétravalent basique et les considère comme des sels de phénazononium³⁾; désireux de vérifier cette hypothèse, il réalise en 1901 la synthèse des sels de phénazononium (I) — formule moderne II — par oxydation de la phénoxazine en milieu acide.

¹⁾ Voir, par exemple, *Fierz*, *Künstliche organische Farbstoffe*, p. 304.

²⁾ *Soc.* 75, 710 (1889).

³⁾ La conception formulée antérieurement par *Green* est notablement différente; voir à ce sujet *B.* 32, 3155 (1899).



Ces composés présentent une grande analogie avec les sels de phénazonium; en particulier, ils sont substitués par les amines avec formation de matières colorantes oxaziniques, ce qui établit nettement leur constitution quinonique. Par oxydation, ils se transforment en phénoxazine (III).

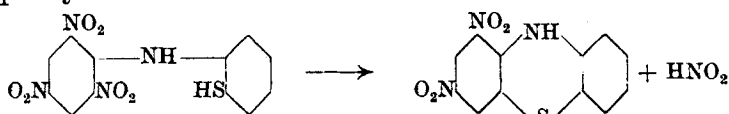
La découverte des sels d'azoxonium est une importante contribution à l'étude des propriétés basiques de l'oxygène tétravalent ou — d'après les conceptions modernes — coordinativement trivalent; il s'agit, en effet, des premiers exemples de composés oxonium tertiaires¹⁾ absolument comparables aux composés azonium quaternaires. Les travaux de Kehrman dans ce domaine ont eu une portée considérable; ils ont suggéré à *Werner*²⁾ la synthèse des sels de carboxonium et ont ainsi fourni à *Willstätter* les bases de ses travaux sur les anthocyanes.

On peut rattacher également au groupe des oxazines les recherches de Kehrman concernant les dérivés de la triphène-dioxazine et de la triphénazine-oxazine; il s'agit de colorants analogues aux fluorindines.

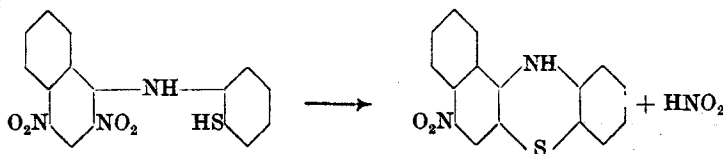
Thiazines.

Dans le domaine des thiazines, Kehrman a été guidé par l'analogie de ces composés avec les oxazines et les azines.

Nous avons vu, à propos des azines et des oxazines, que Kehrman a considérablement étendu le champ d'application de la réaction de *Turpin*; il en est de même pour les thiazines. En traitant le pieryl-o-aminothiophénol par un alcali, il obtient la dinitrothiodiphénylamine:

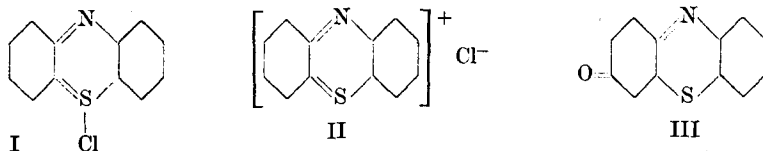


D'une façon analogue, il réalise la synthèse de la nitro-thiophénylnaphtylamine:



¹⁾ Les sels de diméthylpyrone étaient considérés à l'époque comme des composés oxonium secondaires. ²⁾ B. 34, 3300 (1901).

D'autre part, en oxydant la thiodiphénylamine en milieu acide, il obtient les sels de phénazthionium (I) — formule moderne II :



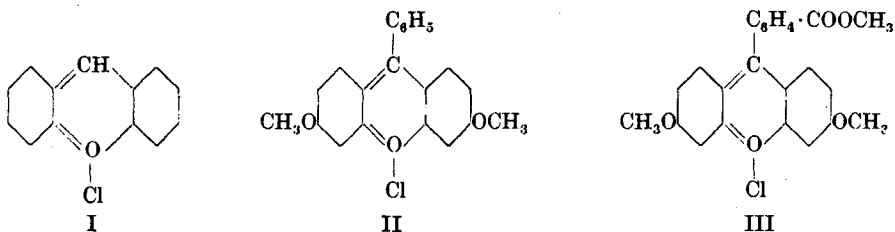
De même que les sels de phénazoxonium et de phénazonium, les sels de phénazthionium sont directement substituables par les amines. Cette propriété a permis à Kehrman de préparer un grand nombre de colorants thiaziniques en faisant agir sur les sels d'azthionium une ou deux molécules d'une amine grasse ou aromatique. En particulier, en traitant les sels de phénazthionium par la diméthylamine, il obtient le bleu de méthylène, ce qui constitue une nouvelle synthèse très élégante de ce colorant. D'autre part, en oxydant les sels de phénazthionium, il isole la thiazone III.

Mentionnons encore que Kehrman a élucidé la constitution de l'azur de méthylène, découvert par *Bernthsen*¹⁾.

Dérivés du xanthène.

Nous avons déjà signalé que *Werner*²⁾, guidé par les travaux de Kehrman sur les sels d'azoxonium, isola les sels de carboxonium (I)³⁾. Kehrman poursuivit ces recherches afin de développer les bases théoriques concernant le groupe de la fluorescéine.

Par méthylation de la résorcine-benzéine et de la fluorescéine, il réussit à isoler les sels II et III.



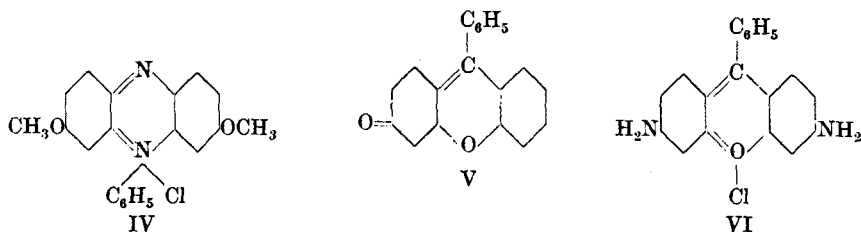
Grâce aux groupes méthoxyles, la basicité du complexe oxonium est considérablement renforcée. Les chlorures forment de magnifiques cristaux jaunes à reflets bleuâtres, solubles dans l'eau sans hydrolyse; sous l'action du bicarbonate de potassium, on obtient

¹⁾ A. 230, 169 (1885).

²⁾ B. 34, 3300 (1901). Les sels de carboxonium ont d'ailleurs été découverts indépendamment de *Werner* et presque simultanément par *Hewitt*, Z. physikal. Ch. 34, 1 (1900), B. 34, 3819 (1901) et par *Fosse*, C. r. 133, 1218 (1901).

³⁾ Pour simplifier l'écriture, nous utilisons ici les formules anciennes; les formules modernes correspondent à celle que nous avons indiquée pour les sels de phénazoxonium.

les bicarbonates correspondants, substances cristallisées, solubles dans l'eau avec une réaction alcaline. Les bases oxonium correspondantes, connues seulement en solution, sont donc des bases fortes absolument comparables aux bases azonium (formule IV, sous forme de chlorure) et c'est avec un accent triomphal bien légitime que Kehrman publie ses résultats sous le titre *Über Oxoniumbasen, welche den Charakter von Alkalien besitzen.*

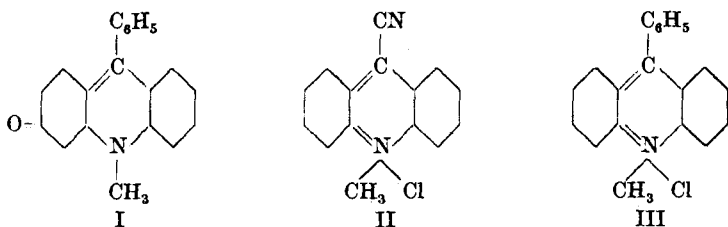


D'autre part, Kehrman a réalisé la synthèse du chromogène de la fluorescéine, la phénylfluorone (V), substance analogue à la phénoxazone et à la thiazone; il a obtenu également le représentant le plus simple de la classe des rosamines (VI).

Dans le groupe du thioxanthène, il a réussi à isoler le prototype des thiopyronines.

Dérivés de l'acridine.

On ne connaissait pas, dans la série acridinique, de chromogène correspondant à l'aposafranone; Kehrman combla cette lacune en réalisant la synthèse du composé I.



D'autre part, il réussit à isoler le chromogène des colorants cyanacridiniques d'Ehrlich et Benda¹⁾ en préparant les sels de cyanacridinium (II), analogues aux sels de phénazonium, par oxydation de la N-méthyl-cyanacridane²⁾.

Hantzsch³⁾ avait observé chez les sels de phénylacridine et de phényl-méthylacridinium (III) plusieurs modifications diversement colorées et en avait conclu qu'il s'agissait d'un cas de chromoiso-

¹⁾ B. 46, 1931 (1913).

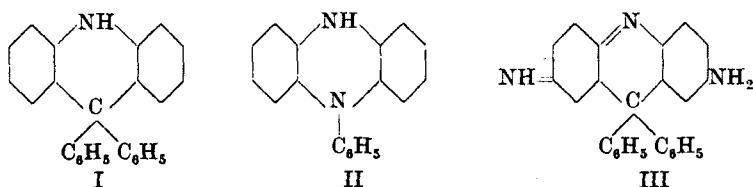
²⁾ Découverte par Kaufmann et Albertini, B. 42, 2004 (1909).

³⁾ B. 44, 1783 (1911).

mérie; par des expériences minutieuses, Kehrman réussit à prouver que les diverses colorations étaient dues à des impuretés et que les conclusions de *Hantzsch* étaient erronées; les sels en question ne présentent pas de phénomène de chromoisomérisation.

Carbazines.

Frappé par l'analogie de constitution entre la diphenyl-dihydroacridine (I), découverte par *Baeyer* et *Villiger*¹⁾, et la phenyl-dihydrophenazine (II), Kehrman eut l'idée de préparer à partir de la première des matières colorantes correspondant aux azines; par exemple, le composé III est analogue à la phénosafranine.

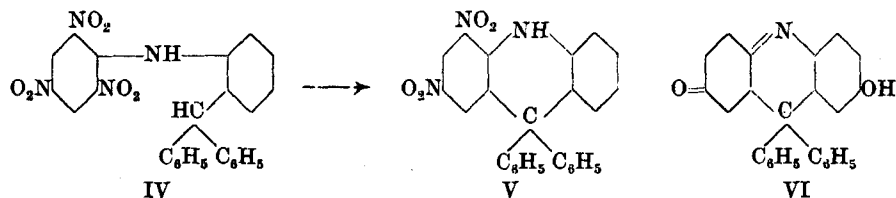


Les nouveaux composés reçurent le nom de carbazines.

La synthèse des colorants carbaziniques fut réalisée de la façon suivante:

La diphenyl-dihydroacridine est soumise à l'action de l'acide azotique et donne ainsi une série de dérivés mono- ou polynitrés; par réduction, on obtient les dérivés aminés correspondants; ces derniers se comportent comme des leucodérivés et se transforment par oxydation en matières colorantes. En se basant sur les analogies des nouveaux composés avec les dérivés correspondants des séries oxazinique et thiazinique, Kehrman réussit à déterminer la position exacte des fonctions nitrées et aminées.

D'autre part, en appliquant le principe de la réaction de *Turpin*, dont nous avons parlé plus haut, Kehrman découvrit une nouvelle méthode de synthèse des carbazines. Par exemple, le picryl-o-amino-triphénylméthane (IV) peut être transformé par élimination d'une molécule d'acide azoteux en dinitro-diphénylcarbazine V:



Sous l'action des alcalis, les colorants carbaziniques échangent leurs fonctions azotées contre des fonctions oxygénées, ce qui con-

¹⁾ B. 37, 3202 (1904).

duit à la formation des carbazones; par exemple, le composé III donne successivement l'amino-carbazone et l'oxy-carbazone (VI); la réaction est absolument comparable à la transformation de la phénosafranine en safraninone et safranole.

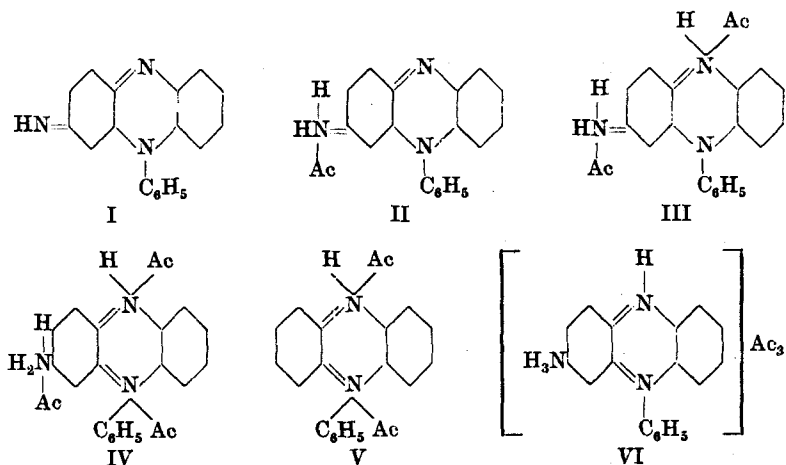
Relations entre la couleur et la constitution.

Dès le début de son activité scientifique, Kehrman s'est vivement intéressé à l'étude des relations entre la couleur des composés organiques et leur constitution; déjà en 1890, il publiait un mémoire intitulé *Einiges über Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution*. Peu à peu cette étude est devenue le but principal de ses recherches et l'a conduit à préparer des séries de composés isomères ou analogues, afin d'examiner systématiquement, au moyen du spectroscope et du spectrographe, l'influence de la nature et de la position des substituants sur l'absorption des rayons lumineux.

Parmi les collaborateurs de Kehrman dans ce domaine, il convient de citer *E. Grandmougin*, professeur à l'École de Chimie de Mulhouse, et surtout *Maurice Sandoz*, qui contribua pendant une dizaine d'années à ses recherches et collabora à la publication du quatrième volume de ses *Gesammelte Abhandlungen*.

Ces travaux ont permis de préciser sur de nombreux points la constitution des composés étudiés et, en particulier, d'interpréter les changements de couleur qui se produisent par salification des diverses fonctions basiques de la molécule.

Considérons, par exemple, l'aposafranine; sous forme de base (I), la substance est rouge cerise; sous l'action d'acide sulfurique de concentration croissante, on obtient successivement un monosel rouge violacé (II), un disel vert (III) et un trisel rouge brun (IV).



Ainsi, la transformation de la base p-quinonique en monosel est accompagnée d'un approfondissement de la nuance; ce fait s'explique par une fixation d'acide sur le chromophore; il en est de même lorsqu'on passe du monosel au disel. Par contre, la transformation du disel en trisel provoque une modification de structure: la constitution devient o-quinonique; en effet, la nuance et le spectre d'absorption du trisel sont pratiquement identiques à ceux du disel de phénylphénazonium (V) et correspondent, par conséquent, à des structures identiques¹).

Nous avons utilisé ci-dessus les formules anciennes; elles peuvent être transcrites sans difficulté en notation moderne, basée sur la théorie de *Werner*: le trisel IV, par exemple, sera représenté par le schéma VI; nous avons d'ailleurs donné plus haut les formules ancienne et moderne du chlorure de phénylphénazonium (monosel). Le passage de l'une des notations à l'autre ne nécessite aucunement une modification de la structure quinonique du composé; c'est pourquoi *Kehrmann* a combattu à juste titre les propositions de certains auteurs, qui abandonnent la conception quinonique des matières colorantes sous prétexte de leur appliquer la théorie de *Werner*. Ainsi que *Kehrmann* le fait remarquer, les formules quinoniques sont actuellement les seules qui permettent d'interpréter d'une façon satisfaisante et de coordonner la multitude des observations.

Kehrmann étudia d'une manière approfondie un nombre considérable de matières colorantes aziniques, oxaziniques et thiaziniques, et détermina les régions d'existence des constitutions ortho- et para-quinoniques; chez les dérivés de la naphthophénazine et de la naphthophénoxazine, il réussit à préciser, dans chaque cas particulier, auquel des deux noyaux — naphthalénique ou benzénique — la structure quinonique devait être attribuée. Il étendit aussi ses recherches au groupe du triphénylméthane et aux azoïques.

Au cours de ses recherches, *Kehrmann* a mis en évidence un certain nombre de règles générales. La plus importante peut être formulée de la façon suivante:

La salification ou l'acylation d'un chromophore provoque un approfondissement de la nuance.

Nous venons de voir l'application de cette règle dans le cas de l'aposafranine; la salification de la phénazine nous en fournira un autre exemple: la base est jaune clair, le monosel jaune orange, le disel rouge; de même, l'azobenzène donne un monosel jaune intense et un disel rouge. Ces considérations permettent d'expliquer pourquoi la nuance de l'aminoazobenzène s'approfondit lorsqu'on le

¹) Notre exposé étant très sommaire et incomplet, nous renvoyons pour plus de détails aux publications originales, en particulier *Helv.* 4, 31 (1921).

transforme en monosel; en effet, d'après Kehrman, la molécule d'acide se fixe sur le groupe azoïque (chromophore) et non pas sur le groupe amino (auxochrome); cette conclusion est confirmée par l'examen spectroscopique des solutions¹).

La règle que nous venons de mentionner résout une partie du problème général de la modification de la couleur entraînée par la salification des acides et des bases organiques; dans ses mémoires consacrés à ce problème²), Kehrman a réussi à systématiser les nombreuses observations dans ce domaine.

D'autre part, Kehrman constate, dans de nombreux cas, que le spectre d'absorption dans l'ultra-violet dépend uniquement du chromogène et reste à peu près identique lorsqu'on introduit dans la molécule des fonctions aminées libres, alcoylées ou arylées³).

Il fait remarquer que l'action bathochrome d'un groupe amino est d'autant plus faible que la basicité du complexe est plus forte; dans le cas de complexes fortement basiques, cette action devient même nettement hypsochrome⁴). Chez les dérivés du phénylphénazonium et du phényl-naphtophénazonium, les fonctions aminées n'ont aucun effet sur la couleur lorsqu'elles substituent le groupe phényle faisant partie du groupement azonium⁵).

Evidemment, on ne doit pas s'attendre dans ce domaine à trouver des lois absolument rigoureuses et il faut se contenter souvent de règles approximatives; d'autre part, les théories préconisées par Kehrman seront probablement transformées un jour par les conceptions modernes relatives à la structure des atomes et des molécules; mais ses observations exactes et minutieuses garderont toute leur valeur et les relations qu'il a mises en évidence serviront de base aux théories nouvelles.

Composés oxonium.

Nous avons déjà relevé l'importance de la découverte des sels d'azoxonium et signalé les intéressantes contributions de Kehrman à l'étude des sels de carboxonium dérivés du xanthène. Il nous reste à mentionner brièvement quelques travaux concernant des composés oxonium appartenant à d'autres classes.

En traitant l'éther éthylique du thymol par l'acide azotique concentré, Kehrman isole une substance cristallisée bleue, qu'il considéra à juste titre comme un composé oxonium; son ami *H. Decker*⁶)

¹) D'après *Hantzsch*, par contre, le monosel violet possède une constitution quinonique: B. 41, 1174 (1908); 52, 520 (1919); 63, 1760 (1930).

²) *Helv.* 5, 158 (1922); 8, 31 (1925).

³) Voir, par exemple, B. 50, 1673 et 1682 (1917).

⁴) *Helv.* 2, 381 (1919).

⁵) B. 31, 3076 (1898); 46, 2808 (1913).

⁶) *Decker et Solonina*, B. 35, 3217 (1902).

détermina la constitution du composé en question et ils publièrent plus tard en commun quelques recherches complémentaires à ce sujet.

D'autre part, Kehrman précisa la constitution du produit obtenu par *Schützenberger*¹⁾ en traitant l'éther éthylique par le brome: il s'agit du tribromure de diéthylloxonium. Il prépara également quelques sels d'oxonium dérivés du benzopyrane.

Dans le traité classique de *Houben-Weyl*, « Die Methoden der organischen Chemie », l'article *Oxonium-Verbindungen* est dû à la plume de Kehrman.

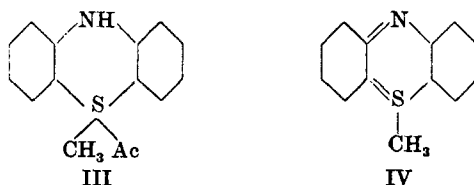
Composés sulfonium.

Nous avons mentionné plus haut la découverte des sels d'azthionium; désireux d'étudier d'une manière plus approfondie les bases sulfurées tertiaires, Kehrman réalisa en 1905 la synthèse des composés sulfonium mixtes aliphatiques-aromatiques²⁾.

Les sels de diphenyl-méthyl-sulfonium (I) s'obtiennent en traitant le sulfure de phényle par le sulfate de méthyle; l'action du même réactif sur le thiophénate de plomb conduit à la formation des sels de phényl-diméthyl-sulfonium (II).



D'une façon analogue, la thiodiphénylamine additionne le sulfate de méthyle en donnant le composé sulfonium III; ce dernier subit sous l'influence des alcalis une curieuse transformation: la base correspondante, peu stable, perd une molécule d'eau et on obtient l'anhydride IV.



Dans la série naphthalénique, les anhydrides de ce genre sont particulièrement stables.

Composés carbonium.

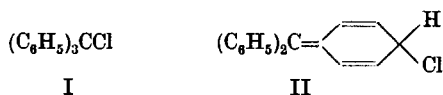
En 1901, soit une année après la découverte du triphénylméthyle par *Gomberg*³⁾, Kehrman constate que le triphényl-chloro-

¹⁾ Bl. [2] 19, 8 (1873).

²⁾ Les composés sulfonium purement aromatiques, dont un seul représentant avait été décrit par *Michaelis* et *Godchauz*, B. 24, 757 (1891), ont été étudiés plus tard par *Smiles* et *Le Rossignol*, Soc. 89, 696 (1906).

³⁾ B. 33, 3150 (1900).

méthane se comporte comme le chlorure d'une base organique¹⁾; pour expliquer ce phénomène, il admet que l'un des atomes de carbone du composé présente des propriétés basiques. Dans son mémoire intitulé *Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Konstitution des sogenannten Triphenylmethyls*²⁾, il montre que le triphényl-chloro-méthane peut exister sous deux formes, l'une incolore (I), l'autre colorée en jaune, et il attribue à celle-ci la formule quinonique II³⁾, inspirée des idées de *Norris* concernant la constitution du triphénylméthyle.



Kehrmann est le premier auteur qui ait songé à attribuer au carbone des propriétés basiques et il a donné ainsi l'impulsion à la théorie des sels de carbonium, développée par *Baeyer*; cet auteur reconnaît d'ailleurs explicitement la priorité de *Kehrmann* dans ce domaine⁴⁾, mais il rejette la formule quinonique et attribue le caractère basique du complexe à l'atome de carbone central, relié à l'atome de chlore par une valence ionisable⁵⁾.

La formule quinonique II a été reprise plus tard par *Gomberg*⁶⁾ dans sa théorie des sels de quinocarbonium.

Nous ne pouvons pas exposer ici les multiples théories concernant la constitution des colorants du triphénylméthane et, en particulier, leurs relations avec les sels de triphényl-carbonium. Bien que de nombreux auteurs s'en soient occupé, le problème n'est pas encore complètement résolu à l'heure actuelle; c'est pourquoi il ne faut pas s'étonner que *Kehrmann* ait émis parfois des hypothèses hasardées⁷⁾. Il est toutefois certain que ses recherches expérimentales et ses mémoires théoriques ont apporté une importante contribution à l'étude de la question; je signalerai, à titre d'exemple, sa tentative fort intéressante de concilier la théorie des lacunes coordinatives de *Dilthey*⁸⁾ avec la conception quinonique des colorants du triphénylméthane⁹⁾.

¹⁾ Quelques mois auparavant, *Norris* et *Sanders*, *Am.* **25**, 54 et 117 (1901), avaient déjà observé que le triphényl-chloro-méthane se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide chlorhydrique et forme un produit d'addition avec le chlorure d'aluminium.

²⁾ *B.* **34**, 3815 (1901).

³⁾ En réalité, il ne s'agit pas d'une véritable quinone, mais d'un quinol.

⁴⁾ „*Kehrmann* hat das Verdienst, auf die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs aufmerksam gemacht zu haben“, *Baeyer* et *Villiger*, *B.* **35**, 1196 (1902).

⁵⁾ *B.* **38**, 570 (1905).

⁶⁾ *B.* **40**, 1871 (1907).

⁷⁾ Voir, par exemple, *B.* **51**, 468 (1918).

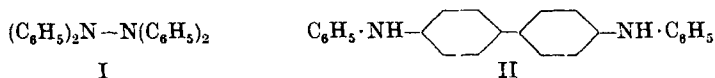
⁸⁾ *J. pr.* [2] **109**, 273 (1925).

⁹⁾ *Helv.* **10**, 676 (1927).

Coloration bleue de la diphenylamine.

On utilise depuis longtemps en chimie analytique la coloration bleue qui prend naissance lorsqu'on traite la diphenylamine par un acide oxydant; basée sur les observations d'*Hofmann*¹⁾, la méthode a été mise au point par *Kopp*²⁾ et par *Laar*³⁾. Mais la cause de la coloration bleue était inconnue.

En oxydant la diphenylamine en absence d'acide, *Chattaway* et *Ingle*⁴⁾ obtinrent la tétraphényl-hydrazine (I); d'autre part, en traitant la diphenylamine par l'acide sulfurique fumant, *Kadiera*⁵⁾ isola la diphenyl-benzidine (II).



Wieland et *Gambarjan*⁶⁾ reprirent l'étude de la question et montrèrent que la formation de diphenyl-benzidine peut être expliquée par une transposition benzidinique de la tétraphényl-hydrazine. Quant à la coloration bleue, *Wieland*⁷⁾ l'attribua à une réaction complètement différente; d'après lui, la tétraphényl-hydrazine est hydrolysée en diphenylamine et diphenyl-hydroxylamine; cette dernière se condense en donnant la *diphenyl-dihydrophénazine*, qui est transformée par oxydation en sel orthoquinonique correspondant.

Se basant sur les travaux précédents et sur ses propres expériences, *Kehrmann*⁸⁾ mit en doute l'explication proposée par *Wieland*; il montra que la coloration bleue est provoquée par la *diphenyl-benzidine* (II), qui se transforme par oxydation en sels holoquinoniques ou quinhydroniques de la diphenoquinone-dianile (III):



L'année suivante, *Wieland*⁹⁾ reconnut explicitement l'exactitude de l'interprétation de *Kehrmann* et apporta d'intéressants compléments à l'étude de la réaction; d'après lui, il y a formation intermédiaire de diphenyl-hydroxylamine, qui se condense en donnant le colorant III¹⁰⁾.

Le mérite d'avoir expliqué la coloration bleue de la diphenylamine revient donc essentiellement à *Kehrmann*, puisque c'est lui qui, le premier, a déterminé la constitution du colorant en question. C'est pourquoi, tout en reconnaissant pleinement la valeur des remarquables travaux de *Wieland* dans ce domaine, on peut regretter que

¹⁾ A. 132, 165 (1864).

⁵⁾ B. 38, 3575 (1905).

²⁾ B. 5, 284 (1872).

⁶⁾ B. 39, 1499 (1906).

³⁾ B. 15, 2086 (1882).

⁷⁾ A. 381, 210 (1911).

⁴⁾ Soc. 67, 1090 (1895).

⁸⁾ B. 45, 2641 (1912) (avec *Micewicz*).

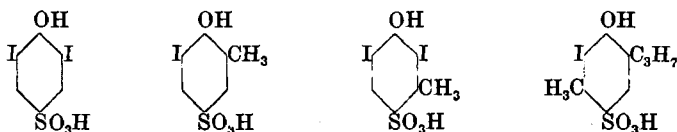
⁹⁾ B. 46, 3297 (1913). „... im Prinzip ist ihre Erklärung doch die richtige.“

¹⁰⁾ B. 46, 3304 (1913).

certain auteurs n'aient pas suffisamment rendu justice à Kehrmann et que des mises au point aient été nécessaires¹⁾.

Divers.

La préparation de dérivés iodés des acides phénolsulfoniques et homologues fait l'objet d'un brevet de la maison *Trommsdorff*²⁾. Avant la publication de ce brevet et d'une manière entièrement indépendante, Kehrmann avait entrepris l'étude du même problème; il poursuivit ses recherches et décrivit d'une façon détaillée la synthèse et les propriétés d'un certain nombre de représentants de ce groupe, par exemple:



Par nitration de l'hydroquinone diacétylée, *Nietzki*³⁾ avait obtenu uniquement le dérivé dinitré; reprenant l'étude de cette réaction, Kehrmann réussit à isoler le dérivé mononitré; il avait d'ailleurs obtenu précédemment de la même façon la mono- et la dinitrotoluhydroquinone; il étudia aussi la nitration de la dibenzoyl-hydroquinone et effectua quelques recherches sur les dérivés polynitrés des naphtols.

Les dérivés nitrés et aminés de la diphenylamine ont également retenu l'attention de Kehrmann; on lui doit, en particulier, la synthèse de la 2,6-dinitro-diphenylamine. Il a mis au point une méthode d'acétylation des composés de ce groupe, en s'inspirant des observations de *Franchimont*⁴⁾ concernant l'action catalytique du chlorure de zinc.

En étudiant l'action du sulfure de sodium sur le p-nitro-chlorobenzène, il réussit à isoler un dérivé nitro-aminé du sulfure de phényle.

On savait depuis longtemps que le 2,4-diaminophénol donne sous l'action du chlorure ferrique une intense coloration rouge; Kehrmann montra qu'il y a formation d'aminoquinone-imine. Il étudia de même les produits d'oxydation de divers amino- et diaminophénols.

Signalons, pour terminer cet exposé très incomplet, quelques recherches sur les dérivés nitrés et aminés du carbazol et des benzo-carbazols.

Lausanne, Ecole de chimie de l'Université.

¹⁾ Helv. 4, 949 (1921) et Ch. Z. 53, 179 (1929).

²⁾ D.R.P. 45 226 (1887/1888), Frdl. 2, 510; *Ostermayer*, J. pr. [2] 37, 213 (1888).

³⁾ B. 11, 470 (1878); A. 215, 143 (1882).

⁴⁾ B. 12, 2059 (1879).

LISTE DES PUBLICATIONS DE F. KEHRMANN.

1886. 1. Über eine neue Klasse von Salzen des Kobaltoxydes. B. 19, 3101.
1887. 2. Beiträge zur Kenntnis der Chinone und verwandter Körper. Dissertation. Basel (*Dr. Nietzki*).
 3. (sous la direction de *R. Nietzki*). Zur Kenntnis der sekundären und tertiären Chinone. B. 20, 322.
 4. (sous la direction de *R. Nietzki*). Über Chinondioxim und Dinitrosobenzol. B. 20, 613.
 5. Über Kaliummanganidoxalat. B. 20, 1594.
 6. Über Phosphorwolframsäuren. B. 20, 1805.
 7. Über die Struktur einiger komplexen anorganischen Säuren und über eine analytische Methode zur Trennung der Phosphorsäure von der Wolframsäure. B. 20, 1811.
 8. (sous la direction de *R. Nietzki*). Zur Kenntnis der Oxychinone. B. 20, 3150.
1888. 9. Über Jodphenolsulfonsäuren I. J. pr. [2] 37, 9.
 10. Über Jodphenolsulfonsäuren II. J. pr. [2] 37, 334.
 11. Über Dijodphenolsulfonsäure. J. pr. [2] 37, 359.
 12. Berichtigung. J. pr. [2] 37, 472.
 13. Über Phosphorwolframsäuren und Arsenwolframsäuren. A. 245, 45.
 14. Über die Einwirkung von Alkalinitrit auf die halogensubstituierten Chinone. B. 21, 1777.
 15. Über den Einfluss der Gegenwart von Halogen-Atomen und Alkylresten im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe. B. 21, 3315.
1889. 16. Über die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituierte Chinone. J. pr. [2] 39, 318.
 17. (*avec R. Brasch*). Über Tolunitranilsäure und einige Nitroderivate des Hydrotoluchinons. J. pr. [2] 39, 377.
 18. Über Jodphenolsulfonsäuren und Jod-Chinone. J. pr. [2] 39, 392.
 19. (*avec O. Weichardt*). Über einige Derivate der Nitronaphtalinsäure. J. pr. [2] 40, 179.
 20. Über Jodphenolsulfonsäuren und Jodchinone IV. J. pr. [2] 40, 188.
 21. Untersuchungen über den Einfluss von Natur und Stellung gewisser Atome und Atomgruppen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinon-Sauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe. J. pr. [2] 40, 257.
 22. Über die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituierte Chinone II. J. pr. [2] 40, 365.
 23. (*avec W. Tiesler*). Über die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituierte Chinone III. J. pr. [2] 40, 480.
 24. Über einige Derivate des symmetrischen Dinitroresorcins. J. pr. [2] 40, 494.
 25. Zur Kenntnis der Oxydation von aromatischen Orthodiaminen. B. 22, 1983.
 26. Über die Isomerie der Monohalogen-thymochinone. B. 22, 3263.
1890. 27. Über die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Molekulargröße der Substituenten. B. 23, 130.
 28. Über Chinonimide und Amidochinone. B. 23, 897.
 29. Zur Richtigstellung. B. 23, 1264.
 30. Zur Konstitution der Eurhodine, Induline und verwandter Farbstoffe. B. 23, 2446.
 31. (*avec J. Messinger*). Über die Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Nitrosophenole. B. 23, 2815.
 32. (*avec J. Messinger*). Über das Dioxim des Thymochinons. B. 23, 3557.

33. (avec *W. Tiesler*). Über die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Para-dioxy-p-chinone. *J. pr.*[2] **41**, 87.
34. Über den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Prozess. *J. pr.* [2] **42**, 134.
35. Über Azofarbstoffe, welche die Chinongruppe enthalten. *Ch. Z.* **14**, 93 et 146.
36. Einiges über Beziehungen zwischen Färbung und chemischer Konstitution. *Ch. Z.* **14**, 508, 527 et 541.
- 1891.**
37. Bemerkungen zu der Abhandlung von J. U. Nef „Über die Konstitution des Benzochinons“. *J. pr.*[2] **43**, 106.
38. Über die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf halogensubstituierte Chinone IV. *J. pr.*[2] **43**, 260.
39. (avec *J. Messinger*). Über Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Safraninen. *J. pr.* [2] **43**, 268.
40. (avec *J. Messinger*). Über Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Safraninen. *B.* **24**, 584.
41. (avec *J. Messinger*). Zur Kenntnis der Azonium-Verbindungen. *B.* **24**, 1239.
42. (avec *J. Messinger*). Berichtigung. *B.* **24**, 1799.
43. (avec *J. Messinger*). Zur Kenntnis der Azoniumbasen. *B.* **24**, 1874.
44. (avec *J. Messinger*). Über Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Safraninen. *B.* **24**, 2167.
45. (avec *N. Pickersgill*). Über die Ursache des Auftretens der grünen Farbe bei der Elektrolyse oxalsaurer Kobaltsalze. *B.* **24**, 2324.
46. (avec *M. Freinkel*). Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren I. *B.* **24**, 2326.
- 1892.**
47. (avec *J. Messinger*). Über das sogenannte Dinitroso-azobenzol von C. Willgerodt. *B.* **25**, 898.
48. (avec *J. Messinger*). Zur Nomenklatur der aus zwei Kohlenstoffatomen und drei Stickstoffatomen bestehenden Ringsysteme. *B.* **25**, 901.
49. (avec *J. Messinger*). Zur Kenntnis der Azonium-Verbindungen II. *B.* **25**, 1627.
50. Bemerkung zu der Abhandlung von Ad. Claus und E. Krause „Zur Kenntnis des Thymols“. *B.* **25**, 1662.
51. (avec *M. Freinkel*). Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren II. *B.* **25**, 1966.
52. Berichtigung. *J. pr.* [2] **45**, 303.
53. Herrn C. Willgerodt zur Antwort. *J. pr.* [2] **46**, 53.
54. (avec *J. Messinger*). Darstellung und Eigenschaften einiger alkylierter Orthodiamine. *J. pr.* [2] **46**, 565.
55. (avec *J. Messinger*). Zur Beurteilung der Abhandlung von Herrn C. Willgerodt „Über die Konstitution der Nitrosoazokörper“. *J. pr.* [2] **46**, 574.
56. Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren III. *Z. anorg. Ch.* **1**, 423.
- 1893.**
57. (avec *J. Messinger*). Zur Geschichte der Oxydationsprodukte alkylierter o-Diamine. *B.* **26**, 599.
58. (avec *J. Messinger*). Über die Einwirkung von Pikrylchlorid auf monoalkylierte Orthodiamine. *B.* **26**, 2372.
59. (avec *J. Messinger*). Synthese von Oxazin-Derivaten durch Kondensation von o-Amidophenol mit Oxychinonen. *B.* **26**, 2375.
60. (avec *J. Messinger*). Notiz über Meta-Dijodchinon. *B.* **26**, 2377.
61. Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren IV. *Z. anorg. Ch.* **3**, 76.
62. Zur Geschichte der komplexen anorganischen Säuren. *Z. anorg. Ch.* **3**, 377.
63. (avec *N. Pickersgill*). Einige neue Doppel-Salze der Oxalsäure. *Z. anorg. Ch.* **4**, 133.
64. Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren V. *Z. anorg. Ch.* **4**, 138.
65. Zur Geschichte der komplexen Säuren. *Z. anorg. Ch.* **4**, 465.

1894. 66. Über die Isomerie der beiden Benzoyläther und Methyläther des Chlorchinon-meta-oxims. B. 27, 217.
 67. Über Chinonimide und Aminochinone. B. 27, 3337.
 68. Zur Konstitution der Fluorindine und Rosinduline. B. 27, 3348.
 69. Über raumisomere Chinnoxime. A. 279, 27.
 70. (avec E. Böhm). Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren VI. Z. anorg. Ch. 6, 386.
 71. Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren VII. Z. anorg. Ch. 7, 406.
1895. 72. Über raumisomere Ester von Chinondioximen. B. 28, 340.
 73. Über die Einwirkung von Orthoaminophenol auf Orthodiketone. B. 28, 343.
 74. (avec B. Mascioni). Über einige Derivate der Jodnaphtalinsäure. B. 28, 345.
 75. Über einige Oxazinderivate der Naphtalinreihe. B. 28, 353.
 76. (avec M. Tikhvinsky). Nitrotoluhydrochinon. B. 28, 1542.
 77. Zur Konstitution der Fluorindine. B. 28, 1543.
 78. Über die Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf 1-Amino-2-4-dinitrobenzol und seine Analogen. B. 28, 1707.
 79. Über die Beziehungen der Induline zu den Safraninen. B. 28, 1709.
1896. 80. (avec H. Bürgin). Zur Konstitution der Fluorindine III. B. 29, 1246.
 81. (avec M. Hertz). Über den Einfluss der Substituenten auf die Oximbildung der Chinone. B. 29, 1415.
 82. (avec H. Bürgin). Synthese des Aposafranons. B. 29, 1819.
 83. (avec H. Bürgin). Über ein mit Diphenylfluorindin-dichlorhydrat isomeres Azoniumchlorid. B. 29, 1820.
 84. (avec E. Locher). Über die Azoniumverbindungen aus β -Naphtochinon-sulfosäure und Phenyl-o-phenylendiamin. B. 29, 2072.
 85. (avec H. Bürgin). Synthese von Dioxazinderivaten. B. 29, 2076.
 86. Umwandlung des Phenosafranins und des Rosindulins in die zu Grunde liegende Azoniumverbindungen. B. 29, 2316.
 87. (avec E. Bauer). Über die Einwirkung von Schwefelnatrium auf 1,4-Nitrochlorbenzol. B. 29, 2362.
 88. (avec W. Schaposchnikoff). Über die Azonium-Verbindungen aus Aposafranin, Rosindulin und dessen Isomeren. B. 29, 2967.
 89. Über die Beziehungen der Induline zu den Safraninen. A. 290, 247.
1897. 90. (avec W. Schaposchnikoff). Überführung des Phenyl-phenazoniums in Phenosafranin und des Isorosindulins von Nietzki und Otto in Naphtophenosafranin. B. 30, 1565.
 91. (avec G. Betsch). Über 1,4-Diaminochinon. B. 30, 2096.
 92. (avec M. Goldenberg). Über Azochinone. B. 30, 2125.
 93. (avec E. Gauhe). Über einige Nitro- und Amino-Derivate des Phenonaphtoxazons. B. 30, 2130.
 94. (avec W. Schaposchnikoff). Über Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophenazoniums, sowie über die Einwirkung von Alkalien und Aminen auf dieselben. B. 30, 2620.
 95. (avec W. Helwig). Über die Salze des Phenyl-iso-naphtophenazoniums und die Einwirkung von Aminbasen auf dieselben. B. 30, 2629.
 96. (avec O. Feder). Über das fünfte Isomere des Rosindulins. B. 30, 2637.
1898. 97. (avec A. Wetter). Über Aposafranine und Azonium-Verbindungen aus Toluosafranin. B. 31, 966.
 98. Über den Platzwechsel der orthochinoïden Doppel-Bindungen in den Azonium-Körpern und dessen Ursachen. B. 31, 977.
 99. (avec G. Bahatryan). Zur Kenntnis des Aminochinons. B. 31, 2399.
 100. (avec E. Gauhe). Konstitution des Nitroaminophenols, welches aus o-Nitrodiazobenzolimid mittels englischer Schwefelsäure entsteht. B. 31, 2403.

101. (avec *F. Zimmerli*). Über das 3-Acetamino- β -naphtochinon und einige seiner Derivate. B. 31, 2405.
102. (avec *M. Matis*). Über das 6-Acetamino- β -naphtochinon und einige Derivate desselben. B. 31, 2413.
103. (avec *M. Matis*). Konstitution des durch Nitrieren des β -Naphtols erhaltenen Dinitro-Derivates. B. 31, 2418.
104. (avec *W. Haberkant*). Zur Kenntnis der Naphtopikrinsäure. B. 31, 2420.
105. (avec *C. Natcheff*). Über Azonium-Verbindungen aus Benzil. B. 31, 2425.
106. (avec *E. Locher*). Über die Azonium-Verbindungen aus β -Naphtochinon-4-sulfosäure und Phenyl-o-phenylendiamin. II. B. 31, 2428.
107. (avec *A. Duret*). Über die Einwirkung von alkylierten o-Diaminen auf Tetroxychinon und Rhodizonsäure. B. 31, 2437.
108. (avec *A. Duret*). Über ein Isomeres des Diphenylfluorindins. B. 31, 2442.
109. (avec *F. Rademacher* et *O. Feder*). Über Nitro- und Amino-Rosinduline. B. 31, 3076.
110. (avec *H. Jacob*). Über Nitro- und Amino-Derivate des Phenyl-iso-naphtophenazoniums und des Methyl-naphtophenazoniums. B. 31, 3087.
111. (avec *A. Levy*). Über das sechste Isomere des Rosindulins. B. 31, 3097.
112. Zur Stereochemie der Chinonoxime. A. 303, 1.
1899. 113. (avec *M. Ravinson*). Über das siebente Isomere des Rosindulins. B. 32, 927.
114. (avec *W. Aebi*). Über die Einwirkung von Aminen auf die Salze des 9-Acetamino-phenyl-iso-naphtophenazoniums. B. 32, 932.
115. (avec *W. F. Sutherst*). Über Naphtinduline und Naphtazonium-Verbindungen. B. 32, 939.
116. (avec *M. Woulfson*). Über die Konstitution der Azonium-Verbindung aus Benzil und o-Aminodiphenylamin. B. 32, 1042.
117. (avec *M. Idzkowska*). Zur Kenntnis des Nitrochinons. B. 32, 1065.
118. Über die Konstitution der Oxazin-Farbstoffe und den vierwertigen Sauerstoff. B. 32, 2601.
119. (avec *P. Filatoff*). Über das achte und neunte Isomere des Rosindulins. B. 32, 2627.
120. (avec *Z. Kikine*). Über Nitro- und Amino-Flavinduline. B. 32, 2633.
121. (avec *E. Rüttimann*). Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren VIII. Z. anorg. Ch. 22, 285.
1900. 122. Über den Platzwechsel der orthochinoïden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern und dessen Ursachen. B. 33, 395.
123. (avec *H. Wolff*). Über 7-Acetamino- β -naphtochinon. B. 33, 1538.
124. (avec *H. Wolff*). Über das 10. und 11. Isomere des Rosindulins. B. 33, 1543.
125. Über den Zusammenhang zwischen Konstitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinon-Bildung. B. 33, 3066.
126. (avec *G. Barche*). Über Synthesen von Oxazin- und Azin-Derivaten mittels Acetamino-naphtalinsäure. B. 33, 3067.
127. (avec *O. Kramer*). Über Darstellung und Umwandlungen des Iso-Phenosafranins. B. 33, 3074.
128. (avec *G. Steiner*). Über das 12. Isomere des Rosindulins. B. 33, 3276.
129. (avec *G. Steiner*). Über die Konstitution des Isorosindulins No. 9. B. 33, 3280.
130. (avec *G. Steiner*). Konstitution der Naphtopikrinsäure vom Schmelzpunkt 145°. B. 33, 3285.
131. (avec *W. Schaposchnikoff*). Über Farbstoffe der Thioningruppe. B. 33, 3291.
132. (avec *A. Denk*). Über 5-Acetamino- β -naphtochinon und die daraus erhaltenen Iso-Rosinduline. B. 33, 3295.
133. (avec *M. Silberstein*). Über das 13. Isomere des Rosindulins. B. 33, 3300.
134. Zur Stereochemie der Chinonoxime. A. 310, 89.
135. Sur les relations entre la couleur et la constitution des isomères de la rosinduline. Arch. Gen. [4] 10, 97.

1901. 136. (avec *W. Hiby*). Über Chlor-Derivate von Azonium-Farbstoffen I. B. 34, 1085.
137. (avec *H. Müller*). Über Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen II. B. 34, 1095.
138. (avec *S. Krazler*). Über Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen III. B. 34, 1102.
139. (avec *J. Eichler*). Über Nitro- und Amino-Flavinduline. B. 34, 1210.
140. (avec *B. Guggenheim*). Zur Kenntnis der Fluorindine. B. 34, 1217.
141. (avec *E. Misslin*). Über die Konstitution des Isorosindulins No. 8 und einige Derivate des Trinitro-*a*-naphtols (1, 2, 4, 8). B. 34, 1224.
142. Über Azoxonium-Verbindungen. B. 34, 1623.
143. (avec *G. Steiner*). Über zwei neue Nitro-amino-diphenylamine. B. 34, 3089.
144. (avec *E. Ott*). Über das 14. Isomere des Rosindulins. B. 34, 3092.
145. (avec *P. Nüesch*). Über das 15. Isomere des Rosindulins. B. 34, 3099.
146. (avec *F. Wentzel*). Über die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und die Konstitution des sogenannten Triphenylmethyls. B. 34, 3815.
147. Über Azthionium-Verbindungen. B. 34, 4170.
1902. 148. (avec *A. Saager*). Über das einfachste Azoxon. B. 35, 341.
149. (avec *M. Mattisson*). Über ein Nitrat des Phenanthrenchinons. B. 35, 343.
150. Zwei Berichtigungen. B. 35, 622.
151. Über die Konstitution der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe und ihre Beziehungen zu den Azoniumkörpern. A. 322, 1.
1903. 152. (avec *A. Saager*). Über Nitroderivate des Phenoxazins und das Analogon des Lauth'schen Violets in der Oxazin-Reihe. B. 36, 475.
1904. 153. Über Fluorescenz. B. 37, 3581.
154. Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren IX. Z. anorg. Ch. 39, 98.
1905. 155. (avec *H. de Gottrau*). Über die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Naphthophenazoxon. B. 38, 2574.
156. Über Azoxonium-Verbindungen II. B. 38, 2952.
157. Über Azoxonium-Verbindungen III. B. 38, 3604.
158. Über farbige und farblose Diimine. B. 38, 3777.
159. (avec *R. Kaiser*). Über ein neues Dinitro-diphenylamin. B. 38, 3778.
160. (avec *A. Duttenhöfer*). Über die Sulfin-Basen der aromatischen Reihe. B. 38, 4197.
1906. 161. Über Oxydationsprodukte von *o*-Aminophenolen. B. 39, 134.
162. Konstitution der Thionin- und Azoxin-Farbstoffe. B. 39, 914.
163. (avec *A. Duttenhöfer*). Über das Jodmethylat des Dimethyl-pyrons. B. 39, 1299.
164. Über Methylen-Azur. B. 39, 1403.
165. (avec *H. Prager*). Oxydation der Diamino-phenole. B. 39, 3437.
166. (avec *A. Duttenhöfer*). Über die Sulfin-Basen der aromatischen Reihe II. B. 39, 3559.
1907. 167. (avec *A. Winkelmann*). Über Azoxinderivate des Phenanthrenchinons. B. 40, 613.
168. (avec *H. Prager*). Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon. B. 40, 1234.
169. Über eine neue chinoide Atomgruppierung, welche in Oniumkörpern vorkommen kann. B. 40, 1960.
170. Über Azoxonium-Verbindungen. B. 40, 2071.
171. (avec *F. Wentzel*). Bemerkungen zur Mitteilung M. Gombergs „Tautomerie in der Triphenylmethanreihe“. B. 40, 2755.

1908. 172. (avec *K. L. Stern*). Konstitution der Rosindone und Iso-rosindone. B. 41, 12.
 173. (avec *R. Schwarzenbach*). Zur Kenntnis der Prasindone. B. 41, 472.
 174. (avec *R. Brunel*). Über Azoniumverbindungen und Azine aus 7-Oxy- β -naphthochinon. B. 41, 1832.
 175. Konstitution und Farbe. B. 41, 2340.
 176. Konstitution und Farbe. II. Mitteilung: Kurze Bemerkung zu der Abhandlung von Kurt H. Meyer „Über die Halochromie der Chinone“. B. 41, 3396.
 177. (avec *O. Dengler*). Über das Chromogen des Fluoresceins und das einfachste Rosamin. I. Vorläufige Mitteilung über Carboxonium-Farbstoffe. B. 41, 3440.
 178. (avec *A. Stépanoff*). Über einige Derivate des 9-Phenyl-acridins. B. 41, 4133.
 179. Zur Entdeckungsgeschichte der Regeln der sogenannten „sterischen Hinderungen“ und zur Wahrung meiner Priorität. B. 41, 4357.
1909. 180. (avec *W. Gresly*). Über das Azoxin-Analogon des Aposafranins. B. 42, 347.
 181. (avec *E. F. Engelke*). Über Derivate des 1-Amino-7-naphthols. B. 42, 350.
 182. (avec *O. Dengler*). Über stark basische, Neutralsalze bildende, stickstofffreie Oxoniumverbindungen und die Konstitution des Fluoresceins. II. vorläufige Mitteilung über Carboxonium-Farbstoffe. B. 42, 870.
 183. (avec *W. Poplawski*). Über das Verhalten des Oxy-p-phenyldiamins und seiner unsymmetrischen Dialkyl-Derivate bei der Oxydation mit Luft in essigsaurer Lösung. B. 42, 1275.
1910. 184. Xanthen und Triphenylmethan. A. 372, 287.
1911. 185. (avec *J. Riera y Puntí*). Synthese von Naphtophenazin-Derivaten. B. 44, 2618.
 186. (avec *J. Riera y Puntí*). Über ein Isomeres des Aposafranins und das dritte Isomere des Phenosafranins. B. 44, 2622.
 187. (avec *A. Masslenikoff*). Über ein drittes Isomeres des Aposafranins. B. 44, 2628.
 188. Über die beiden Formen des Orthochinons. (Eine Entgegnung). B. 44, 2632.
 189. (avec *L. Löwy*). Über 1-Amino-phenazonium. B. 44, 3006.
 190. (avec *J. Steinberg*). Über einige Derivate des 1,3-Diaminophenazthioniums. B. 44, 3011.
 191. (avec *J. Knop*). Über Carboxonium-Verbindungen. B. 44, 3505.
1912. 192. (avec *L. Löwy*). Über das einfachste Thio-pyronin. B. 45, 290.
 193. (avec *St. Micewicz*). Über die Ursache der blauen Farbe, welche in schwefelsauren Diphenylamin-Lösungen durch Salpetrigsäure und andere Oxydationsmittel hervorgerufen wird. B. 45, 2641.
 194. (avec *M. Günther*). Über die Äther des Oxy-hydrochinon-benzeins. B. 45, 2884.
 195. (avec *A. Masslenikoff*). Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-Amino-aposafraanon. B. 45, 2891.
 196. (avec *G. A. Sava*). Über aromatische Sulfinbasen III. B. 45, 2895.
 197. (avec *A. Beyer*). Über die Methylierung des Gallocyanins, des Pyrogallins und des Azurins. B. 45, 3338.
 198. (avec *Th. E. Stiller*). Über die Benzene der Xylohydrochinone. B. 45, 3346.
 199. (avec *Zd. Matusinsky*). Über ein Analogon des Aposafranons in der Acridin-Reihe. Über Acridin-Derivate II. B. 45, 3498.
 200. Über die Äther und Ester der Phtaleine und Benzene des Orcins. B. 45, 3505.
1913. 201. (avec *E. Havas*). Zur Kenntnis des Phenazins. B. 46, 341.
 202. Berichtigung. B. 46, 1220.
 203. (avec *E. Havas et E. Grandmougin*). Über Farbbasen der Chinonimid-Farbstoffe. B. 46, 2131.

204. (avec *E. Havas* et *E. Grandmougin*). Zur Kenntnis der Farbsalze der Azin-Farbstoffe II. B. **46**, 2802.
205. (avec *O. Nossenko*). Über Nitro-Derivate des Thiodiphenylamins. B. **46**, 2809.
206. (avec *E. Havas*). Kurze Bemerkung zu unserer Mitteilung über Phenazin. B. **46**, 2820.
207. (avec *M. Cordone*). Über das 16. und 17. Isomere des Rosindulins. B. **46**, 2974.
208. (avec *M. Cordone*). Über Anilino-chinone und Azin-Derivate derselben. B. **46**, 3009.
209. (avec *F. Ringer*). Über die Konstitution des Dinitro-thiodiphenylamins von Möhlau, Beyschlag und Köhres. B. **46**, 3014.
210. (avec *R. Berg*). Über die Äther und Ester des Oxy-hydrochinonphtaleins. B. **46**, 3020.
211. Zur Beurteilung der Mitteilungen H. v. Liebig's über Resorcin-benzein und Fluorescein. B. **46**, 3028.
212. Konstitution und Farbe III. B. **46**, 3036.
213. (avec *A. Oulevay* et *F. Regis*). Über Derivate des Benzo-2,3-carbazols und des Benzo-3,4-carbazols. B. **46**, 3712.
1914. 214. (avec *A. Bohn*). Über krystallisierte Oxonium-carbonate. B. **47**, 82.
215. Zur Abwehr. B. **47**, 84.
216. (avec *A. Danecki*). Über die Jodide des Methyl-phenazoniums. I. Vorläufige Mitteilung über Chromoisomerie von Onium-Verbindungen. B. **47**, 279.
217. (avec *E. Havas* et *E. Grandmougin*). Konstitution und Farbe der Azin-, Azoxin- und Thiazin-Farbstoffe. III. Mitteilung über Chinonimid-Farbstoffe. B. **47**, 1881.
218. Einige Bemerkungen über Darstellung und Eigenschaften der in den Tabellen der III. Mitteilung von Kehrman, Havas und Grandmougin angeführten Verbindungen. B. **47**, 2156.
219. (avec *E. Loth*). Über Resorcin-benzein (3-Oxy-9-phenyl-fluoron). B. **47**, 2271.
220. (avec *F. Wentzel*). Zur Geschichte der „Chinocarbonium-Theorie“. B. **47**, 2274.
221. (avec *J. Speitel* et *E. Grandmougin*). Über die Spektra der einfachsten Thiazin-Farbstoffe. Über Chinonimid-Farbstoffe IV. B. **47**, 2976.
222. (avec *A. Bohn*). Über Oxonium-Basen, welche den Charakter von Alkalien besitzen. B. **47**, 3052.
223. (avec *D. Kissine*). Eine Synthese in der Gruppe der Azoxin-Farbstoffe. B. **47**, 3096.
224. (avec *D. Kissine*). Synthese des 2-Amino-3-oxy-phenazins. B. **47**, 3100.
225. (avec *A. A. Neil*). Synthese in der Gruppe der Azoxine. B. **47**, 3102.
226. (avec *R. Speitel* et *E. Grandmougin*). Konstitution und Farbe der sich vom Phenyl-naphtophenazonium ableitenden Monamine. Über Chinonimid-Farbstoffe V. B. **47**, 3205.
227. (avec *R. Speitel* et *E. Grandmougin*). Farbe und Konstitution der sich vom Phenyl-iso-naphtophenazonium ableitenden Monamine. (Über Chinonimid-Farbstoffe VI). B. **47**, 3363.
1915. 228. (avec *L. Diserens*). Zur Kenntnis der Phenazthionium-Salze. B. **48**, 318.
229. Nachträge zu zwei früheren Veröffentlichungen. B. **48**, 1931.
230. Konstitution und Farbe IV. Über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze. B. **48**, 1933.
231. Zur Stereochemie der Chinon-oxime VII. B. **48**, 2021.
1916. 232. Über Farbstoffe der Methylenblau-Gruppe I. Darstellung von Methylenblau als Vorlesungsversuch. B. **49**, 53.
233. Über Farbstoffe der Methylenblau-Gruppe II. Phenyl-Derivate des Methylenblau und des Thionins. B. **49**, 1013.

234. Zur Abwehr gegen Hrn. Hantzsch. B. 49, 1207.
 235. Zur Stereochemie der Chinon-oxime VIII. B. 49, 1211.
 236. (avec *A. Danecki*). Über die „Chromoisomerie“ der Salze des 9-Phenyl-acridins. II. Vorläufige Mitteilung über Chromoisomerie von Onium-Verbindungen. B. 49, 1338.
 237. Über Farbstoffe der Methylenblau-Gruppe III. Über gemässigte Einwirkung fetter Amine auf Phenazthioniumsalze. B. 49, 2331.
1917. 238. (avec *K. Stahrjoss*). Über die sogenannte Chromoisomerie der Salze des Methyl-phenyl-acridiniums. B. 50, 24.
 239. (avec *G. Falconnier*). Über Tetramethyldiamino-phenazin. B. 50, 421.
 240. Einige Notizen, die Azin-Farbstoffe betreffend. B. 50, 554.
 241. (avec *S. Hempel*). Konstitution und Farbe V. B. 50, 856.
 242. (avec *A. Herzbaum*). Über Monosulfosäuren von Chinonimid-Farbstoffen. B. 50, 873.
 243. (avec *A. Boubis*). Zur Kenntnis des Phenazoxoniums und seiner einfachsten Derivate. B. 50, 1662.
 244. (avec *M. Sandoz*). Über die Spektren der einfachsten Azoxin-Farbstoffe. (Über Chinonimid-Farbstoffe VII.) B. 50, 1667.
 245. (avec *M. Sandoz*). Über Chinonimid-Farbstoffe VIII. Neue ergänzende Beobachtungen über die Absorptions-Spektren der einfachsten Azthionium-Verbindungen. B. 50, 1673.
 246. (avec *M. Sandoz*). Absorptions-Spektren der einsäurigen Salze von Phenyl-Derivaten des 3,6-Diamino-phenazoxoniums. Über Chinonimid-Farbstoffe IX. B. 50, 1682.
 247. Über die Natur der ringförmigen Chinonimidfarbstoffe. A. 414, 131.
1918. 248. (avec *M. Sandoz*). Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption. Helv. 1, 270.
 249. (avec *M. Ramm*). Über das einfachste Rhodulin. B. 51, 385.
 250. (avec *M. Sandoz*). Über Phen-cyazonium-Verbindungen. B. 51, 388.
 251. Konstitution und Farbe VI. Triphenylmethan-Farbstoffe. B. 51, 468.
 252. (avec *S. Lievermann* et *P. Frumkine*). Über die Eigenschaften der von S. Smiles durch Kondensation von Dinitro-thiodiphenylaminsulfoxyd mit aromatischen Phenolen, Phenol-äthern und Aminen erhaltenen Sulfonium-Verbindungen. B. 51, 474.
 253. (avec *M. Sandoz*). Über die Absorptionsspektren der einfachsten Triphenylmethan-Farbstoffe. (Über Chinonimid-Farbstoffe X.) B. 51, 915.
 254. (avec *M. Sandoz*). Über Absorptionsspektren einiger Aminoderivate des Naphto-phenazoxoniums. (Über Chinonimid-Farbstoffe XI.) B. 51, 923.
1919. 255. (avec *H. Goldstein* et *P. Tschudi*). Über Nitro-Derivate des C-Diphenyl-dihydroacridins. Helv. 2, 315.
 256. (avec *H. Goldstein* et *P. Tschudi*). Über Carbazin-Farbstoffe, eine neue Klasse von Chinonimid-Derivaten. Helv. 2, 379.
 257. (avec *P. Zybs*). Über Aminoderivate des N-Methyl-phenazthioniums. B. 52, 130.
 258. Zur Geschichte der Entdeckung der Oxonium-Salze aus Phenoläthern. B. 52, 2119.
1920. 259. (avec *M. Sandoz*). Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption II. Helv. 3, 104.
 260. (avec *M. Sandoz*). Absorptions-Spektren einiger Cyan-acridin- und Cyanpyronin-Farbstoffe. (Über Chinonimid-Farbstoffe XII.) B. 53, 63.
 261. (avec *M. Ramm*). 3-Nitro-phenazoxin. B. 53, 2265.

1921. 262. (avec *H. Goldstein*). Spectres d'absorption de quelques dérivés nitrés de la carbazine, phénazoxine et thiodiphénylamine. *Helv.* 4, 26.
 263. (avec *M. Sandoz*). Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption III. *Helv.* 4, 31.
 264. (avec *I. Effront*). Über Nitro-derivate des Phenazoniums. *Helv.* 4, 517.
 265. Konstitution und Farbe VII. Theorie der chinoiden organischen Onium-Salze. *Helv.* 4, 527.
 266. (avec *M. Ramm* et *Ch. Schmajewski*). Neue Synthese von Carbazin-Farbstoffen. *Helv.* 4, 538.
 267. (avec *M. Sandoz* et *R. Monnier*). Sur les dérivés nitrés de l'hydroquinone. *Helv.* 4, 941.
 268. (avec *St. Micewicz*). Zur Naturgeschichte des blauen Oxydationsproduktes aus Diphenylamin. *Helv.* 4, 949.
 269. (avec *I. Effront*). Über die salzartigen Additionsprodukte der doppelten Kohlenstoffbindung mit Säuren. *B.* 54, 417.
 270. (avec *T. Christopoulos*). Über Azthioniumsalze der Naphtalin-Reihe. *B.* 54, 649.
 271. Bemerkungen zu einigen früheren Veröffentlichungen. *B.* 54, 657.
 272. (avec *H. Decker* et *B. Solonina*). Über die Oxoniumsalze aus Phenol-äthern und Phenolen I. Zur Kenntnis der Nitroso-phenol-Farbstoffe. *B.* 54, 2427.
 273. (avec *H. Decker* et *Ch. Schmajewski*). Über die Oxoniumsalze aus Phenol-äthern und Phenolen II. Über die Zersetzung der Oxoniumsalze aus Thymol-äthyläther und aus Anisol durch Wasser oder alkalisch reagierende Stoffe. *B.* 54, 2435.
1922. 274. Nochmals zur Frage nach der Konstitution der chinoiden organischen Onium-Salze. *Helv.* 5, 69.
 275. (avec *G. Roy* et *M. Ramm*). Sur les produits dits de suroxydation des leuco-dérivés des colorants de triphénylméthane. *Helv.* 5, 153.
 276. Konstitution und Farbe VIII. *Helv.* 5, 158.
 277. (avec *M. Sandoz*). Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption IV. *Helv.* 5, 895.
 278. (avec *R. Mellet*). Quelques nouvelles séries de phosphotungstates. *Helv.* 5, 942.
 279. (avec *G. Roy*). Über das blaue Oxydationsprodukt des Diphenylamins. *B.* 55, 156.
 280. Zur Theorie der Carbonium-Verbindungen. *B.* 55, 507.
 281. (avec *R. van der Laar*). Über die Onium-salze der Azokörper. *B.* 55, 511.
 282. (avec *J. H. Dardel*). Über die Sulfonium-Basen, welche sich vom Thiodiphénylamin und analogen Verbindungen ableiten. *B.* 55, 2346.
1923. 283. (avec *P. Leuzinger*). Über Fluorindinium-salze. *Helv.* 6, 239.
 284. (avec *R. Mellet*). Phosphotungstates à 3 TuO_3 . *Helv.* 6, 443.
 285. (avec *G. Jegquier*). Constitution de l'éther monométhyle de la dinitrohydroquinone de Weselsky et Benedict. *Helv.* 6, 949.
 286. (avec *W. Klopfenstein*). Quelques remarques sur l'action de l'acide nitrique sur le dérivé diacétylé de l'hydroquinone. *Helv.* 6, 952.
 287. (avec *C. Buffat*). Note sur quelques matières colorantes dérivées du dibiphénylène-éthène. *Helv.* 6, 955.
 288. (avec *M. Sandoz*). Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption V. *Helv.* 6, 982.
 289. (avec *R. Monnier* et *M. Ramm*). Über einige Anthracen-Derivate. *B.* 56, 169.

290. (avec *A. Gressly*, *W. Chiffère* et *M. Ramm*). Über Azthionium-Salze der Naphtalin-Reihe II. B. 56, 649.
291. (avec *A. van Baerle*). Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe I. Synthesen unter Verwendung von Chlor-1-dinitro-2,4-naphthalin. B. 56, 2385.
292. (avec *C. Buffat*). Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe II. Über räumliche Beeinflussung bei der Kondensation der Oxy-chinone mit o-Diaminen. B. 56, 2390.
293. (avec *W. Klopfenstein*). Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe III. Synthesen der Induline 3 B und 6 B. B. 56, 2394.
294. (avec *B. Cordone*). Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe IV. Über die Farbe der einfachen Chinon-imine. B. 56, 2398.
1924. 295. Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinone-iminés. Helv. 7, 471.
296. Couleur et constitution IX. Helv. 7, 964.
297. (avec *F. Cherpillod*). Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe V. Über Synthesen ausgehend von Oxybenzochinon. Helv. 7, 973.
298. (avec *E. Falke*). Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe VI. Über einige sich vom Stilbazonium ableitende Farbstoffe der Apösafraninreihe. Helv. 7, 981.
299. (avec *P. Prunier*). Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe VII. Über 1-Amino-phenazin. Helv. 7, 984.
300. (avec *E. Falke*). Über einige Oxonium-perbromide. Helv. 7, 992.
301. Konstitution und Farbe X. Zur Frage nach der Konstitution der farbigen Derivate des Triphenylmethans. Helv. 7, 1057.
302. (avec *S. Hempel*). Bemerkung zu unserer Mitteilung über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze. B. 57, 751.
1925. 303. (avec *J. A. Schedler*). Über Fluorindine und Fluorindinium-salze. Helv. 8, 3.
304. (avec *J. A. Schedler*). Über Derivate des Triphenazin-oxazins und des Triphen-dioxazins. Helv. 8, 9.
305. (avec *G. Wild*). Über die Kondensation von Methyl-phenoxazin-o-chinon mit o-Aminophenol und alkylierten o-Diaminen. Helv. 8, 13.
306. (avec *C. Bener*). Synthesen der dem Fluoflavin entsprechenden Sauerstoff-isologen. Helv. 8, 16.
307. (avec *C. Bener*). Über Phenyl- und Halogen-derivate des Fluoflavins. Helv. 8, 20.
308. (avec *J. Tschui*). Über Carbazone. IV. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans. Helv. 8, 23.
309. (avec *J. Tschui*). Über Methyl-diphenyl-carbazin und einige Nitro-derivate desselben. V. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans. Helv. 8, 27.
310. Konstitution und Farbe XI. Über gesetzmässige Veränderungen der Farbe, welche organische Substanzen saurer Natur bei der Salzbildung mit Basen erleiden. Helv. 8, 31.
311. (avec *E. Hoehn*). Über 4-Acetamino-o-chinon und einige Derivate desselben. Helv. 8, 218.
312. (avec *M. Sandoz*). Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption VI. Helv. 8, 250.
313. (avec *L. Listwa*). Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimidfarbstoffe VIII. Über das 18te Isomere des Rosindulins. Helv. 8, 655.
314. (avec *L. Stanoyévitch*). Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinone-imines IX. Synthèse totale de l'induline 6 B. Helv. 8, 661.

315. (avec *L. Stanoyévitch*). Sur le monophényl-tétraminobenzène et quelques-uns de ses dérivés. *Helv.* **8**, 663.
316. (avec *I. Safar*). Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinone-imines X. Sur quelques aminoazines, dérivées de la naphthaline. *Helv.* **8**, 668.
317. (avec *E. Haenny*). Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinone-imines XI. Quelques dérivés de la phénazine. *Helv.* **8**, 676.
1926. 318. (avec *F. Brunner*). Über Carbazone. VI. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans. *Helv.* **9**, 216.
319. (avec *F. Brunner*). Versuch zur Synthese von Carbazinderivaten des Naphthalins. VII. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans. *Helv.* **9**, 221.
320. (avec *H. Goldstein* et *F. Brunner*). Einige Beobachtungen über Beziehungen des Fluoreszenzlichtes und der Lösungsfarben der Amino-carbazone in verschiedenen farblosen Lösungsmitteln zu anderen optischen Eigenschaften dieser Lösungsmittel. VIII. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans. *Helv.* **9**, 222.
321. (avec *P. Tschudi* et *J. Tschui*). Über einige neue Derivate des Diphenyl-carbazins. IX. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans. *Helv.* **9**, 227.
322. (avec *N. Poehl*). Sur quelques dérivés de l'ortho-benzoquinone. *Helv.* **9**, 485.
323. (avec *M. Rieder*). Sur quelques sels « oxonium » dérivés du benzopyrane. *Helv.* **9**, 491.
324. (avec *E. Baumgartner*). Über Acetylierung von Derivaten des Diphenylamins mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid. *Helv.* **9**, 673.
325. (avec *M. Sterchi*). Über Oxime von Amino- und Oxy-chinonen der Benzolreihe. *Helv.* **9**, 859.
326. (avec *E. Grillet* et *P. Borgeaud*). Nouvelles synthèses de matières colorantes azoxiniques. *Helv.* **9**, 866.
327. (avec *P. Borgeaud*). Spectres d'absorption dans le visible de quelques matières colorantes oxaziniques. *Helv.* **9**, 881.
1927. 328. (avec *H. Goldstein* et *A. von Salis*). Konstitution und Farbe XIII. Zur Frage nach der Konstitution der Triphenylmethan-farbstoffe. *Helv.* **10**, 33.
329. (avec *B. Perrot*). Sur quelques nouvelles matières colorantes aziniques dérivées de la naphthaline. *Helv.* **10**, 53.
330. (avec *C. Mermod*). Synthèse de la phénazine et de quelques-uns de ses dérivés. *Helv.* **10**, 62.
331. (avec *R. Logoz*). Sur quelques fluorindines dérivées de la naphthaline. *Helv.* **10**, 339.
332. (avec *M. Rohr*). Über einige Derivate des Diphenyl-carbazins. X. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenyl-methans. *Helv.* **10**, 596.
333. Konstitution und Farbe XIV. *Helv.* **10**, 670.
334. Kurze Bemerkung zur Abhandlung von R. Wizinger: Über Tetraphenyl-äthan-Farbstoffe. *B.* **60**, 1913.
1928. 335. (avec *C. Collaud*). Sur quelques dérivés de la fluorindine et de la triphène-dioxazine. *Helv.* **11**, 1028.
336. (avec *F. Zweifel*). Untersuchungen über Carbazol-derivate I. *Helv.* **11**, 1213.

Gesammelte Abhandlungen.

Verlag von Georg Thieme, Leipzig.

- Band I (1922). 1. Untersuchungen über komplexe anorganische Säuren.
2. Untersuchungen über sterische Hinderung.

- Band II (1923). 1. Untersuchungen über Hydrochinone und Chinone.
2. Untersuchungen über Azine und Azoniumverbindungen.
- Band III (1925) 1. Untersuchungen über Oxoniumverbindungen.
2. Untersuchungen über Thionium- und Sulfoniumverbindungen.
3. Untersuchungen über Akridin- und Karbazin-farbstoffe.
- Band IV (1926). (avec *Maurice Sandoz*). Untersuchungen über Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe von Kohlenstoffverbindungen.
- Band V (1928). 1. Untersuchungen über komplexe Säuren.
2. Basische Eigenschaften des Kohlenstoffs.
3. Oxoniumverbindungen.
4. Neuere Untersuchungen über Chinonimidfarbstoffe.
5. Verschiedenes.

Divers.

Oxonium-Verbindungen. Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Auflage, 3, 317 (1923); 3. Auflage, 3, 458 (1929). Verlag Thieme, Leipzig.

Brevets.

1. (avec *Messinger*). Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Basen aus Benztraubensäure und alkylierten o-Diaminen. D. R. P. 64 923 (1891; 1892). Frdl. 3, 989.
2. *Chemische Fabrik Bettenhausen*. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Fluorindins. D. R. P. 78 601 (1893; 1894). Frdl. 4, 452.
3. (avec *W. Schaposchnikoff*). Verfahren zur Darstellung methylenblauartiger Farbstoffe. D. R. P. 96 859 (1897; 1898). Frdl. 5, 348.
4. (avec *A. Walty*). Verfahren zur Darstellung basischer rosindulinartiger Farbstoffe. D. R. P. 97 639 (1897; 1898). Frdl. 5, 364.
5. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des Phenylnaphtophenazoniums und seiner Homologen unter Benutzung der β -Naphtochinon-6-sulfosäure. D. R. P. 99 609 (1897; 1898). Frdl. 5, 366.
6. Verfahren zur Darstellung gechlorter Rosinduline. D. R. P. 116 631 (1899; 1900). Frdl. 5, 937.
7. *Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation*. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Thiazins. D. R. P. 126 410 (1900; 1901). Frdl. 6, 503.
8. *Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation*. Verfahren zur Darstellung von Salzen des Phenazthioniums. D. R. P. 126 602 (1900; 1901). Frdl. 6, 501.
9. (avec *F. Ullmann*). Verfahren zur Darstellung von Azoniumverbindungen mittels Dimethylsulfat. Patentanmeldung U. 1471 (1899). Frdl. 6, 510.
10. *Leopold Cassella & Co*. Verfahren zur Darstellung von Alkylderivaten der Fluorindine und Isofluorindine. D. R. P. 142 565 (1902; 1903). Frdl. 7, 345.
11. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe. D. R. P. 183 117 (1905; 1907). Frdl. 8, 523.

Travaux entomologiques.

Neue Entdeckungsreisen ins Land der Lycaeniden.

- I. Schweizer Entomologischer Anzeiger, 4, No. 12 (1925).
- II, III, IV. Schweizer Entomologischer Anzeiger, 5, No. 12 (1926).
- V, VI, VII. Mitteilungen der Schweizerischen entomologischen Gesellschaft 14, 41—44 (1928).

Untersuchungen über N,N'-substituierte Pyrimidin- und Purinderivate.

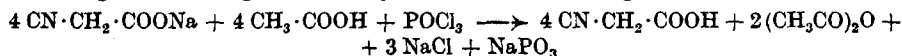
II. Mitteilung¹⁾: Methylierte 3-Phenylxanthine

von B. Hepner und S. Frenkenberg²⁾.

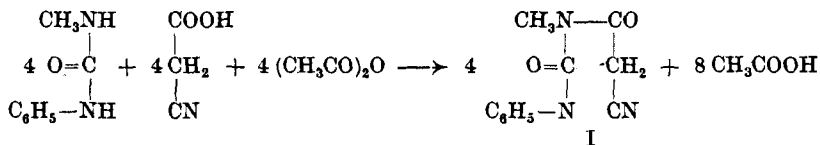
(10. XII. 31.)

Von den phenylierten 4-Amino-dioxy-pyrimidinen sind ausschliesslich die von einem von uns³⁾ untersuchten 3-Phenylderivate des Aminodioxy-pyrimidins bekannt. Dagegen wurden bis jetzt keine N-N'-Methylphenylderivate des 4-Amino-dioxy-pyrimidins und des Xanthins beschrieben. Zur Darstellung dieser, in pharmakologischer und therapeutischer Hinsicht interessanten Verbindungen führt die *Traube'sche* Synthese⁴⁾. Bei der Durchführung dieser Synthese, insbesondere im grösseren Masstabe, hielten wir die Einführung einiger wesentlicher Modifikationen für angebracht. Für die Kondensation des Harnstoffs bedienen wir uns statt der Cyanessigsäure des leichter technisch zugänglichen cyanessigsäuren Natriums, das mehrere Vorteile gegenüber der freien Säure aufweist. Als Kondensationsmittel wurde ein Gemisch von Essigsäure-anhydrid mit Phosphoroxchlorid in Eisessiglösung verwandt.

Den Verlauf der Reaktion stellen wir uns, wie folgt, vor: Durch die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf cyanessigsäures Natrium in Eisessiglösung wird die Cyanessigsäure unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure-anhydrid in Freiheit gesetzt:



Durch einen weiteren Zusatz des für die Kondensation benötigten Essigsäure-anhydrids (weitere 2 Mol) kann man die Kondensation im Sinne der von *Baum*⁵⁾ gefundenen Reaktion gestalten:



Der Ringschluss des Cyan-acetyl-harnstoffs (I) zu der 4-Iminobarbitursäure (II) sowie die Überführung in die Isonitrosoverbindung wurde nach der klassischen *Traube'schen* Vorschrift durchgeführt.

¹⁾ I. Mitteil. B. 65, 123 (1932).

²⁾ Vorgetragen in der Winterversammlung der Schweiz. chem. Ges. in Zürich, am 27. II. 32; veröffentlicht auf Beschluss des Redaktionskomitees.

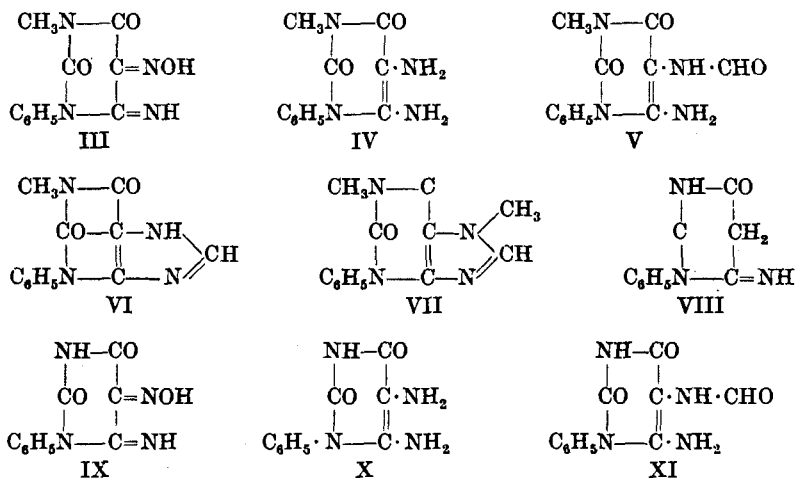
³⁾ B. Hepner, Diss. Zürich 1921. *J. Lifschitz*, B. 55, 1626 (1922).

⁴⁾ B. 33, 1373, 3035 (1900).

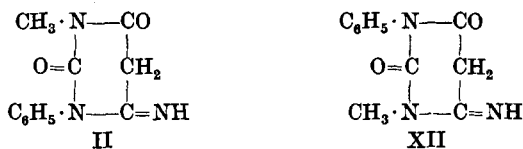
⁵⁾ *Baum*, B. 41, 530 (1908).

Die Reduktion der Isonitrosoverbindung zu dem entsprechenden Diamin (IX → X; III → IV) führten wir in Abweichung von der bekannten Arbeitsweise statt mit Ammoniumsulfid oder Schwefelwasserstoff mittels Hyposulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) durch.

Besonders vorteilhaft verläuft die Reduktion und Formylierung in einem Reaktionsgange bei der Anwendung von Zinkstaub auf eine Ameisensäurelösung der Isonitrosoverbindung (Übergang von III → V; IX → XI). Die letzte Reaktion bedeutet eine besondere Vereinfachung der Traube'schen Synthese; wir werden auf sie noch in anderem Zusammenhang zurückkommen.



Da bei der Kondensation von N,N'-Phenyl-methyl-harnstoff die Entstehung von zwei stellungsisomeren Imino-barbitursäuren (II und XII) möglich ist, musste eine Konstitutionsbestimmung



durchgeführt werden. Sie geschah auf zweifachem Wege, indem die 3-Phenyl-imino-barbitursäure (VIII) und die 3-Phenyl-5-formyl-amino-4-imino-barbitursäure (XI) durch Methylieren mittels Dimethylsulfat in die entsprechenden 1,3-Methyl-phenyl-Substitutionsprodukte (II und V) übergeführt wurden. Die beiden Verbindungen, die durch scharfen Schmelzpunkt ausgezeichnet sind, haben sich mit denjenigen, die auf dem Wege des Aufbaues über Phenyl-methyl-harnstoff hergestellt wurden, als identisch erwiesen. Die 3-Phenyl-imino-barbitursäure und -violursäure wurden bereits von

einem von uns¹⁾ beschrieben. Letztere Verbindung konnte über das entsprechende Diamin (X) oder direkt durch Reduktion mit Zinkstaub bei Gegenwart von Ameisensäure in die 5-Formyl-amino-3-phenyl-4-imino-barbitursäure (XI) übergeführt werden.

Die 5-Formyl-amino-derivate der N,N'-disubstituierten Dioxypyrimidine wandeln sich leicht unter Abspaltung von Wasser in die entsprechenden Xanthine (V → VI) um. Auf diese Weise wurde 1,3-Methyl-phenyl-xanthin (VI) hergestellt, das durch Methylieren in 1,7-Dimethyl-3-phenyl-xanthin übergeführt wird.

Experimenteller Teil.

Cyan-acetyl-1,3-methyl-phenyl-harnstoff (I).

Durch Kondensation mit Cyanessigsäure. 1 Mol Cyanessigsäure (8,5 g) und 1 Mol s. Methyl-phenylharnstoff (15 g), beide gut getrocknet, werden mit 1,2 Mol (12 g) Essigsäure-anhydrid vermischt und auf dem Wasserbad langsam auf 60° erwärmt; das Reaktionsprodukt verflüssigt sich zuerst und erstarrt nach 15—20 Minuten unter ziemlich starker Wärmeentwicklung. Es wird noch 2—3 Stunden auf 60° gehalten, und dann nach dem Abkühlen mit dem 2—3fachen Volumen Wasser angerührt. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit etwas Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 90% der Theorie.

Die aus heissem Alkohol auskrystallisierten Nadeln zeigen einen Smp. 172°. Die Verbindung ist in kochendem Wasser und Alkohol reichlich löslich, in Äther fast unlöslich. Analyse der aus heissem Alkohol umkrystallisierten Verbindung:

4,662 mg Subst. gaben	10,385 mg CO ₂	und	2,14 mg H ₂ O
2,623 mg Subst. gaben	0,431 cm ³ N ₂	(19°, 757 mm)	
C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N ₃	Ber. C 60,88	H 5,07	N 19,35%
	Gef. „ 60,80	„ 5,10	„ 18,75%

Durch Kondensation mit cyanessigsäurem Natrium. 11 g cyanessigsäures Natrium, scharf getrocknet, werden mit 12 g Eisessig und 5 g Essigsäure-anhydrid versetzt. Zu dieser Mischung werden tropfenweise unter Kühlung 3,8 g Phosphoroxychlorid zugegeben, dann unter inniger Durchmischung 15 g Phenyl-methyl-harnstoff. Nach Zugabe von weiteren 11 g Essigsäure-anhydrid erwärmt man auf dem Wasserbade auf 60—75°. Das Gemisch verflüssigt sich, um später zu erstarren. Die Aufarbeitung geschieht wie im vorigen Beispiele.

1-Methyl-3-phenyl-4-amino-2,6-dioxy-pyrimidin (*1-Methyl-3-phenyl-imino-barbitursäure*) (II).

Die Umwandlung des Cyan-acetyl-harnstoffs in die entsprechende Imino-barbitursäure wurde mittels 30-proz. Natriumhydroxydlösung

¹⁾ J. Hepner, Diss. Zürich 1921; J. Lifschitz, B. 55, 1626 (1922).

durchgeführt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst stark und wird auf einen Augenblick verflüssigt, um dann sofort zu einer harten Masse zu erstarren. Man saugt den Überschuss von Natronlauge ab. Der Rückstand wird in heisser 80-proz. Essigsäure gelöst, worauf man in der Kälte auskrystallisieren lässt. Die abgesaugten Kry-
stalle werden noch einmal aus einer grossen Menge heissen Wassers umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle zeigen einen Smp. von etwa 276°. Ausbeute 75% der Theorie. Die Verbindung ist in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig gut löslich. Durch Natriumnitrit und Essigsäure wird sie rot gefärbt (Isonitrosoreaktion). Beim Kochen mit 20-proz. Salzsäure und Schwefelsäure wird die Imino-
gruppe abgespalten und die 1-Methyl-3-phenyl-barbitursäure gebildet.

5,870 mg Subst. gaben 0,931 cm³ N₂ (18°, 749 mm)
5,770 mg Subst. gaben 0,921 cm³ N₂ (19°, 749 mm)
C₁₁H₁₁O₂N₃ Ber. N 18,43 Gef. N 18,62; 18,40%

1-Methyl-3-phenyl-4-amino-5-isonitroso-2,6-dioxy-pyrimidin (III).

Eine heisse wässrige Lösung der 1-Methyl-3-phenyl-4-imino-barbitursäure wird mit 10-proz. Natriumnitritlösung versetzt. Auf je 1 g der Iminobarbitursäure verwendet man 3,5 cm³ der Natriumnitritlösung. Man säuert mit verdünnter Essigsäure an und erhält die 1-Methyl-3-phenyl-4-imino-violursäure in prächtig roten Kry-
stallen. Ausbeute 70% der Theorie.

4,974 mg Subst. gaben 9,815 mg CO₂ und 1,88 mg H₂O
2,636 mg Subst. gaben 0,514 cm³ N₂ (24,5°, 759 mm)
C₁₁H₁₀O₃N₄ Ber. C 53,66 H 4,08 N 22,76%
Gef. „ 53,80 „ 4,20 „ 21,91%

1-Methyl-3-phenyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-pyrimidin (IV).

Man versetzt 10 g der 1-Methyl-3-phenyl-4-imino-violursäure mit starkem Ammoniak im Überschuss. Dann fügt man tropfenweise eine konzentrierte Natriumhydrosulfidlösung bis zur vollständigen Entfärbung zu. Der sich ausscheidende Niederschlag wird nach Abfiltrieren von der Lösung mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Weisse glänzende Schuppen, die bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 60% der Theorie. In heissem Wasser und Alkohol löslich; in Säuren ist die Verbindung unter Bildung der entsprechenden Salze löslich.

4,881 mg Subst. gaben 10,265 mg CO₂ und 2,27 mg H₂O
2,569 mg Subst. gaben 0,545 cm³ N₂ (22°, 741 mm)
C₁₁H₁₂O₂N₄ Ber. C 56,90 H 5,17 N 24,14%
Gef. „ 57,30 „ 5,17 „ 23,43%

1-Methyl-3-phenyl-4-amino-5-formylamido-2,6-dioxy-pyrimidin (V).

Durch Formylierung der entsprechenden Diaminverbindung (IV \rightarrow V). 10 g des reinen Diamins werden mit 20 g Ameisensäure ($d = 1,22$) versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wird die Ameisensäure abdestilliert und der sirupartige Rückstand mit Wasser versetzt. Nach einigen Minuten krystallisiert die farblose Formylverbindung aus. Sie wird abgesaugt, mit etwas Wasser und Alkohol gewaschen und aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 60% der Theorie. Die Substanz ist in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Sie schmilzt bei 252° unter Wasserdampfentwicklung, wobei eine Xanthinverbindung entsteht.

3,105 mg Subst. gaben $0,577 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (19° , 755 mm)

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$ Ber. N 21,53 Gef. N 21,21%

Aus Imino-violursäure (III \rightarrow V). Man versetzt 30 g 1-Methyl-3-phenyl-4-imino-violursäure in einem Dreiliterkolben mit 300 g Ameisensäure und fügt allmählich 25 g Zinkstaub zu. Man erwärmt gelinde unter einem geräumigen Rückflusskühler. Sobald ein Sieden bemerkbar wird, stellt man die Flamme ab. Die Reaktion geht stürmisch weiter und ist mit vollständiger Entfärbung beendet. Man saugt die Lösung auf der Nutsche ab und wäscht mit Ameisensäure dreimal aus. Aus den vereinigten Filtraten wird die Ameisensäure auf dem Wasserbad, am besten unter vermindertem Druck, abdestilliert. Der sirupartige Rückstand wird wie in vorigem Beispiel aufgearbeitet. Ausbeute 70% der Theorie.

1-Methyl-3-phenyl-xanthin (VI).

Die Formyl-amidoverbindung wird in einer flachen Schale auf dem Ölbad oder in einem Trockenschrank auf 260° erhitzt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das bräunliche Backprodukt wird in verdünnter Natronlauge gelöst, 2 Stunden stehen gelassen und dann von den mechanischen Verunreinigungen klar abfiltriert. Das 1-Methyl-3-phenyl-xanthin wird durch verdünnte Essigsäure ausgeschieden. Man krystallisiert aus 90-proz. Ameisensäure um, indem man Tierkohle als Entfärbungsmittel verwendet. Die so erhaltene Verbindung ist in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, Äthylacetat etwas löslich, in heissem Eisessig und Ameisensäure sehr gut löslich. Ausbeute 60% der Theorie. Schmelzpunkt sehr hoch, bei 310° noch nicht geschmolzen.

2,848 mg Subst. gaben $0,573 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (20° , 752 mm)

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ Ber. N 23,14 Gef. N 22,77%

1,7-Dimethyl-3-phenyl-xanthin (VII).

24 g 1-Methyl-3-phenyl-xanthin werden in 40 g 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 12,6 g Dimethylsulfat unter Schütteln versetzt. Nach 5-stündigem Stehen wird die ausgeschiedene Verbindung durch

Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mit sehr verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen Krystalle sind in Wasser und Alkalien sehr schwer, in heissem Alkohol und in Eisessig leicht löslich. Smp. 305—310°.

	4,230 mg Subst. gaben 9,47 mg CO ₂ und 1,94 mg H ₂ O
	4,440 mg Subst. gaben 9,88 mg CO ₂ und 2,01 mg H ₂ O
	5,460 mg Subst. gaben 1,014 cm ³ N ₂ (19°, 762 mm)
	5,470 mg Subst. gaben 1,009 cm ³ N ₂ (14°, 742 mm)
C ₁₃ H ₁₂ O ₂ N ₄	Ber. C 60,94 N 4,69 N 21,87%
	Gef. „ 61,05; 60,70 „ 5,13; 5,06 „ 21,76; 21,42%

Konstitutionsbestimmung.

3-Phenyl-4,5-diamino-2,6-dioxy-pyrimidin (X).

Man versetzt 10 g der 3-Phenyl-4-imino-violursäure (IX) mit einem kleinen Überschuss an starkem Ammoniak. Dann fügt man tropfenweise eine konzentrierte Natriumhydrosulfidlösung bis zur vollständigen Entfärbung zu. Der ausgeschiedene Niederschlag wird nach Abfiltrieren mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Zur Reinigung wird die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure tropfenweise versetzt. Die sich zunächst bildende Lösung erstarrt schliesslich zum schwefel- oder salzsauren Salz der Diaminbase. Diese Salze werden aus Alkohol mehrmals bis zur vollständigen Farblosigkeit umkrystallisiert; die freie Base wird aus konzentrierter wässriger Lösung ihrer Salze mit wenig Ammoniak ausgefällt und nach Abfiltrieren mit Wasser, Alkohol und Äther auf dem Filter gewaschen. Smp. 222° unter bei 206° beginnender Zersetzung. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren unter Bildung der entsprechenden Salze.

	5,790 mg Subst. gaben 1,275 cm ³ N ₂ (20°, 749 mm)
	5,580 mg Subst. gaben 1,225 cm ³ N ₂ (19°, 749 mm).
C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₄	Ber. N 25,68 Gef. N 25,28; 25,29%

3-Phenyl-4-amino-5-formylamido-2,6-dioxy-pyrimidin (XI).

Diese Verbindung wurde direkt aus der entsprechenden Violursäure dargestellt (IX → XI). Man versetzt 10 g der 3-Phenyl-4-imino-violursäure mit 100 g konzentrierter Ameisensäure und fügt allmählich 8 g Zinkstaub zu. Man erwärmt gelinde unter dem Rückflusskühler. Sobald ein Sieden bemerkbar wird, stellt man die Flamme ab. Nach vollständiger Entfärbung ist die Reaktion zu Ende. Man saugt die Lösung auf der Nutsche ab und wäscht mit Ameisensäure dreimal aus. Aus den vereinigten Filtraten wird die Ameisensäure, am besten unter vermindertem Druck, abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt. Nach einigen Minuten krystallisiert die farblose Formylverbindung aus; sie wird abgesaugt

und durch Auskochen mit Wasser analysenrein erhalten. Die Verbindung ist in viel heissem Wasser löslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Ameisensäure und Essigsäure. Oberhalb 255° zersetzt sich die Verbindung, ohne ein Xanthinderivat zu bilden. In verdünnten Alkalien ist sie unter Bildung der entsprechenden Derivate leicht löslich.

5,480 mg Subst. gaben 1,044 cm³ N₂ (18°, 762 mm)
5,480 mg Subst. gaben 1,059 cm³ N₂ (18°, 762 mm)
C₁₁H₁₀O₃N₄ Ber. N 22,76 Gef. N 22,41; 22,72%

Methylierung der 3-Phenyl-4-imino-barbitursäure (VIII → II).

20 g 3-Phenyl-4-imino-barbitursäure (0,1 Mol) (VIII) werden in 40 g 10-proz. Natronlauge gelöst, mit 12,5 g Dimethylsulfat versetzt und einige Minuten geschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt plötzlich zu einem krystallinen Brei. Man filtriert und krystallisiert aus heissem Wasser um. Die erhaltene Verbindung schmilzt bei 276° und ist mit der 1-Methyl-3-phenyl-4-imino-barbitursäure, die direkt aus Methyl-phenyl-harnstoff erhalten wurde, identisch. Das Gemisch der beiden Substanzen, die auf den zwei verschiedenen Wegen erhalten wurden, zeigt keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

Methylierung des 3-Phenyl-4-amino-5-formylamido-2,6-dioxy-pyrimidin (XI → V).

25 g 3-Phenyl-4-imino-5-formylamido-barbitursäure werden in 40 g 10-proz. Natronlauge gelöst, mit 12,5 g Dimethylsulfat versetzt und geschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt zu einem Brei. Man filtriert und krystallisiert aus 70-proz. Alkohol um. Die Verbindung schmilzt bei 252° unter Wasserdampfentwicklung und ist mit dem 1-Methyl-3-phenyl-4-amino-5-formylamido-2,6-dioxy-pyrimidin identisch.

Warschau, Laboratorium Gebr. *Hepner*.

Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens der Wollfaser zu Chromtrioxyd und Bichromaten

von Robert Haller und Hugo vom Hove.

(28. I. 32.)

In der Textilliteratur um die Jahrhundertwende findet man ein lebhaftes Interesse an den Vorgängen, welche dem Beizen der Wolle zugrunde liegen, da damals die Beizenfarbstoffe auf mit Chromsalzen gebeizter Wolle im Vordergrund des Interesses für echte Wollfärbungen standen. Eigenartigerweise war nirgends von dem bemerkenswerten Verhalten von mit Chromsäure bzw. Chromaten gebeizter Wolle gegenüber dem Sonnenlicht die Rede, obwohl kaum anzunehmen ist, dass die Empfindlichkeit solchen Materials gegenüber den Lichtstrahlen nicht schon seinerzeit untersucht wurde, da dieselbe verschiedentlich in der Literatur erwähnt ist.

Vor kurzem hat der Eine von uns gewisse Untersuchungen über die Reduktionswirkung der Wolle durchgeführt¹⁾, und im folgenden soll insbesondere über Untersuchungen des Verhaltens von Wolle zu Chromtrioxyd bzw. Bichromaten, sowie deren Verhalten damit behandelter Wolle gegenüber Licht berichtet werden.

Bezüglich der mit Verbindungen des 6-wertigen Chroms gebeizten Baumwolle ist schon mehrere Male auf ihre Empfindlichkeit, die sie direkten Sonnenstrahlen gegenüber zeigt, hingewiesen worden.

So schreibt *H. Schmid*²⁾ in den Bemerkungen über eine neue Chrombeize von *Gallois*, die aus Chromichromaten bestand: „Wegen ihres Gehaltes an Chromsäure ist die Beize etwas lichtempfindlich; man darf daher die gebeizte Baumwolle nicht den direkten Sonnenstrahlen aussetzen, besonders sie nicht in der Sonne trocknen.“ Doch waren keine Gründe angegeben, warum dieses nicht geschehen sollte.

Über die Einwirkung der in der Wolle verbliebenen Chromsäure auf die darauf gefärbten Farbstoffe an der Luft und am Licht, schreibt *S. Kapff*³⁾ in seinem Artikel: „Weinstein, Milchsäure, Lactolin“, beim Beizen der Wolle sei derjenige Beizzusatz zu dem Kaliumbichromat der beste, der die weitgehendste Reduktion der Chromsäure auf der Wolle bewirke, da bei unvollständig erfolgter

¹⁾ Helv. 13, 620 (1930).

²⁾ *H. Schmid*, Färber-Ztg. (*Lehne*) 1900, 166.

³⁾ *S. Kapff*, Färber-Ztg. (*Lehne*) 1900, 152.

Reduktion der Chromsäure nach dem Färben immer noch Chromsäure in der Wolle zurückbleibt und auf die Farbe zerstörend einwirkt.

Dasselbe sagen die *Höchster Farbwerke* in ihrem Leitfaden von 1900: „Bei Verwendung von Chromkali, auch wenn man mit Weinstein ansiedet und lange kocht, enthält die Wolle stets noch etwas Chromsäure, die auch beim Ausfärben, Walken und Waschen nicht vollständig verschwindet, aber im Lichte auf die Farbstoffe einwirkt und sie rascher zerstört, als dem wahren Verhalten dem Lichte gegenüber bei Abwesenheit von Chromsäure entsprechen würde.“ Auf die Zerstörung der Wolle bzw. die Veränderung der Chromsäure achtete bei diesem Vorgang scheinbar niemand. Für unsere hier beschriebenen Versuche von Wichtigkeit ist die Feststellung *Svensson's*¹⁾, dass das Chromsäurepotential bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine erhebliche Steigerung erfährt, ohne dass die Elektrode selbst den Strahlen ausgesetzt wird. Auf welche photochemische Reaktion diese Potentialsteigerung zurückzuführen ist, ist noch nicht ermittelt. Nach Aufhören der Belichtung geht das Potential langsam auf seinen ursprünglichen Wert zurück.

Weiterhin hat der Eine von uns in einer früheren Mitteilung²⁾ die Ansicht geäußert, dass Wolle durch Chromsäure und Kaliumbichromat keine wesentliche Veränderung erleidet. Indessen wurde bereits damals beobachtet, dass die mit Kaliumbichromat behandelte Wolle, anfangs von goldgelber Farbe, beim Liegen gelboliv, und die gelbbraune Farbe der mit Chromsäure behandelten Wolle beim Liegen dunkler wird. Dieser Erscheinung schenken wir erneut unsere ganze Aufmerksamkeit, da wir vermuteten, dass mit derselben doch eine Reduktion von Verbindungen des sechswertigen Chroms durch die Wolle in Zusammenhang stände.

Wir setzten nun unsere Untersuchungen fort mit Wollproben, die längere Zeit mit Kaliumbichromat und nur ganz kurz mit Chromsäure bei normaler Temperatur behandelt waren, indem wir beide im Dunkeln an der Luft trocknen liessen und sie hierauf dem Sonnenlicht exponierten. Hierbei trat ein beachtenswerter Vorgang ein. Die anfangs goldgelbe Farbe beider Proben wurde sehr rasch — innerhalb einiger Minuten — gelbbraun bis gelboliv gefärbt. Hat die Wolle längere Zeit in Chromsäure gelegen, oder ist die Einwirkung bei höherer Temperatur erfolgt, so ist sie mehr gelbbraun gefärbt. Am Sonnenlicht schlägt diese letztere Farbe bei längerer Belichtungszeit nach tiefbraun um.

¹⁾ *Svensson*, Z. physikal. Ch. **91**, 624 (000); *J. Abegg*, Hdb. der anorganischen Chemie 1921, Bd. IV, 315.

²⁾ *Haller*, Helv. **13**, 620 (1930).

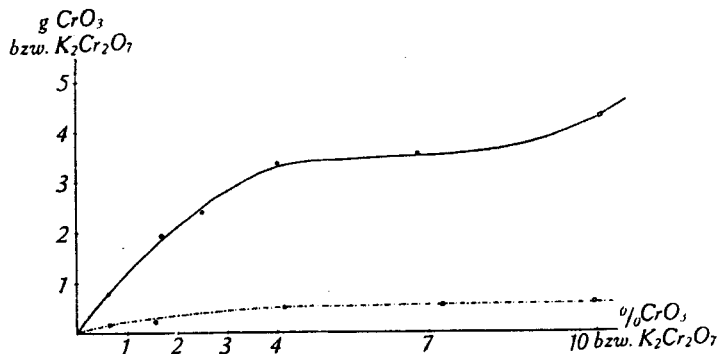


Fig. 1.

Aufnahme von CrO₃ neben K₂Cr₂O₇.

Je 5 g Wollstoff in 200 cm³ CrO₃ bzw. K₂Cr₂O₇, 90 Stunden bei 18,5°.

— aufgenommenes CrO₃.
 - - - aufgenommenes K₂Cr₂O₇.

Diese zeitlich verschieden schnelle Änderung des anfänglichen Farbtons am Licht ist analog dem Ausbleichvorgang heller und dunkler Ausfärbungen, wobei — wie schon viele Forscher festgestellt haben¹⁾ — die Ursache dieser Erscheinung in der schützenden Wirkung, die tiefere Farbtöne der Faser den Lichtstrahlen gegenüber gewähren, zu suchen ist, so dass es schon in den äussersten Faserschichten zu einer völligen Lichtabsorption kommt und auf diese Weise der Eintritt des Lichtes in tiefere Schichten nur langsam erfolgt (vgl. auch das Kurvenbild Fig. 2). In unserem Fall kommt weiter hinzu, dass bei der viel Chromsäure enthaltenden Wollprobe die neu entstehende Farbe wesentlich tiefer ist wie die ursprüngliche, während bei der nur geringe Mengen Chromverbindungen enthaltenden goldgelben Wollprobe der Farbumschlag am Licht nur eine unwesentliche Farbvertiefung mit sich bringt.

Wir verfolgten diese Photoreaktion quantitativ, indem wir ein mit Chromsäure behandeltes Stück Wollstoff in einzelne Stücke teilten, die wir stufenweise beiderseits belichteten, so dass das nächstfolgende immer länger dem Sonnenlicht ausgesetzt war wie das vorhergehende. Dabei zeigte sich, dass, je länger die betreffende Probe der Sonne ausgesetzt war, sie um so weniger Chromsäure enthielt. Allerdings wurden die Differenzbeträge an reduzierter Chromsäure immer geringer, so dass diese Reduktionswerte, in ein Koordinatensystem eingetragen, eine einer Parabel ähnlichen Kurve ergaben (Fig. 2).

Wir konnten auf diese Weise feststellen, dass die beobachtete Farbveränderung, die bei den mit Kaliumbichromat bzw. Chromsäure behandelten Wollproben am Sonnenlicht eintrat, einer Reduktion der Verbindungen²⁾ des 6-wertigen Chroms gleichkommt, die über die Zwischenstufe der dunkelbraun gefärbten Chromi-

¹⁾ R. Haller und Ziersch, Z. angew. Ch. 1930, 209; Leipziger Monatsschr. Textilind. 1927, 158; H. Sommer, Z. angew. Ch. 1931, 61; St. Jost und C. Flütsch, Mell. Textilber. 11, 296 (1930).

²⁾ Fr. Bachér, Chem. Reaktionen org. Körper im ultravioletten Licht und im Licht der Sonne, Abderhalden, Hdb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2/II, S. 1517.

chromate hinweg dem endgültigen grünen Chromoxyd zustrebt. Parallel mit dieser Photoreduktion der Verbindungen des 6-wertigen Chroms auf der Wolle, verursacht durch einen starken Anstieg der oxydativen Wirkung der Verbindungen des 6-wertigen Chroms, sowie einer beginnenden Zersetzung des Wolleiwisses durch das Sonnenlicht¹⁾ tritt eine Änderung in den Festigkeitsverhältnissen der Wollfaser ein, die bei längerer Belichtungsdauer bis zur völligen Zerstörung derselben fortschreiten kann (vgl. Fig. 2).

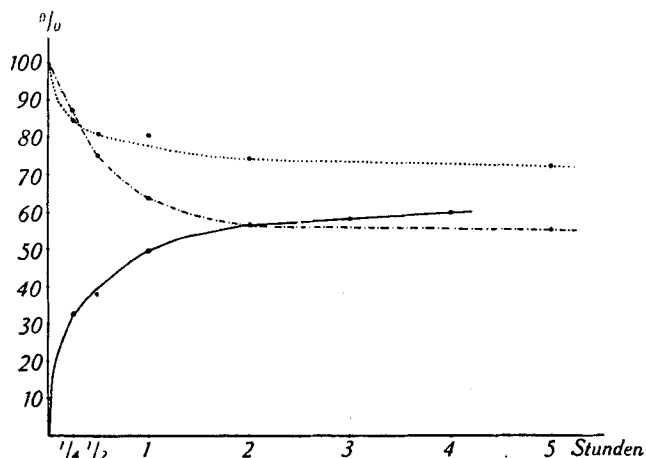


Fig. 2.
Oxydationsverlauf am Sonnenlicht.
—●— reduziertes CrO₃ in %.
- - - Dehnung in %.
..... Festigkeit in %.

Monatelang im Dunkeln aufbewahrt, tritt keine Veränderung der ursprünglichen Farbtöne dieser mit Kaliumbichromat oder Chromsäure behandelten Wollproben ein. Auch wenn wir je eine Küvette mit etwa 5-proz. Lösungen von Kaliumbichromat bzw. Chromsäure auf die entsprechenden Wollproben stellten, waren nach dem Belichten die Standorte dieser Küvetten auf denselben völlig unverändert im Farbton geblieben. Nach 50-stündigem Aussetzen dieser vorbehandelten Wollproben in völlig lichtdichtem Einschlag gegenüber Sonnenbestrahlung; wobei Temperaturen von über 40° in den Proben gemessen wurden, war nur eine sehr geringe Reduktion der Chromsäure und des Kaliumbichromats zu bemerken.

Die äusserst lebhafteste Reduktion, die man an den auf der Wolle befindlichen Chromverbindungen am Sonnenlicht beobachten kann, wird also praktisch nicht durch die Sonnenwärme beeinflusst.

¹⁾ loc. cit. S. 1706. W. von Bergen, Mell. Textilber. 1930, 283; O. Sauer, Z. angew. Ch. 29, 424 (1916).

Wir haben daher bei dem Wolleiweiss in Verbindung mit 6-wertigem Chrom die analoge Reduktionsphotokatalyse, wie sie von *Ponton* um 1840 schon an mit Kaliumbichromat getränktem Papier beobachtet wurde, welche Erscheinung später auf Gelatine, Albumin, Gummi arabicum, Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin usw. weiter ausgedehnt wurde¹⁾.

Legt man die mit Chromsäure behandelte Wollprobe in Wasser von normaler Temperatur, so diffundierte sehr rasch ein Teil der Chromsäure in das Wasser zurück²⁾, die für die Probe einen derartigen Lichtschutz bildete, dass eine weitere sichtbare Veränderung der Wolle, d. h. ein Umschlag im Farbton nach Grün hin, erst nach einigen Wochen zu bemerken war³⁾.

Im Dunkeln in Wasser trat diese äusserlich sichtbare Farbveränderung der Wolle erst nach viel längerer Zeit ein. Legten wir aber eine solche, gleiche Mengen Chromsäure enthaltende Wolle, in 1-proz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und stellten das Gefäss an das Sonnenlicht — Tageslicht wirkt bei weitem nicht so intensiv —, so trat eine so starke und rasche Reduktion der Chromsäure auf der Wollprobe ein, dass dieselbe schon nach einigen Stunden beendet war.

Diese Einwirkung am Licht war an Stellen, wo ein breiteres Stück des Wollgewebes an der Gefässwand anlag, sich also keine schützende Chromsäureschicht als Lichtfilter dazwischen befand, derart stark, dass dort das Gewebe völlig zerstört wurde. Das momentane Einsetzen dieser lebhaften Reduktion der Chromsäure auf der Wollfaser bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch das Sonnenlicht war durch das stets an den Wollfaserspitzen zuerst eintretende lebhafte Freiwerden von in den Wollfasern befindlicher und im Wasser gelöster Luft, die in Form kleiner Bläschen durch die Schwefelsäure emporstieg, sehr gut zu konstatieren. Diese Erscheinung findet durch den thermisch sehr stark positiv verlaufenden Oxydationsprozess ihre Erklärung.

Rechnen wir für die äusserlich sichtbare Reduktion der Verbindungen des 6-wertigen Chroms, d. h. die Grünfärbung der Wollstoffprobe (was allerdings höchstens einer zu zwei Fünfteln erfolgten Reduktion des gesamten auf der Wolle befindlichen 6-wertigen Chroms entspricht), in 1-proz. Schwefelsäure bei normaler Tem-

¹⁾ *M. Eder*, J. pr. [2] **19**, 294 (1879); *H. Silbermann*, Färber-Ztg. (*Lehne*) **1895**, 182; *Abegg*, Hdb. der anorg. Chemie 1921, Bd. IV, 305.

²⁾ *E. Knecht* wies früher schon darauf hin, Färber-Ztg. (*Lehne*) **1889/90**, 115.

³⁾ Nach *Schwan*, Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie **1871**, 202, oxydiert eine wässrige Lösung von Kaliumbichromat Alkohol oder andere organische Substanzen am Licht kräftig, während in der Dunkelheit keine Reaktion zu bemerken ist. Vgl. ferner *Gmelin-Kraut*, 1912, Bd. III, S. 357, 358, 368.

peratur im Sonnenlicht — wobei eine Erwärmung des Reaktionsgefäßes durch die Sonne bei den Versuchen im März nicht stattgefunden hatte — 7 Stunden, so kann man für die parallel im Dunkeln verlaufende Reduktion in 1-proz. Schwefelsäure mit etwa 7 Tagen rechnen. Wir ermittelten den Reduktionsgrad der einzelnen, Chromsäure enthaltenden Wollproben bei den soeben geschilderten Bedingungen nach 6-stündiger Einwirkung der 1-proz. Schwefelsäure quantitativ und konnten feststellen, dass an reduzierter Chromsäure vorhanden war:

im Dunkeln 1%,
 im Sonnenlicht 34%,
 nach 5-stündiger Einwirkung am Sonnenlicht sogar in einer mit Glas bedeckten Porzellanschale in etwa 2 cm dicker Flüssigkeitsschicht 56,5%,
 in einer bedeckten Glasschale in etwa $\frac{1}{2}$ cm dicker Flüssigkeitsschicht 60,5%.

Die letzteren Proben waren fast durchweg recht morsch geworden.

Wir haben es hier bei dieser Oxydationsbeschleunigung der Chromsäure durch die Schwefelsäure wohl mit einer Komplexverbindung der ersteren zu tun. Oxalsäure wirkt noch beschleunigender auf den zeitlichen Oxydationsverlauf ein, wobei diese letztere eventuell auch mit dem 3-wertigen Chrom die sehr beständige Chromi-oxalsäure $H_3[Cr(C_2O_4)_3]$ zu bilden vermag, wodurch die Tendenz zur Umwandlung Oxalsäure-Chromsäure \rightarrow Chromi-oxalsäure die oxydationssteigernde Wirkung der Oxalsäure erklären könnte. Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieser interessanten Frage vor.

Diese lange, schon vor 1900, bekannte Tatsache der Oxydationsbeschleunigung der Oxalsäure, die beim Ätzen von Indigo mit Kaliumbichromat oder Chromsäure eine technische Anwendung fand, wurde kurz nach 1900 erneut von verschiedenen Seiten aus untersucht, ohne dass das Wesen dieses Vorgangs einwandfrei gedeutet wurde¹).

Über die Verschiedenheit der katalytischen Oxydationsbeschleunigung verschiedener Säuren bei ihrer Einwirkung auf Chromsäure erhielten wir, gleichfalls quantitativ verfolgt, recht bemerkenswerte Resultate. So eruierten wir nebeneinander den Oxydationsverlauf der Chromsäure im Dunkeln auf Wolle, die in 0,1-n. Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Essigsäure und Wasser lag. Hierbei fanden wir, dass der reduzierte Anteil der Chromsäure auf der Faser sowie in Lösung nach 48-stündiger Einwirkung bei normaler Temperatur in Prozenten betrug:

Wasser 6,7; Essigsäure 5,2; Salpetersäure 12,5; Schwefelsäure 15,3; Oxalsäure 85,0,
 so dass Oxalsäure weit an der Spitze der Oxydationsbeschleuniger

¹) *Schaposchnikoff* und *Mischireff*, Z. Farben- u. Textilch. (*Buntrock*) **1**, (1902) u. folgende Jahrgänge; *W. P. Jorissen* und *Reicher*, Z. Farben- u. Textilch. **2**, 431 (1903); *C.* **1904**, I, 81. *M. Prud'homme*, Bl. [3] **29**, 306 (1903). *Pictet* und *Genequand*, B. **36**, 2218 (1903); Ch. Z. **27**, 485 (1904). *W. P. Jorissen* und *W. E. Ringer*, Z. Farbenind. **7**, 325 (1908). *R. Hofmann*, Z. physikal. Ch. **1903**, H. 5, 584. *Jablczynski*, Z. anorg. Ch. **60**, 38 (1908). *A. Schukarew*, Z. physikal. Ch. **38**, 353 (1901). *K. Seubert* und *J. Carstens*, Z. anorg. Ch. **50**, 53 (1906); **56**, 357 (1908). *De Lury*, J. phys. Chem. **7**, 239 (1903); Z. physikal. Ch. **46**, 177 (1903). *Bray*, Z. physikal. Ch. **54**, 463 (1906); Z. anorg. Ch. **54**, 1 (1906). *R. F. Weinland* und *W. Friedrich*, B. **38**, 3784 (1905) und **39**, 4042, 3512 (1906). *Gmelin-Kraut*, Hdb. 6. Aufl. II (2), 290.

steht. Nach der Oxydation zeigte das violettfarbene Oxalsäurebad, worin die Wolle gelegen hatte, noch eine starke Acidität, die diejenige der im Bad gefundenen Chromsäure weit übertraf. Hier scheint eine komplexe stabile Chromoxalsäureverbindung (Heteropolysäure¹⁾) vorgelegen zu haben.

Bei analoger quantitativer Erfassung der Oxydationsvorgänge mit Kaliumbichromat bei gewöhnlicher Temperatur während 167 Stunden erhielten wir bei der durch die einzelnen Säuren verursachten Gesamtreduktion an Kaliumbichromat (auf der Wollfaser und in den einzelnen Lösungen zusammen) in Prozenten:

Wasser 2,5; Essigsäure 4,4; Salpetersäure 62,6; Schwefelsäure 63,5; Oxalsäure 100.

Wieder steht Oxalsäure in bezug auf die Oxydationsbeschleunigung obenan.

Bei dieser merkwürdigen Oxydationsbeschleunigung der Verbindungen des 6-wertigen Chrms, durch Säuren hervorgerufen, wird man unwillkürlich an das Färben von Wolle mit sauren Wollfarbstoffen erinnert, das ja bekanntlich unter Zuhilfenahme einer Säure ebenfalls eine grosse Beschleunigung erfährt. Es interessierte uns daher weiter, ob man auch, wie beim Färben, diesen reaktionsbeschleunigenden Einfluss der Säure durch Elektrolytzusätze wie Glaubersalz zeitlich verzögern kann.

Wie bekannt, verursacht Glaubersalz beim Färben von Wolle mit sauren Wollfarbstoffen in sauren Bädern eine egalisierende, d. h. verzögernde Farbstoffaufnahme durch Verminderung der Dissoziation der Schwefelsäure sowie starke Hintanhaltung der Farbstoffadsorption²⁾.

Ein Gleiches vollzog sich, wenn wir Wolle, die das eine Mal gleich grosse Chromsäuremengen und ein andermal Kaliumbichromat enthielt, im Dunkeln in 1-proz. Schwefelsäure, mit einem Zusatz von 5% Glaubersalz, einlegten. Es zeigte sich dabei, dass die Reduktion der Chromsäure durch die Wolle zeitlich stark durch den Glaubersalzanteil verzögert wurde, wobei dieser letztere das Herausschleusen der Chromsäure sowie des Kaliumbichromates von der Faser in die Lösung wesentlich beschleunigte. Wir fanden bei 185-stündiger Einwirkung im Dunkeln bei normaler Temperatur bei Chromsäure und Wolle durch die Schwefelsäure 72%, bei der Schwefelsäure und Glaubersalz enthaltenden Probe 39% der Chromsäure in summa (auf der Faser und in Lösung) reduziert.

Ein andermal ergaben sich bei der Verwendung von Kaliumbichromat statt Chromsäure und bei Einhaltung derselben Bedingungen wie oben beschrieben, an reduziertem Kaliumbichromat

¹⁾ *Abegg*, Hdb. d. anorg. Chemie 1921, Bd. IV. 414, 998—1002, 1009, 1017; Herst. von festem violetterm Natriumchromoxalat aus Oxalsäure und Natriumbichromat, Patent der Firma *Sandoz*, Basel.

²⁾ *Pelet-Jolivet*, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910, S. 97 und 151.

75% bei Verwendung von Schwefelsäure und 57,5% bei Schwefelsäure und Glaubersalzzusatz.

Als Ursache der verminderten Oxydation bei der mit Glaubersalz versehenen Probe ist wohl die starke Verminderung der Chromsäurekonzentration auf der Faser durch die grössere Diffusion der Chromsäure in diese Lösung anzusehen. Hier fanden sich 3,75mal soviel Chromsäure (bei Kaliumbichromat 3,1mal soviel Kaliumbichromat) in der Lösung, in die die Wolle bei Versuchsbeginn gelegt wurde, wie bei der Parallelprobe mit Schwefelsäure allein. Eigentümlich ist hierbei indessen, was wir durchweg bei allen Versuchen dieser Art fanden, dass nach Herausnahme der Wollproben die noch auf den Fasern verbliebene Chromsäure- bzw. Kaliumbichromatanteile bei den jeweils zueinander gehörigen Versuchs-paaren, die mit Schwefelsäure bzw. Schwefelsäure- und Glaubersalzzusätzen angestellt waren, nahezu gleich gross waren. Wir haben demnach zu Beginn und Beendigung des Oxydationsversuches nahezu gleich grosse Chromsäure- bzw. Kaliumbichromatmengen auf den gleich grossen Wollproben gehabt, so dass der Oxydations- und der Diffusionsvorgang bei beiden Versuchsreihen summarisch die gleichen Chromsäure- bzw. Kaliumbichromatanteile aus der Wolle entfernten.

Als Schlussbetrachtung unserer Untersuchungen wollen wir noch einiges anführen über das reduktive Verhalten der Wolle in Chromsäurebädern bei höherer Temperatur unter Ausschaltung des Lichteinflusses. Hierbei liessen wir in einem Thermostaten Wolle in fünf zeitlich gestaffelten Versuchen bei 60° auf 1-proz. Chromsäure einwirken, wobei die kürzeste Einwirkungszeit 3 Stunden und die längste 168 Stunden betrug. Wir erhielten so ein getreues Bild der Reduktionsvorgänge auf der Faser und in Lösung, das wir graphisch in Fig. 3 wiedergegeben haben. Hieraus ist ersichtlich, dass die Reduktion der Chromsäure auf der Faser den Weg einer parabelähnlichen Kurve einschlägt, d. h. annähernd parallel zu der vorangegangenen Chromsäureaufnahme verläuft. Gleichzeitig haben wir in dieses Kurvenblatt hinein die Kurven der Festigkeit und der Dehnung in Prozenten eingezeichnet, die diese fünf Wollstücke nach den entsprechenden Einwirkungszeiten durch die Chromsäure zeigten. Durch das Lösungsvermögen der Chromsäure für Chromichromate steigt der Anteil dieser letzteren in der anfangs 1-proz. Chromsäurelösung bis zu einem Höchstwert an, der in reduzierter Chromsäure etwa bei 0,07%, der zeitlich hierzu gehörige Chromsäureanteil bei etwa 0,09—0,11% liegt; d. h. bei einem Quotienten von 1,6—1,7. Diesen erhält man, wenn man den noch in der Chromsäurelösung vorhandenen Chromsäureanteil zu dem in Lösung befindlichen reduzierten Chromsäureanteil addiert und

diese Summe durch den ersten Addenden dividiert. Wird die Konzentration der Chromsäure zu gering, so fallen die Chromichromate aus dieser Lösung in Form von braunen Flocken aus.

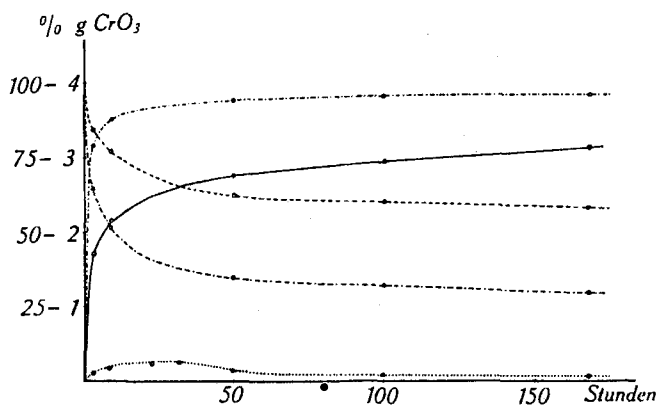


Fig. 3.

Oxydationsverlauf bei 1% CrO_3 und 60° . 10 g Wollstoff in $400 \text{ cm}^3 \text{ CrO}_3$.

- | | | | |
|-------|---|-------|------------------|
| — | aufgenommenes CrO_3 in g. | | Festigkeit in %. |
| — | reduziertes CrO_3 in g. | | Dehnung in %. |
| | in Lösung gegangene Chromichromate, als reduziertes CrO_3 in g bestimmt. | | |

Die Chromichromatmenge in der Chromsäurelösung kann natürlich noch über 0,07% an reduzierter Chromsäure ansteigen, wenn noch genügend Chromsäure in derselben vorhanden ist, um es in Lösung zu halten. Dies war beispielsweise der Fall bei einem Versuch, den wir mit 7-proz. Chromsäure bei 18° mit Wolle bei 248-stündiger Einwirkungsdauer anstellten. Die Ursache hiervon war die geringere Aufnahme der Chromsäure durch die Wolle bei 18° , sowie die vergrößerte Oxydationswirkung der 7-mal stärkeren Chromsäure in bezug auf die 1-proz. Chromsäure bei 60° , für die die oben angeführten Zahlenbeispiele ihre Gültigkeit hatten. Hierbei betrug der vorhin erwähnte Quotient nur 1,33.

Ein solch tiefbraunes Chromichromat (wohl $3\text{Cr}_2\text{O}_3$, 2CrO_3 oder auch $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ bzw. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CrO}_3$)¹⁾, das wir aus den 1-proz. Chromsäurelösungen nach 50-, bzw. 100-, bzw. 168-stündigem Verbleib derselben mit Wolle im Thermostaten bei 60° aus den nahezu farblosen Lösungen aus dem ausgeflockten Bodensatz isolierten, zeigte beim Glühen keine Anzeichen eines gebundenen organischen Stoffes; hingegen entstand daraus unter lebhaftem Aufglühen und Sprühen dunkelgrünes Chromioxyd.

¹⁾ Vgl. *Gmelin-Kraut*, 1912, Bd. III, 1, S. 357, 358, 368; *Abegg*, Hdb. d. anorg. Chemie 1921, Bd. IV, S. 398; *Nietzki*, Färber-Ztg. (*Lehne*) 1889/90, 8 und 205; *Hummel* und *Liechti*, J. Soc. chem. Ind. 1893, 242; *H. Silbermann*, Färber-Ztg. 1895, 182; *G. Ulrich* und *B. Tugendhat*, Färber-Ztg. 1902.

Ein dem oben erwähnten ähnliches Ausflocken der bei Chromsäureüberschuss gelösten Chromichromate kann man allerdings nicht sofort, so doch nach einigem Stehen beobachten, wenn man eine derartige Lösung (so auch die Chromichromatlösung, die man beim Zugeben von Alkohol zu Chromsäure erhält) mit viel Wasser verdünnt¹⁾.

Dieses aus der Wolle diffundierende Chromichromat scheint auch die Substanz zu sein, welche die Farbvertiefung nach rein braun der anfangs rotbraunen Chromsäurelösung schon kurze Zeit nach dem Einlegen der Wolle verursacht. Bei einer 1-proz. Chromsäurelösung ist bei 60° dieser Farbumschlag schon nach einer halben Stunde zu bemerken. Das bedeutet, dass bei höherer Temperatur der Oxydationsverlauf auf der Wolle ein viel stärkerer ist. Man kann hierbei das in dem Chromichromat enthaltene Chromioxyd durch vorsichtiges Unterschichten einer solchen rein braunen Chromsäurelösung im Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure sehr deutlich nachweisen. Es löst sich das in der Lösung befindliche Chromioxyd im Verlauf einiger Stunden in der Schwefelsäure als rein grün gefärbtes Chromisulfat auf, während bei einer Vergleichslösung mit reiner Chromsäure die Schwefelsäure in dieser Zeit eine Orangefarbe annahm.

Der Unterschied dieser Oxydation in den Chromsäurelösungen und denen der chromsäurehaltigen Wollproben in Wasser oder verdünnten wässrigen Säurelösungen war stets äusserlich daran erkennbar, dass, selbst bei einer weitgehenden Reduktion bis zu 78% der anfangs auf der Faser vorhanden gewesenen Chromsäure, die Proben tiefbraun und niemals grün wie dort, schon bei einer Reduktion von 35—40% der anfangs vorhandenen Chromsäure gefärbt waren, d. h. die Zersetzung des Chromichromats in Chromsäure und Chromioxyd war hier noch nicht eingetreten. Diese dunkelbraunen Proben, ans Sonnenlicht oder in verdünnte wässrige Säurelösungen gebracht, zeigten alsdann die weitere Reduktion der Chromichromate zu grünem Chromioxyd. Die mechanische Festigkeitsabnahme, die bei diesen tiefbraunen Wollen nach dem Herausnehmen derselben aus den Chromsäurebädern stattgefunden hatte, war eine ganz bedeutende (vgl. Fig. 3).

Um ein Bild zu gewinnen von der Abbaureaktion, die die Wolle durch die geschilderten Oxydationsvorgänge erleidet, prüften wir die 1-proz. Chromsäurelösungen, worin die Wolle bei 60° in verschiedenen Versuchen von nur einigen Stunden bis 168 Stunden verblieben war, auf Anwesenheit von Sulfationen (aus dem Schwefel der Wolle stammend). Es stellte sich dabei folgendes heraus:

¹⁾ Vgl. auch *P. A. Meerburg*, Das Hydrogel von $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$, *Z. anorg. Ch.* **50**, 31 (1907), mit chronologischer Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur.

Nach 3-stündiger Einwirkungszeit der Chromsäure war der Befund an Sulfationen negativ.
Nach 9-stündiger Einwirkungszeit der Chromsäure war der Befund an Sulfationen negativ.
Nach 50-stündiger Einwirkungszeit der Chromsäure war der Befund an Sulfationen spurenweise positiv.

Nach 100-stündiger Einwirkungszeit der Chromsäure war der Befund an Sulfationen schwach positiv.

Nach 168-stündiger Einwirkungszeit der Chromsäure war der Befund an Sulfationen stark positiv.

War dagegen die Konzentration der Chromsäure 7%, die Temperatur dieser Lösung aber nur 18,5°, so waren selbst nach 248 Stunden in der Chromsäurelösung keine Sulfationen nachweisbar. Weiter unterwarfen wir eine 4-proz. Chromsäurelösung, worin Wolle 160 Stunden bei 18° verblieben war, sowie eine 1-proz., in der Wolle 12 Stunden bei 80° gelegen hatte, nachdem wir alle Chromverbindungen durch Ammoniak sowie Bariumhydroxyd entfernt hatten und diese Filtrate stark eindampften, den üblichen Eiweissreaktionen.

Es zeigte sich hierbei, dass die Ninhydrinprobe (auf alle Aminosäuren), wie die Biuretreaktion (auf wasserlösliche Peptone), für beide Lösungen positiv verliefen, während die Xanthoproteinreaktion (auf aromatische Eiweisskomplexe) und die *Millon'sche* Probe (auf oxyaromatische Eiweisskörper) erfolglos blieben.

Beschreibung der Versuchsanordnung und Analysenresultate.

Für die Versuche wurde ein gut entschlichteter und gewaschener, ungechlorter, weisser Wollstoff verwendet.

Die Ermittlung des Gehaltes an Verbindungen des 6-wertigen Chroms in den Versuchslösungen geschah durch Titration mit Kaliumjodid und 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung. Die auf der Faser befindliche adsorbierte Chromsäure bzw. das Kaliumbichromat wurden quantitativ ermittelt, ähnlich wie dieses früher schon von *Thorpe*, *Whitacker* und *J. R. Denison*¹⁾ beschrieben worden ist, durch Einlegen dieser Wollproben in mit Schwefelsäure versetzte *Mohr'sche* Lösung von bekanntem Gehalt, wobei nach 2-tägigem Liegen hierin (oder auch ½-stündigem Erhitzen am Rückflusskühler) bei gewöhnlicher Temperatur alles 6-wertige Chrom aus der Faser durch das *Mohr'sche* Salz reduziert war. Die Gehaltsbestimmung des 2-wertigen Eisens in der *Mohr'schen* Lösung geschah vor Versuchsbeginn und nach dessen Beendigung mit 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung.

Die Konstanz des eingetretenen Endpunktes der Oxydation bei dieser Methode war befriedigend, wie die angeführten Versuchsdaten zeigen:

Eine Wollprobe wurde am 23. I. in *Mohr'sche* Lösung eingelegt, deren Titration vorher pro 10 cm³ 19,4 cm³ 0,1-n. Kaliumpermanganat ergab. Am 27. I. zeigte diese pro 10 cm³ einen Verbrauch von 11 cm³ 0,1-n. Kaliumpermanganat; am 28. I., nach kurzem Erwärmen am Rückflusskühler, war keine Veränderung in den oben erhaltenen Werten eingetreten, was sich auch bis zum 29. I. sowie 4. II. nicht weiter änderte.

¹⁾ *Thorpe*, *Whitacker* und *J. R. Denison*, *J. Soc. Dyers Color.* 1895, S. 98.

Weiterhin wurde die Genauigkeit der Methode geprüft an einer Gehaltsbestimmung von Chromsäure an drei Wollstücken, die in ein und demselben Chromsäurebad gelegen hatten. Die Versuchsdaten hierzu waren folgende:

Probe a	1,8330 g	Wolle mit darauf befindlicher Chromsäure:
Probe b	1,7395 g	„ „ „ „ „
Probe c	1,9840 g	„ „ „ „ „

(Der Feuchtigkeitsgehalt dieser Proben war genau derselbe).

Titration der *Mohr'schen* Lösung mit 1-proz. Schwefelsäurezusatz vorher pro 20 cm³ Lösung mit 0,1-n. Kaliumpermanganat:

Probe a	6,6 cm ³
Probe b	12,65 cm ³
Probe c	14,1 cm ³

Nach dem Hinzufügen der Wollprobe und Erhitzen am Rückflusskühler wurden an 0,1-n. Kaliumpermanganat pro 20 cm³ *Mohr'sche* Lösung verbraucht:

Probe a	3,3 cm ³
Probe b	9,5 cm ³
Probe c	10,45 cm ³

Das macht für 200 cm³ *Mohr'sche* Lösung, worin die Wolle lag, in g Chromsäure für:

Probe a	0,110 g
Probe b	0,105 g
Probe c	0,121 g

und auf 1 g Anfangswollmenge umgerechnet:

Probe a	0,0601 g
Probe b	0,0604 g
Probe c	0,0609 g

Wichtig ist indessen bei dieser Methode die Beobachtung, dass man die *Mohr'sche* Lösung, besonders wenn die Wolle viel Chromsäure oder Kaliumbichromat enthält, in genügender Menge und Konzentration, also am besten nur einmal zur Gehaltsbestimmung benutzt, da durch die geschädigte Wolle Stoffe in die *Mohr'sche* Lösung gelangen, die die Erkennung des Endpunktes der Titration überaus erschweren oder sogar selbst unmöglich machen, indem die Rosafärbung durch das Kaliumpermanganat zu kurze Zeit bestehen bleibt und dieser Zustand bei weiterem Zugeben von Kaliumpermanganat nicht zu einem Endpunkt gelangt.

Die schwefelsaure *Mohr'sche* Lösung wurde durch weisse unbehandelte Wolle bei mehrtägigem Stehen oder kurzem stärkerem Erwärmen darin nicht messbar verändert. So brachten wir 3,7 g weisse Wolle in 200 cm³ *Mohr'sche* Lösung, die 11 g *Mohr'sches* Salz und 1% Schwefelsäure enthielt, und erhitzen die Wollprobe 1 Stunde darin am Rückflusskühler auf 80°. Die Titration mit 0,1-n. Kaliumpermanganat ergab vor dem Versuch pro 10 cm³ *Mohr'scher* Lösung 13,75 cm.³ und nach dem Versuch denselben Wert.

Nach der Herausnahme der Wollproben aus den *Mohr'schen* Lösungen waren alle, je nach ihrem vorherigen Gehalt an Chromsäure bzw. Kaliumbichromat, mehr oder weniger braun gefärbt, was von dem auf der Faser abgelagerten Eisenoxyd herrührte. Die Identifizierung desselben gelang mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz in saurer Lösung, wobei intensive Blaufärbung eintrat, während Kaliumrhodanid dieses Wollgewebe stark rotbraun anfärbte.

Die quantitative Bestimmung der reduzierten Verbindungen des 6-wertigen Chroms in den Lösungen geschah durch Aufoxydation derselben bei Kochtemperatur mit Bleioxyd und Alkali. Die hiermit erhaltenen Resultate waren zufriedenstellend.

So ergaben fünf nebeneinander ausgeführte Aufoxydationen — die wir derart vornahmen, dass die chromhaltigen Lösungen 1 Stunde mit dem Bleidioxyd und dem Alkali gekocht wurden, nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Schwefelsäure angesäuert waren — einer chromoxyd- und chromsäurehaltigen braunen Lösung, worin Wolle gelegen hatte, fünf völlig übereinstimmende Resultate:

1. 2,6 cm³ von 0,0976-n. Na₂S₂O₃-Lösung pro 0,25 cm³ obig angeführte Lösung
2. 2,6 cm³ „ „ „ „ 0,25 cm³ „ „ „
3. 5,2 cm³ „ „ „ „ 0,5 cm³ „ „ „
4. 5,2 cm³ „ „ „ „ 0,5 cm³ „ „ „
5. 5,2 cm³ „ „ „ „ 0,5 cm³ „ „ „

Die mit Chromsäure bzw. Kaliumbichromat behandelte Wolle (zur Behandlung gelangte ein dünner, gechlorter und ein dicker ungechlorter Wollstoff) zeigte bei Vornahme der Prüfung auf Reissfestigkeit der 4 cm breiten Stoffproben mit 5 cm Einspannlänge vor und nach dem Belichten im Sonnenlicht folgende Zahlen:

Gechlorter, dünner Wollstoff	Dehnung in mm	Reiss- festigkeit in kg
weiss, Standard, unbelichtet	9,1	7,12
50 Stunden belichtet	7,7	7,8
Nach 4-stündiger Einwirkung von 1% Chrom- säure bei gewöhnlicher Temperatur:		
unbelichtet	8,0	7,50
¼ Stunde belichtet	7,0	6,35
½ „ „	6,0	6,06
1 „ „	5,1	6,08
2 „ „	4,5	5,50
5 „ „	4,4	5,38
20 „ „	3,7	4,42
50 „ „	3,3	3,73

Gechlorter, dünner Wollstoff	Dehnung in mm	Reiss- festigkeit in kg
Derselbe Wollstoff nach 4-stündiger Einwirkung von 7,5% $K_2Cr_2O_7$ bei gewöhnlicher Tempe- ratur:		
unbelichtet	8,75	7,67
¼ Stunde belichtet	7,3	6,9
½ " "	6,0	5,7
1 " "	6,0	5,7
2 " "	5,5	6,3
5 " "	5,3	5,9
20 " "	4,9	5,45
50 " "	3,9	4,4

Ungechlorter, stärkerer Wollstoff	Dehnung in mm	Reiss- festigkeit in kg
weiss, Standard, unbelichtet	17,5	14,8
50 Stunden belichtet	17,8	16,0
Nach 4-stündiger Einwirkung von 1% Chrom- säure bei gewöhnlicher Temperatur:		
unbelichtet	19,6	16,64
¼ Stunde belichtet	9,6	17,8
½ " "	8,6	18,15
1 " "	8,3	17,4
2 " "	8,1	17,7
5 " "	8,8	18,04
20 " "	6,6	14,5
50 " "	5,1	14,8
Derselbe Wollstoff nach 4-stündiger Einwirkung von 7,5% $K_2Cr_2O_7$ bei gewöhnlicher Tempe- ratur:		
unbelichtet	19,7	17,2
¼ Stunde belichtet	12,8	15,71
½ " "	13,5	16,65
1 " "	12,1	15,72
2 " "	11,5	16,28
5 " "	10,9	15,40
20 " "	9,0	13,38
50 " "	7,9	15,9

Der Oxydationsverlauf, den 1-proz. Chromsäurelösung bei 60° Wolle gegenüber einschlägt, wurde schon in Fig. 3 gezeigt. Hier soll indessen an der Gegenüberstellung von drei Tabellen nochmals der Oxydationsverlauf 1-proz. Chromsäurelösung bei 18° und 60°, und

der 7-proz. Chromsäurelösung bei 18° veranschaulicht werden. Es wurden stets auf 5 g Wollstoff 200 cm³ Chromsäurelösung verwendet. Die Reaktionskolben waren mit Rückfluss versehen und befanden sich in einem Thermostaten; nach den entsprechenden Zeiten wurden durch eine Saugvorrichtung einige cm³ der Chromsäurelösung dem Kolben entnommen, die zur Analyse gelangten. Bei der nachträglichen Berechnung der Konzentrationen nach den entsprechenden Zeiten wurden diese Anteile von der Anfangsmenge der Lösung in Abrechnung gebracht. Nach Versuchsende quetschten wir die einzelnen Wollstücke gut und gleichmässig aus und bestimmten den auf ihnen noch vorhandenen Chromsäureanteil durch Einlegen in schwefelsäurehaltige *Mohr'sche* Lösung wie oben beschrieben.

Bei der Tabelle II wurden 10 g Wollstoff in 1-proz. Chromsäurelösung bei 60° 168 Stunden lang belassen und nach den jeweils vermerkten Zeitabschnitten die Konzentrationsverhältnisse im Bade geprüft bzw. durch Aufoxydation der Chromsäurelösung der Gehalt an reduzierter Chromsäure bestimmt. Der Quotient der Chromsäurewerte in g, die mit Oxydation erhalten wurden, dividiert durch die Chromsäurewerte in g ohne Oxydation, stieg hier bis zu einem Höchstwert an; d. h. bis die Löslichkeitsgrenze der Chromichromate überschritten war; darnach nahm der Gehalt der letzteren in der Lösung rasch ab.

Bei der Tabelle I ist dieser Quotient sogar noch nach 943-stündiger Einwirkungsdauer der Chromsäure bei 18° im Steigen begriffen.

In Tabelle III sind die gleichen Verhältnisse bei einer 7-proz. Chromsäurelösung selbst nach 248 Stunden bei 18° zu bemerken. Das heisst, die Temperatur und nicht die Konzentration der Chromsäurelösung beherrscht die Oxydation.

Tabelle I.

200 cm³ 1-proz. Chromsäurelösung bei 18°, darin 4,6 g Wollstoff.

Nr.	Zeit in Stunden	g Chromsäure in der Lösung gefunden:			Quotient: mit Oxyd. div. durch ohne Oxd.
		ohne Oxyd.	mit Oxyd.	Differenz	
1	0	2,048	2,048	0	1,00
2	4	1,465	1,489	0,024	1,02
3	29	1,161	1,222	0,061	1,05
4	152	0,685	0,858	0,173	1,25
5	462	0,577	0,738	0,161	1,28
6	943	0,440*	0,617	0,177	1,40

* Hier war die Lösung noch ganz klar und keine Spur von ausgeflockten Chromichromaten zu bemerken.

Tabelle II.

400 cm³ 1-proz. Chromsäurelösung bei 60°, darin 10,0 g Wollstoff.

Nr.	Zeit in Stunden	g Chromsäure in der Lösung gefunden:			Quotient: mit Oxyd. div. durch ohne Oxd.
		ohne Oxyd.	mit Oxyd.	Differenz	
1	0	4,03	4,03	0	1,00
2	2	1,38	1,55	0,17	1,12
3	5	0,92	1,11	0,19	1,21
4	8	0,72	0,95	0,23	1,32
5	23	0,45	0,69	0,24	1,53
6	32	0,37*	0,64	0,27	1,73
7	48	0,26**	0,42	0,16	1,62
8	168	0,17	0,23	0,06	1,35

* Hier war die Lösung noch völlig klar,

** während hier die Lösung trüb war mit sichtbaren braunen Teilchen darin schwimmend.

Tabelle III.

200 cm³ 7-proz. Chromsäurelösung bei 18°, darin 5,4 g Wollstoff.

Nr.	Zeit in Stunden	g Chromsäure in der Lösung gefunden:			Quotient: mit Oxyd. div. durch ohne Oxd.
		ohne Oxyd.	mit Oxyd.	Differenz	
1	0	14,1	14,1	0	1,00
2	1 $\frac{3}{4}$	12,6	13,0	0,4	1,03
3	2 $\frac{3}{4}$	11,9	12,5	0,6	1,05
4	5 $\frac{3}{4}$	11,1	12,1	1,0	1,09
5	9 $\frac{3}{4}$	10,4	12,0	1,6	1,15
6	24 $\frac{3}{4}$	10,2	12,3	2,1	1,20
7	32 $\frac{3}{4}$	9,7	11,8	2,1	1,22
8	170	9,6	11,9	2,3	1,24
9	248 $\frac{1}{4}$	9,5	12,7*	3,2	1,34

* Der Wollstoff war hier völlig zerstört.

Die Tabellen IV und V geben jeweils eine vergleichende Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Beeinflussung verschiedener 0,1-n. Säuren bei Lichtausschluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Chromsäure bzw. Kaliumbichromat auf Wolle und in bezug auf diejenige ohne Säuren wieder.

In 200 cm³ Wasser bzw. 0,1-n. Säurelösungen wurden jeweils 2,91 g Wollstoff (bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt gewogen), dessen Gehalt an adsorbierter Chromsäure bzw. Kaliumbichromat bei einer Probe durch 2-tägiges Einlegen in eine *Mohr'sche* Lösung von bekanntem Gehalt und nachheriger Bestimmung des noch in dieser Lösung vorhandenen 2-wertigen Eisens ermittelt worden war, im Dunkeln während 48 Stunden belassen; alsdann bestimmten wir

weiter den Gehalt an Chromsäure bzw. Kaliumbichromat, die in die Säuren hineindiffundiert waren durch Titration mit Kaliumjodid und 0,1-n. Natriumthiosulfat. Ferner war die Menge der noch vorhandenen Säure durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge und der nach Versuchsbeendigung auf der Wollfaser anwesende Anteil an Chromsäure durch Einlegen in *Mohr'sche* Lösung von bekanntem Gehalt usw. ermittelt worden.

Bei Tabelle V war von uns statt Chromsäure Kaliumbichromat angewandt und die je 3,5 g wiegenden Wollstoffproben (wieder bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt gewogen) 167 Stunden im Dunkeln in den Lösungen — ebenfalls jeweils 200 cm³ — belassen worden. Hier wurde weiterhin der noch in den säurehaltigen Lösungen vorhandene reduzierte Anteil 3-wertiger Chromverbindungen durch Afoxydation mit Bleidioxid und Alkali sowie nachträglicher Titration mit Kaliumjodid und 0,1-n. Natriumthiosulfat eruiert.

Tabelle IV.

Angewandte Säuren	% CrO ₃ noch auf der Wolle vorgefunden	% CrO ₃ in Lösung gefunden	% CrO ₃ reduziert (ber.)	% der noch vorhandenen Säuremengen (gef.)
Wasser	79,9	13,4	6,7	—
0,1-n. H ₂ SO ₄ . .	32,6	52,1	15,3	88,8*
0,1-n. Oxalsäure .	4,6	10,4	85,0	38,8
0,1-n. Essigsäure.	78,3	16,5	5,2	98,8
0,1-n. HNO ₃ . .	61,3	26,2	12,5	93,7

* Für die jeweils in Lösung gegangene Chromsäure wurden die entsprechenden Abzüge von den durch die Titration ermittelten Werten vorgenommen.

Tabelle V.

Angewandte Säuren	% K ₂ Cr ₂ O ₇ noch auf der Wolle vorgef.	% K ₂ Cr ₂ O ₇ in Lösung gegangen (gef.)	% K ₂ Cr ₂ O ₇ in Lösung reduziert (gef.)	% der noch vorhandenen Säuremenge(gef.)	% K ₂ Cr ₂ O ₇ in Summa reduziert (ber.)
Wasser	49,2	48,8	1,5	—	2,0
0,1-n. H ₂ SO ₄ . . .	23,2	13,3	42,4	88	63,5
0,1-n. Oxalsäure . .	0	0	67,5	59	100
0,1-n. Essigsäure . .	72,4	23,2	1,5	98	4,4
0,1-n. HNO ₃ . . .	26,6	10,8	28,1	83	62,6

Die Ermittlung des Oxydationsverlaufes bei Anwesenheit von Schwefelsäure in Parallele zu der bei Schwefelsäure- und Glaubersalzzusätzen geschah derart, dass mehrere Stücke Wollstoff, die eine bekannte Menge Chromsäure bzw. Kaliumbichromat enthielten

(die Ermittlung dieses Gehaltes geschah, wie bereits mehrfach geschildert, mit schwefelsaurer *Mohr'scher* Lösung usw.), eine bestimmte Zeitlang in 1-proz. Schwefelsäure bzw. 1-proz. Schwefelsäure mit 5% Glaubersalzzusatz im Dunkeln eingelegt wurden. Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Proben aus den Bädern genommen, gleichmässig stark ausgequetscht und ihr Gehalt an noch vorhandenen Verbindungen des 6-wertigen Chroms durch die Bestimmungsmethode mit schwefelsaurer *Mohr'scher* Lösung durchgeführt. Die Versuchslösungen, worin die Wollproben gelegen hatten, titrierten wir mit Kaliumjodid und 0,1-n. Natriumthiosulfat, hierauf oxydierten wir jeweils einen gleichen Teil dieser Lösungen mit Bleioxyd und Alkali auf und titrierten sie darnach abermals mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat. So waren folgende vergleichende Versuchsergebnisse erhalten worden:

Tabelle VI und VII.

Je 5,5 g Wollstoff mit gleichem Feuchtigkeitsgehalt und mit 1,1 g adsorbiertem $K_2Cr_2O_7$, Einwirkung der Säuren je 250 cm ³ 170 Stunden.			Je 9 g Wollstoff mit gleichem Feuchtigkeitsgehalt und mit 1 g adsorbierter Chromsäure. Einwirkung der Säuren je 300 cm ³ 185 Stunden.	
Zusätze zu den Reaktionslösungen .	H_2SO_4	$H_2SO_4 + Na_2SO_4$	H_2SO_4	$H_2SO_4 + Na_2SO_4$
Art des Oxydationsmittels	$K_2Cr_2O_7$, in Prozenten		CrO_3 , in Prozenten	
In die Lösung hineindiffundiert . . .	7,9	24,3	10,9	41,0
Nach der Aufoxydation der Lösung .	16,6	39,4	—	—
Nach dem Versuch waren noch auf der Wolle . . .	16,9	18,0	17,3	20,0
In Lösung und auf der Wolle waren noch insgesamt .	24,8	42,3	28,2	61,0
In Lösung reduziert gefunden	8,7	15,1	—	—
Insgesamt reduziert	75,2	57,7	71,8	39,0

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Adsorption von Chromsäure sowie Kaliumbichromat auf Wolle entsprechend parabelähnlichen Kurven verläuft, wobei die Chromsäure aus gleichprozentigen Lösungen in gleichen Zeiten in bedeutend grösserer Menge aufgenommen wird. Die derart behandelten Wollen unterliegen der oxydativen Einwirkung dieser Chromverbindungen und zwar:

1. Am Sonnenlicht:

in Luft, lufttrocken, stark (der Reduktionsverlauf sowie die Festigkeits- und Dehnungsabnahme der Wolle nehmen hier den Verlauf von parabelähnlichen Kurven);
in Wasser, nur sehr langsam (verhindert durch den schützenden Einfluss der aus der Wolle herausdiffundierenden Chromverbindungen);
in verdünnter Schwefelsäure, sehr stark.

2. Im Dunkeln

zeigen sich dieselben Erscheinungen, nur zeitlich bedeutend verlängert, so dass hier etwa folgende Unterteilung zu treffen ist:
in Luft, lufttrocken, unendlich langsame Einwirkung;
in Wasser, erst nach vielen Wochen äusserlich sichtbare Reduktion der Chromverbindungen;
in verdünnter Schwefelsäure, innerhalb 8 Tagen an der Farbänderung erkennbare Reduktion.

Der beschleunigende Einfluss der Schwefelsäure bei dieser Oxydation lässt sich durch Hinzufügen von Glaubersalz zu der Schwefelsäurelösung zeitlich verzögern, da der Elektrolyt durch vermehrte Diffusion der Chromsäure die Konzentration derselben auf der Faser bedeutend vermindert.

3. Weiter wurde festgestellt, dass die Reduktion der Chromsäure bei Lichtabschluss durch die Wolle in der Chromsäurelösung und die Schädigung der Wolle in bezug auf Dehnung und Reissfestigkeit annähernd parallel der vorher erfolgten Adsorption, in Gestalt von parabelähnlichen Kurven verlaufen.

Bei allen geschilderten Oxydationen, verursacht durch Verbindungen des 6-wertigen Chroms, wurde als erstes Reduktionsprodukt das Auftreten von dunkelbraunem Chromichromat beobachtet, das bei weiterer Oxydation, sei es am Lichte oder in verdünnten Säurelösungen — hier auch im Dunkeln — der grünen Chromoxydendstufe zustrebt.

Chemische Veränderungen, die bei diesen Reaktionen mit der Wolle selbst vor sich gegangen sind, konnten an dem positiven Befund von Sulfationen, an dem Auftreten von spezifischen Eiweissreaktionen sowie durch Verminderung der mechanischen Festigkeit der Wollstoffproben erkannt werden.

Basel, Anstalt für Organische Chemie an der Universität.

De l'action du phénylsénévol sur les phénols en présence de chlorure d'aluminium

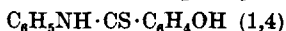
par H. Rivier et Susanne Kunz.

(29. I. 32.)

En 1892 *Tust* et *Gattermann*¹⁾ constatèrent que, sous l'action du chlorure d'aluminium, le phénylsénévol se combine à l'anisol et au phénétole pour former des thioanilides de l'acide anisique et de l'acide p-éthoxy-benzoïque. La réaction se fait en présence de sulfure de carbone. Déjà à cette époque, l'un de nous avait remarqué que le phénol réagit de la même manière avec le phénylsénévol dans les mêmes conditions, mais n'avait pas publié cette observation restée isolée. Elle ne l'a été qu'en 1929, par *Mayer* et *Mombour*²⁾, qui appliquèrent la méthode de *Gattermann* à la condensation du phénylsénévol avec le phénol, la résorcine et l' α -naphtol. D'autre part *Karrer* et *Weiss*³⁾ ont montré la même année qu'en présence d'acide chlorhydrique sec et de chlorure de zinc le phénylsénévol se condense avec les phénols polyatomiques pour donner aussi des thioanilides. Ils ont combiné ainsi ce corps avec la phloroglucine, le pyrogallol, la résorcine et l' α -naphtol.

La méthode que nous avons employée dans nos recherches diffère de celle de *Gattermann* en ce que nous n'ajoutons pas de sulfure de carbone au mélange de sénévol et de phénol. Nous le broyons simplement dans un mortier avec du chlorure d'aluminium à la température ordinaire. On laisse reposer un jour, puis on traite la masse par l'eau froide, où la thioanilide reste insoluble. Nous obtenons ainsi d'aussi bons rendements, souvent même de meilleurs, que par le procédé de *Gattermann*.

Thioanilide de l'acide p-oxy-benzoïque



Depuis que nous l'avons préparé et étudié, ce corps a été décrit par *Mayer* et *Mombour*.

9,7 gr. de phénol et 13,5 gr. de phénylsénévol sont broyés dans un mortier avec 20 gr. de chlorure d'aluminium. On laisse reposer 24 heures, puis on traite la masse par l'eau. Il se forme une huile brune qui se prend peu à peu en cristaux. Après cristallisation dans l'acide acétique on obtient, avec un rendement d'environ 80%, des aiguilles jaunes fondant à 163—164°. Ce corps est un peu soluble

¹⁾ B. 25, 3528 (1892).

²⁾ B. 62, 1921 (1929).

³⁾ Helv. 12, 554 (1929).

dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, le chloroforme. Il se dissout dans les alcalis (solution incolore) et est reprécipité par les acides.

0,2020 gr. subst. ont donné 0,5065 gr. CO₂ et 0,0887 gr. H₂O
 0,1962 gr. subst. ont donné 11,0 cm³ N₂ (19°, 723 mm.)
 0,1956 gr. subst. ont donné 0,1999 gr. SO₄Ba
 0,2300 gr. subst. ont donné 0,2336 gr. SO₄Ba

Calculé pour C₁₃H₁₁ONS C 68,10 H 4,80 N 6,11 S 14,01%
 Trouvé „ 68,40 „ 4,88 „ 6,09 „ 14,05; 13,96%

Nous avons établi la constitution de ce corps par sa désulfuration et en effectuant sa synthèse par une autre méthode.

1) *Désulfuration.* On le chauffe pendant une semaine au bain-marie avec une solution alcaline d'acétate de plomb. Après filtration du sulfure de plomb les acides précipitent de la solution l'anilide de l'acide p-oxy-benzoïque, qui fut identifiée avec un échantillon de ce corps préparé d'après *Kupferberg*¹⁾. Il fond à 195°.

2) *Synthèse de la thioanilide de l'acide p-oxy-benzoïque.* L'anilide de l'acide p-nitro-benzoïque fut réduite en anilide de l'acide p-amino-benzoïque et celle-ci sulfurée par le pentasulfure de phosphore en thioanilide correspondante, qui fut enfin transformée par diazotation en thioanilide de l'acide p-oxy-benzoïque.

L'anilide de l'acide p-nitro-benzoïque fut préparée par la méthode de *Schotten et Baumann*. Le chlorure de l'acide p-nitro-benzoïque, bien pulvérisé, est mis en suspension dans une solution de chlorhydrate d'aniline; on ajoute de la soude jusqu'à réaction alcaline, puis un peu d'alcool. L'anilide est précipitée de sa solution alcaline par un acide. Elle est presque insoluble dans l'alcool. On la cristallise dans le xylène ou dans l'acide acétique. Elle fond à 204°. Rendement 95%.

*Anilide de l'acide p-amino-benzoïque*²⁾.

La réduction de l'anilide de l'acide p-nitro-benzoïque s'effectue au moyen d'une solution de chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique et d'alcool. 25 gr. de chlorure stanneux dissous dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 50 cm³ d'alcool sont ajoutés à 8 gr. d'anilide en suspension dans 50 cm³ d'alcool, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Le chlorhydrate de l'anilide cristallise par refroidissement et est décomposé par le carbonate de sodium. Recristallisée dans l'alcool, l'anilide de l'acide p-amino-benzoïque se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 135—136°. Rendement 70%.

0,0990 gr. subst. ont donné 12,0 cm³ N₂ (19°, 716 mm.)
 Calculé pour C₁₃H₁₂ON₂ N 13,21%
 Trouvé „ 13,35%

¹⁾ J. pr. [2] 16, 444 (1877).

²⁾ Mentionnée sans description dans *Frdl.* 4, 752 (1895).

Thioanilide de l'acide p-amino-benzoïque.

L'anilide de l'acide p-amino-benzoïque fut sulfurée par la méthode de *Reissert*¹⁾. A sa solution dans le xylène bouillant on ajoute la moitié de son poids de pentasulfure de phosphore finement pulvérisé. On fait bouillir 15 à 20 minutes, puis on verse le tout dans une capsule recouverte d'un verre de montre. Les produits phosphorés restent attachés aux parois du ballon et la thioanilide cristallise par refroidissement de la solution. Recristallisée dans l'alcool elle constitue des lamelles jaunâtres fondant à 155°. Rendement 60%.

0,2053 gr. subst. ont donné 0,2100 gr. SO₄Ba
 0,1900 gr. subst. ont donné 0,1950 gr. SO₄Ba
 Calculé pour C₁₃H₁₂N₂S S 14,0%
 Trouvé „ 14,06; 14,10%

Cette thioanilide fut diazotée en solution dans l'acide chlorhydrique concentré et le diazoïque traité immédiatement par l'eau bouillante. Le produit obtenu se trouva identique avec celui préparé à partir du phénylsénévol et du phénol.

Méthylation de la thioanilide de l'acide p-oxy-benzoïque.

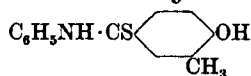
La méthylation de ce corps en solution alcaline par une demi-molécule de sulfate de diméthyle donne la *thioanilide de l'acide anisique* C₆H₅NH·CS·C₆H₄·OCH₃, qui fut identifiée avec un échantillon du même corps préparé d'après *Tust et Gattermann*.

Avec une nouvelle demi-molécule de sulfate de diméthyle on obtient dans les mêmes conditions l'*éther S-méthylque de la thioanilide de l'acide anisique* C₆H₅N:C(SCH₃)C₆H₄·OCH₃. Cristaux incolores fondant à 169—170°.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce corps dégage du méthyl-mercaptan; avec de la soude il se forme de l'aniline; ces deux réactions établissent sa constitution.

0,2600 gr. subst. ont donné 0,2343 gr. SO₄Ba
 0,1982 gr. subst. ont donné 0,1794 gr. SO₄Ba
 Calculé pour C₁₅H₁₅ONS S 12,45%
 Trouvé „ 12,40; 12,37%

Thioanilide de l'acide 4-oxy-3-méthyl-benzoïque.

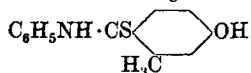


4 gr. de phénylsénévol et 5 gr. d'o-crésol sont broyés dans un mortier avec 10 gr. de chlorure d'aluminium. Après 24 heures la masse brune est traitée par l'eau froide et le résidu cristallisé dans l'acide acétique. Cristaux jaunes fondant à 164—165°.

0,2985 gr. subst. ont donné 0,2815 gr. SO₄Ba
 Calculé pour C₁₄H₁₃ONS S 13,16%
 Trouvé „ 12,97%

¹⁾ B. 37, 3709 (1904).

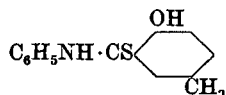
Thioanilide de l'acide 4-oxy-2-méthyl-benzoïque.



Elle se forme dans les mêmes conditions à partir du m-crésol. Elle est purifiée par dissolution dans la soude et précipitation par un acide, puis cristallisée dans l'acide acétique. Cristaux jaunes fondant à 175—176°.

0,1956 gr. subst. ont donné 0,1859 gr. SO₄Ba
 Calculé pour C₁₄H₁₃ONS S 13,16%
 Trouvé „ 13,06%

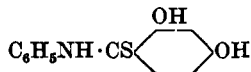
Thioanilide de l'acide 2-oxy-5-méthyl-benzoïque.



Préparée comme la précédente à partir du p-crésol. Cristaux jaunes fondant à 139°.

0,2157 gr. subst. ont donné 0,2040 gr. SO₄Ba
 Calculé pour C₁₄H₁₃ONS S 13,16%
 Trouvé „ 13,0%

Thioanilide de l'acide 2,4-dioxy-benzoïque.

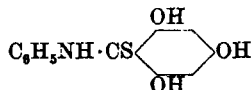


Ce corps a été déjà préparé par *Karrer* et *Weiss*, ainsi que par *Mayer* et *Mombour*.

5,5 gr. de résorcine, 6,7 gr. de phénylsénévol et 10 gr. de chlorure d'aluminium sont broyés dans un mortier. Après deux jours la masse est traitée par l'eau glacée et cristallisée dans l'acide acétique. Cristaux jaunes fondant à 175—176° (*K.* et *W.* 176°; *M.* et *M.* 182°).

0,1908 gr. subst. ont donné 0,1790 gr. SO₄Ba
 0,1630 gr. subst. ont donné 0,1565 gr. SO₄Ba
 Calculé pour C₁₃H₁₁O₂NS S 13,06%
 Trouvé „ 12,9; 13,19%

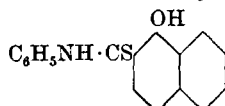
Thioanilide de l'acide 2,4,6-trioxy-benzoïque.



3,3 gr. de phénylsénévol, 3,1 gr. de phloroglucine et 10 gr. de chlorure d'aluminium sont traités comme ci-dessus. Petites aiguilles jaunes fondant à 160—161°.

0,2358 gr. subst. ont donné 0,2110 gr. SO₄Ba
 Calculé pour C₁₃H₁₁O₃NS S 12,26%
 Trouvé „ 12,24%

Thioanilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque.



Elle a déjà été préparée par *Mayer* et *Mombour* par la méthode de *Gattermann*.

Un mélange de 4,5 gr. de phénylsénévol, 4,8 gr. d' α -naphtol et 10 gr. de chlorure d'aluminium est broyé dans un mortier. La masse obtenue est traitée par l'eau et cristallisée dans l'acide acétique. Petits cristaux jaunes fondant à 182—183° (*M.* et *M.* 183° à 184°). Rendement 80%. La solution dans la soude est jaune.

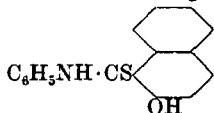
0,2158 gr. subst.	ont donné	0,1800 gr. SO ₄ Ba
0,2098 gr. subst.	ont donné	0,1740 gr. SO ₄ Ba
Calculé pour C ₁₇ H ₁₃ ONS	S	11,47%
Trouvé	„	11,5; 11,4%

En chauffant la solution alcoolique de cette thioanilide avec de l'oxyde de plomb, elle est rapidement désulfurée. Il se forme l'anilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque fondant à 153—154°, déjà décrite par *Anschütz*, *Weber* et *Runkel*¹⁾.

Par la méthode de *Karrer* et *Weiss*, le phénylsénévol se condense avec l' α -naphtol pour former très probablement²⁾ la thioanilide de l'acide 1-oxy-4-naphtoïque, fondant à 204—205°; sa solution dans la soude est presque incolore. Nous avons préparé ce corps et l'avons désulfuré en chauffant sa solution alcoolique avec de l'oxyde mercurique précipité. On obtient ainsi l'anilide de l'acide 1-oxy-4-naphtoïque, qui est purifiée par cristallisation dans l'alcool. Elle fond à 144—145°.

0,1925 gr. subst.	ont donné	9,5 cm ³ N ₂ (20°, 720 mm.)
0,2540 gr. subst.	ont donné	11,8 cm ³ N ₂ (20°, 720 mm.)
Calculé pour C ₁₇ H ₁₃ O ₂ N	N	5,32%
Trouvé	„	5,4; 5,3%

Thioanilide de l'acide 2-oxy-1-naphtoïque.



Préparée comme la précédente à partir de 4,5 gr. de phénylsénévol, 5 gr. de β -naphtol et 10 gr. de chlorure d'aluminium. On obtient, en mauvais rendement, des cristaux d'un jaune brunâtre fondant à 99—100°. Sa solution dans la soude est de la même couleur.

0,2230 gr. subst.	ont donné	0,1880 gr. SO ₄ Ba
Calculé pour C ₁₇ H ₁₃ ONS	S	11,47%
Trouvé	„	11,57%

Neuchâtel, Institut de Chimie de l'Université.

¹⁾ A. 346, 363 (1906).

²⁾ Cf. *Karrer* et *Weiss*, loc. cit.; *Mayer* et *Mombour*, loc. cit.

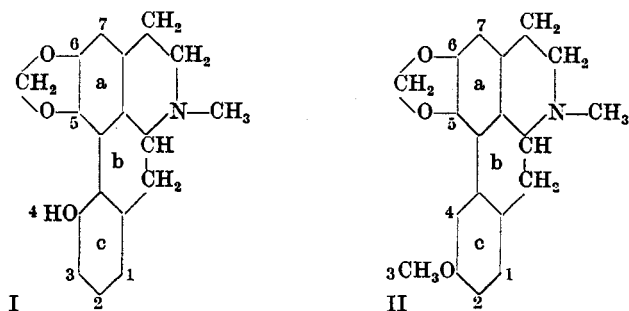
Synthese von l-Pukatein-methyläther

von George Barger und Emil Schlittler.

(4. II. 32.)

I. Theoretischer Teil.

Von *Aston*¹⁾ sind aus der Rinde des Pukateabaumes (*Laurelia Novae Zelandiae*) drei Alkaloide isoliert worden, die er Pukatein, Laurelin und Laurepukin nannte. *Barger* und *Girardet*²⁾ haben für Pukatein (I) und für Laurelin (II) folgende Formeln vorgeschlagen.



Dass es sich bei Pukatein und Laurelin um Aporphin-alkaloide handelt, wurde vermutet, weil der Pukateabaum den Monimiaceen angehört, die verwandt sind mit den aporphin-alkaloidhaltigen Lauraceen³⁾; durch Abbau beider Alkaloide wurde dies sichergestellt.

Im Verhalten beim *Hofmann*'schen Abbau zeigten beide Alkaloide sehr grosse Ähnlichkeit mit den in ihrer Struktur eindeutig bestimmten Aporphin-Alkaloiden. Oxydation mit Salpetersäure nach *Warnat*⁴⁾ lieferte eine 1,2,3,4-Benzol-tetracarbonsäure, deren Methyl-ester mit dem Mellophansäure-methylester aus Glaucin keine Schmelzpunktsdepression ergab⁵⁾.

Auf diese Weise war die Zugehörigkeit der beiden Alkaloide zur Gruppe des Aporphins einwandfrei festgestellt; in bezug auf die Substituenten in dem partiell-hydrierten Phenanthrenring waren die Autoren mehr auf Vermutungen angewiesen. Wenn sie für Pukatein und Laurelin obige Konstitutionsformeln aufstellten, sind sie von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen:

¹⁾ Soc. **97**, 1381 (1910).

²⁾ Helv. **14**, 481 ff. (1931).

³⁾ *Barger* und *Silberschmidt*, Soc. **1928**, 2919.

⁴⁾ B. **58**, 2768 (1925); B. **61**, 322 (1928).

⁵⁾ *Barger* und *Girardet*, Helv. **14**, 499 (1931).

Der positive Ausfall der *Pellagri*-Reaktion¹⁾ für das Pukatein verlangt eine freie Stellung in para zu der phenolischen Hydroxylgruppe, folglich kann diese nicht im Kern a) (vgl. obige Formel), sondern nur im Kern c) in 1- oder 4-Stellung sein. Durch Oxydation von Pukatein-methyläther mit alkalischem Permanganat erhielt *Girardet* o-Methoxy-phthalsäure; entstammt diese dem unteren Benzolkern c), so ist dies wiederum ein Beweis, dass die Methoxylgruppe im Pukatein-methyläther in Stellung 1 oder 4 sein muss.

Hätten wir die Methylendioxygruppe in 2,3-Stellung, so müssten wir bei der Abspaltung sämtlicher Äthergruppen eine Pyrogallol-Eisen(III)chloridreaktion erhalten und nicht die tatsächlich beobachtete Brenzcatechinfärbung. Daraus folgt, dass die phenolische Hydroxylgruppe in Kern c) und die Methylendioxygruppe in Kern a) sitzt.

Was die letztere betrifft, ist noch zwischen 5,6- und 6,7-Stellung zu entscheiden, jedoch wird Substitution in 6,7-Stellung nur in einem einzigen Falle vermutet²⁾, so dass es gerechtfertigt erschien, wenn man vorderhand Substitution in 5,6-Stellung annahm. Das synthetisierte 4-Methoxy-6,7-methylendioxy-phenanthren³⁾ war nicht identisch mit dem Abbauprodukt des natürlichen Alkaloides, Substitution in 1,6,7 konnte mit ziemlicher Sicherheit ausser Betracht gelassen werden.

Substitution durch eine Methoxylgruppe in 1 ist bei keinem Aporphin-Alkaloid bekannt und es erschien durchaus angezeigt, zuerst die Synthese von 4-Methoxy-5,6-methylendioxy-aporphin zu unternehmen, dessen l-Form sich identisch erweisen sollte mit dem O-Methyläther des natürlichen Pukateins. Diese vielleicht stark auf Analogieschlüssen und Ähnlichkeiten beruhende Strukturhypothese ist jedoch durch die Identität der synthetischen und der natürlichen Produkte exakt bewiesen worden.

Für die Synthese standen mehrere Wege offen. Eine Möglichkeit beruht auf folgender Beobachtung von *Hope* und *Robinson*⁴⁾: Cotarnin und die zugehörigen Pseudobasen können sich mit Derivaten von o-Nitrotoluol zu o'-Nitrobenzyl-isochinolininen kondensieren. Nach Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe kann dann nach *Pschorr*⁵⁾ ein Aporphinderivat erhalten werden, wenn die 8-Stellung des Isochinolinringes frei ist. Auf diesem Wege haben *Gadamer*, *Oberlin* und *Schoeler*⁶⁾ die Muttersubstanz dieser Gruppe, das Aporphin selbst, dargestellt (III).

¹⁾ *Gadamer*, Arch. Pharm. **249**, 509 (1911).

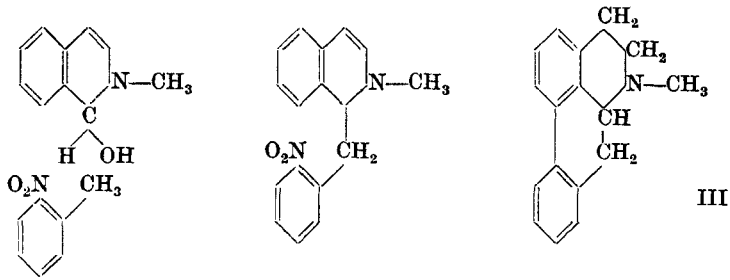
²⁾ *Kitasato*, Acta Phytochimica **3**, part. 2.

³⁾ *Girardet*, Helv. **14**, 514 (1931).

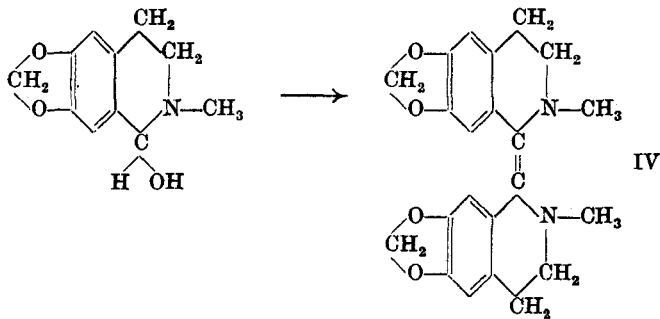
⁴⁾ Soc. **99**, 2114 (1911).

⁵⁾ B. **29**, 496 (1896).

⁶⁾ Arch. Pharm. **263**, 81 (1925).



Diese Methode ist von *Robinson*¹⁾ zur Synthese von iso-Apomorphin-dimethyläther verwendet worden. Sie kam jedoch für uns nicht in Frage, da *Robinson* und *Robinson*²⁾ schon 1914 feststellten, dass Basen vom Hydrastinin-Typus (wohl infolge sterischer Hinderung) nicht mit Derivaten von o-Nitrotoluol reagieren, sondern unter dem Einfluss von Natrium-äthylat eine Autokondensation, wahrscheinlich zu einem Di-anhydro-di-hydrastinin, erleiden (IV).

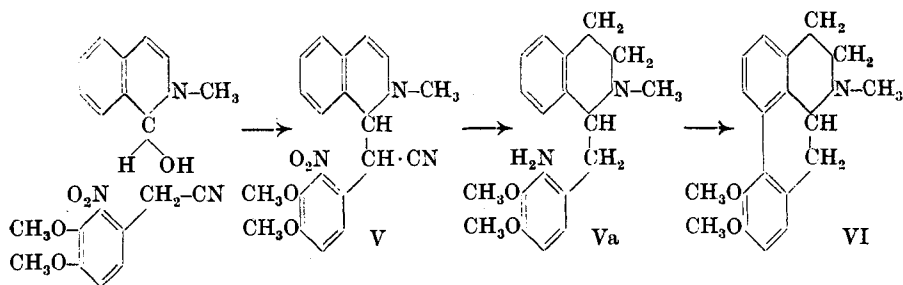


Ein zweiter, ähnlicher Weg wurde von *Pschorr* und *Avenarius*³⁾ bei ihrer Synthese des Apomorphin-dimethyläthers eingeschlagen. Nach diesen Autoren soll durch Kondensation der Pseudobase von N-Methylisochinolin mit 2-Nitro-3,4-dimethoxy-benzylcyanid das Nitril (V) entstehen. Durch Erhitzen dieses Nitrils mit konz. Salzsäure soll die Nitrilgruppe verseift und Kohlendioxyd abgespalten werden. Zugabe von Zinn zu diesem Reaktionsgemisch soll dann weiter die Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe und die Reduktion des Dihydro-isochinolins zu einem Tetrahydro-isochinolin zur Folge haben. Das resultierende 1(2'-Amino-3',4'-dimethoxybenzyl)-N-methyl-tetrahydro-isochinolin (Va) kann durch *Pschorr*'schen Ringschluss in Apomorphin-dimethyläther übergeführt werden (VI).

¹⁾ Soc. 1926, 1987.

²⁾ Soc. 1914, 1456; Soc. 1926, 1988.

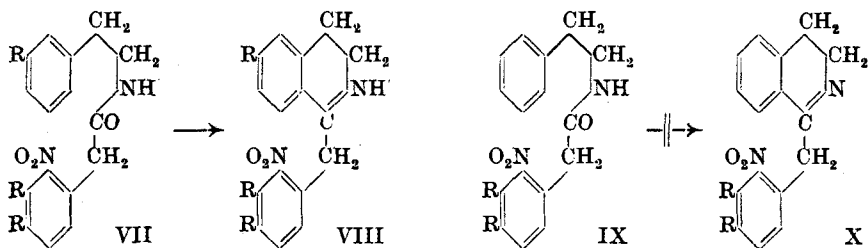
³⁾ B. 62, 321 (1929).



Später haben *Gulland* und *Virden*¹⁾ diese Synthese nicht wiederholen können.

Der dritte Weg, den auch wir beschrrieben haben, wurde recht oft zur Synthese zahlreicher Isochinolin- und Aporphin-Derivate beschrrieben. Nach der ursprünglich von *Bischler* und *Napieralski*²⁾ gefundenen Isochinolinsynthese wird aus einem Säureamid (XI) unter Anwendung von Entwässerungsmitteln, wie Phosphorverbindungen, das Isochinolinderivat (XII) erhalten, von dem man schliesslich mit Hilfe des *Pschorr*'schen Ringschlusses zu einem Phenanthrenderivat (XV) gelangt. Als Kondensationsmittel dienen Phosphorpentoxyd (*Bischler*, *Pictet*, *Spaeth*), Phosphorpentachlorid (*Haworth*, *Gulland*) und Phosphoroxychlorid (*Kondo*, E. P. 348956).

Kürzlich haben *Kondo* und *Ishiwata*³⁾ gezeigt, dass bei einem Säureamid, das eine 2'-Nitrogruppe enthält, nur Isochinolinschluss eintritt, wenn in Stellung 6 ein Substituent steht — so lässt sich VII zu VIII, nicht aber IX zu X kondensieren:

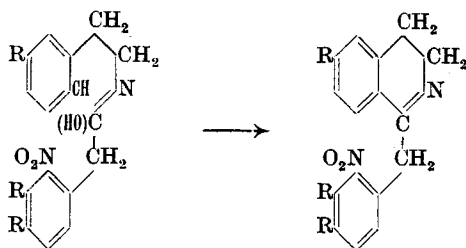


Im Falle der Kondensation von VII zu VIII ist die grössere Reaktionsfähigkeit des ringschliessenden Wasserstoff-Atoms durch den para-ständigen Substituenten bedingt; schreiben wir das substituierte Amid in seiner enolischen Form, so ist der Reaktionsmechanismus klar ersichtlich:

¹⁾ Soc. 1929, 1794.

²⁾ B. 26, 1903 (1893).

³⁾ B. 64, 1533 (1931).



Im Falle der Kondensation von IX zu X ist die Aktivität des ringschliessenden Wasserstoff-Atoms nicht vorhanden. Andererseits aber aktiviert die Nitrogruppe des Benzylrestes die in o-Stellung stehende Methylengruppe und es tritt Anhydrierung in einer anderen Richtung ein. *Kondo* und *Ishiwata* sind der Ansicht, dass in diesem Falle aus dem System $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$ ein Körper der Konstitution $-\text{CH}=\text{C}=\text{N}-$ entsteht, jedoch ist die Existenz einer solchen Verbindung keineswegs erwiesen. *Kay* und *Pictet*¹⁾ fanden als erste bei dem Versuch der Synthese von Apomorphin-dimethyläther diese in anderer Richtung verlaufende Wasserabspaltung; sie haben die Formel $-\text{CH}=\text{C}=\text{N}-$ als möglich aufgestellt; doch erwähnen auch sie, dass dieselbe bei weitem nicht als erwiesen betrachtet werden dürfe.

Ohne an der Hypothese von *Kondo* irgendwelche Kritik zu üben, fragen wir uns, ob das Zustandekommen des Isochinolin-Ringschlusses nicht wenigstens in einem gewissen Masse vom Dehydratisierungsmittel abhängig ist. Tatsächlich ist es bemerkenswert, dass *Spaeth*²⁾ bei der Synthese des Apomorphin-dimethyläthers den Ringschluss durch Phosphorperoxyd wenigstens in einer Ausbeute von 21% erreichen konnte, während *Gulland*, *Haworth* und *Viriden*³⁾ nach Behandlung des nämlichen Amides mit Phosphorperoxyd keine basische Substanz isolieren konnten. Wir würden diese Frage nicht berühren, wenn wir nicht die sonderbare Tatsache gefunden hätten, dass bei der Synthese von Laurelin (siehe folgende Arbeit) der Ringschluss mit Phosphorperoxyd vollständig versagt, dass jedoch bei der Synthese von Pukatein-methyläther für den Isochinolin-Ringschluss sowohl Phosphorperoxyd als auch Phosphorperoxyd verwendet werden können. Unserer Ansicht nach ist das Phosphorperoxyd das allgemeiner verwendbare Kondensationsmittel.

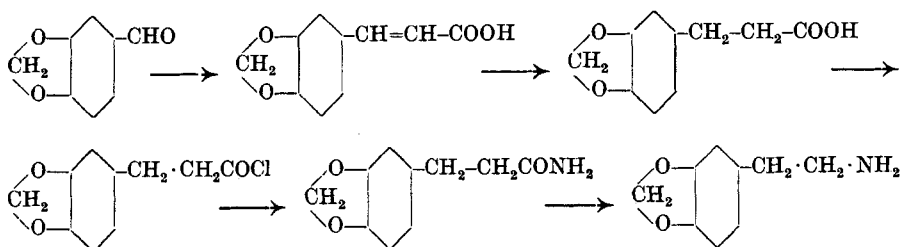
Als Ausgangsmaterial für die Synthese von Pukatein-methyläther benötigten wir Homopiperonylamin und 2-Nitro-3-methoxyphenyllessigsäure.

¹⁾ Soc. 103, 950 (1913).

²⁾ B. 62, 329 (1929).

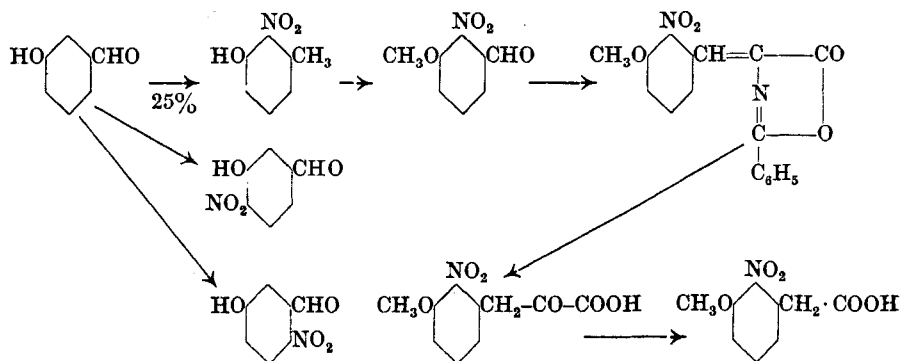
³⁾ Soc. 1929, 1666.

Homopiperonylamin stellten wir uns nach *Perkin, Haworth* und *Rankin*¹⁾ auf folgendem Wege dar:



Die Ausbeuten der einzelnen Etappen sind sehr gut, mit Ausnahme des *Hofmann'schen* Abbaues²⁾. Zur Darstellung von Homopiperonylamin bestehen zwar noch andere Wege, so die Reduktion des durch Kondensation von Piperonal mit Nitromethan erhaltenen ω -Nitrostyrols mit Eisessig und Zinkstaub in alkoholischer Lösung. Das erhaltene Oxim des Homopiperonylaldehyds wird dann weiter mit Natriumamalgam zu Homopiperonylamin reduziert³⁾. Die schlechten Ausbeuten dieses Verfahrens wurden ausserordentlich verbessert, als es *Tanaka* und *Midzuno*⁴⁾ gelang, obiges ω -Nitrostyrol elektrolytisch zu reduzieren. Wir halten dieses Verfahren dem unsrigen für weit überlegen; wir haben es nur deshalb nicht verwendet, weil wir damals noch nicht im Besitze der genauen Angaben über die elektrolytische Reduktion waren.

2-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure suchten wir uns zuerst in ähnlicher Weise wie *Pschorr* und *Avenarius*⁵⁾ nach folgendem Schema darzustellen:



¹⁾ Soc. **125**, 1693 (1924).

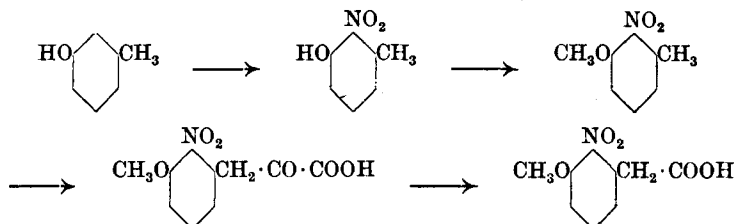
²⁾ *Decker*, A. **395**, 291 (1912).

³⁾ *Rosenmund*, B. **43**, 3412 (1910).

⁴⁾ C. **1929**, I, 2978; vgl. auch *Jansen*, R. **1931**, 307 ff.

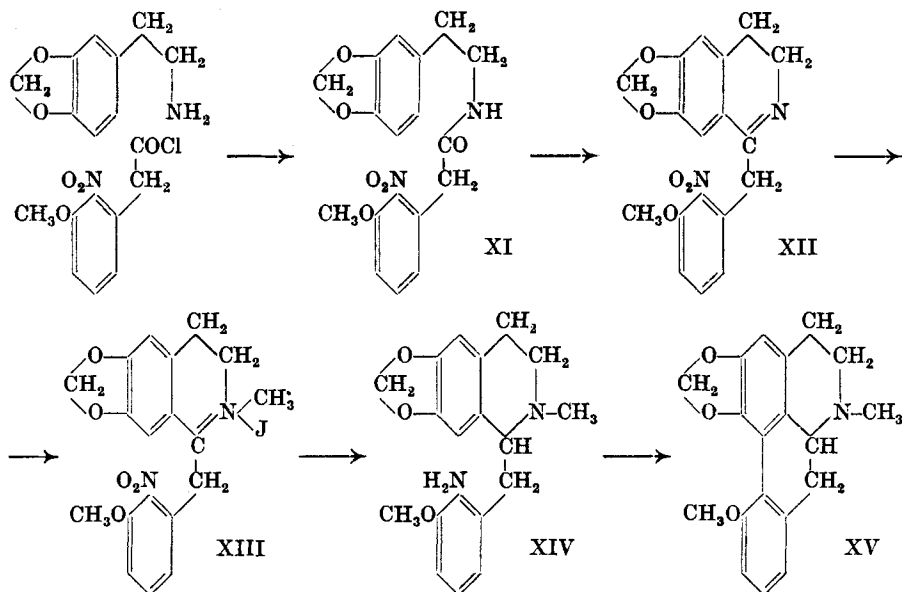
⁵⁾ B. **62**, 321 (1929).

m-Oxybenzaldehyd wurde nitriert¹⁾ und der Methyläther des 2-Nitro-3-oxybenzaldehyds mit Hippursäure zu obigem Azlacton kondensiert. Da die Aufspaltung des Azlactons nach *Pschorr* mit wässrig-alkoholischer Salzsäure im Bombenrohr nur mit einer Ausbeute von 20% gelang, haben wir diesen Weg verlassen. 2-Nitro-3-methoxyphenyllessigsäure wurde dann folgendermassen dargestellt²⁾:



m-Kresol wurde in Stellung 2 nitriert³⁾ und der Methyläther des 2-Nitro-m-kresols⁴⁾ mit Äthylloxalat zu 2-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure kondensiert und diese mit Wasserstoffperoxyd zu 2-Nitro-3-methoxy-phenyllessigsäure oxydiert⁵⁾.

Die Synthese von Pukatein-methyläther wurde dann nach folgendem Schema durchgeführt:



¹⁾ *Rieche*, B. **22**, 2348 (1889); *Friedländer und Schreiber*, B. **28**, 1385 (1895).

²⁾ *Blaikie und Perkin*, Soc. **125**, 310 (1924).

³⁾ *Gibson*, Soc. **123**, 1269 (1923).

⁴⁾ *Haworth und Lapworth*, Soc. **123**, 2986 (1923); *Hodgson und Nixon*, Soc. **1930**, 2168; *Corbellini und Ravazzioni*, Atti Accad. Linc. **13**, 132 (1931).

⁵⁾ *Blaikie und Perkin*, Soc. **125**, 310 (1924).

Aus Homopiperonylamin und 2-Nitro-3-methoxy-phenacetylchlorid erhielten wir das β -(3,4-Methylenedioxyphenyl)-äthyl-2'-nitro-3'-methoxy-phenacetamid (XI). Dieses erleidet sowohl beim Erhitzen in Toluol mit Phosphorperoxyd (*Spaeth*), als auch beim Stehenlassen seiner Lösung in Chloroform mit Phosphorpentachlorid (*Haworth*) Ringschluss zu dem entsprechenden Isochinolinderivat (XII). Die letztgenannte Methode ist in diesem Falle einfacher und gestattet das Verarbeiten von grösseren Mengen. Der Isochinolinkörper (XII) wird im Bombenrohr mit überschüssigem Methyljodid methyliert und das Jodmethylat (XIII) mit Zinkstaub und Salzsäure zu dem 2'-Amino-3'-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-benzyl-2-methyl-tetrahydro-isochinolin reduziert (XIV). Diese Base selbst ist ein Öl, liefert aber ein krystallisiertes Dihydrochlorid. Dieses Dihydrochlorid wird in einer Mischung von Methylalkohol und 2-n. Schwefelsäure diazotiert und der Phenanthrenringschluss durch Erhitzen des Diazoniumsalzes in Methylalkohol erreicht (XV).

Wir halten diese Modifikation des *Pschorr'schen* Kupferpulververfahrens durch *Haworth* und *Gulland*¹⁾ für äusserst zweckmässig; wenn auch die Menge der phenolischen Nebenprodukte etwas grösser wird, sind doch die Ausbeuten an Aporphinkörpern erheblich höher als nach dem ursprünglichen Verfahren.

Der Pukatein-methyläther wurde als mässig lösliches Jodid isoliert, dessen Reinigung ziemlich leicht gelingt. Schon bei einer ganzen Reihe von Aporphinalkaloiden ist Weinsäure mit Erfolg zur Spaltung in die optischen Antipoden verwendet worden; wir haben auch zur Spaltung von Pukatein-methyläther d- und l-Weinsäure gebraucht und sind dabei zu einem l-Methyl-pukatein-d-tartrat und zu einem l-Methyl-pukatein gekommen, die sowohl in Drehwerten als auch in Schmelz- und Misch-Schmelzpunkten vollständig übereinstimmen mit den natürlichen Produkten.

Die Farbreaktionen des synthetischen Pukatein-methyläthers sind identisch mit denjenigen des natürlichen Alkaloides²⁾.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung von Homopiperonylamin.

1. Piperonyl-acrylsäure³⁾.

235 g Piperonal und 350 g Malonsäure wurden in 700 cm³ Pyridinbasen unter Zusatz von 11 cm³ Piperidin auf dem Wasserbad während einer Stunde erwärmt. Nach Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung wurde 5 Minuten über freier Flamme zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch in eine grosse Menge angesäuerten Wassers gegossen. Mikroskopische Krystalle aus 20-proz. Alkohol, Smp. 238°, Ausbeute 89%.

¹⁾ Soc. 1928, 581.

²⁾ *Barger* und *Girardet*, Helv. 14, 493 (1931).

³⁾ Soc. 125, 1693 (1924).

2. 3,4-Methylenedioxy-phenyl-propionsäure¹⁾.

Diese Säure wurde dargestellt durch Reduktion der Piperonyl-acrylsäure mit Natriumamalgam. Nadeln aus Ligroin, Smp. 84°, Ausbeute 75%.

3. 3,4-Methylenedioxy-phenyl-propionamid²⁾.

90 g obiger Propionsäure wurden in 310 cm³ Chloroform gelöst, mit 67 cm³ Thionylchlorid 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf in 890 cm³ konz. Ammoniak (d = 0,88), das 37 g festes Natriumhydroxyd enthielt, sorgfältig eingegossen. Das Chloroform wird durch Destillation entfernt, etwas Wasser zugefügt und sowie der gesamte Niederschlag in Lösung gegangen ist, von teerigen Rückständen abfiltriert. Beim Abkühlen scheidet sich das 3,4-Methylenedioxy-phenyl-propionamid krystallin aus. Nadelchen aus Benzol, Smp. 123°. Ausbeute 76%.

4. Homopiperonylamin³⁾.

Der *Hofmann'sche* Abbau zum Homopiperonylamin wurde durchgeführt mit der genau berechneten Menge Natriumhypochlorit, nach Bedingungen, die von *Decker* genau ausgearbeitet worden sind. Beim Arbeiten mit kleinen Mengen gelingt die Operation leicht, beim Arbeiten mit 50 g und grösseren Quantitäten sinkt die Ausbeute infolge Bildung von Nebenprodukten erheblich. Beim Abbau von 50 g Propionamid erzielten wir eine durchschnittliche Ausbeute von 46%. Homopiperonylamin wurde gereinigt durch Destillation im Vakuum (Sdp. 11 mm 131°) oder durch Umkrystallisieren des Hydrochlorides aus absoluten Alkohol. Smp. 209°.

B. Darstellung von 2-Nitro-3-methoxy-phenyllessigsäure.

1. 1-Methyl-2-nitro-3-oxybenzol⁴⁾ 5).

500 g m-Kresol wurden in Portionen von je 100 g in 370 cm³ rauchender Schwefelsäure (6—10% SO₃) gelöst und unter guter Eiskühlung langsam eine Mischung von 43 cm³ rauchender Salpetersäure (d = 1,5) und 100 cm³ rauchender Schwefelsäure (6—10% SO₃) eingetropfelt. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden je 150 cm³ Wasser zugefügt und mit überhitztem Wasserdampf von ungefähr 150° destilliert. Das 1-Methyl-2-nitro-3-oxybenzol geht als eine gelbe, butterartige Masse über, diese wird mit Äther ausgezogen, nach dem Trocknen des Äthers dieser abgedampft und das zurückbleibende Öl, das bei längerem Stehen krystallisierte, ohne weitere Reinigung für die nächste Operation verwendet. Ausbeute: 554 g.

Nach Untersuchungen von *Gibson*⁴⁾ wird bei der Nitrierung von m-Kresol nach diesem Verfahren nur das isomere 4-Nitro-m-kresol in geringer Menge gebildet, währenddem überhaupt kein 6-Nitro-m-kresol erhalten wird. Nach der Methylierung ist die Trennung des öligen 4-Nitro-3-methoxy-1-methylbenzols von dem festen 2-Nitro-3-methoxy-1-methylbenzol leicht möglich (vgl. auch *Gibson*).

2. 1-Methyl-2-nitro-3-methoxybenzol⁶⁾.

183 g 1-Methyl-2-nitro-3-oxybenzol wurden innig mit 245 g wasserfreiem Kaliumcarbonat vermischt, wobei unter starker Wärmeentwicklung Bildung des intensiv roten Kaliumsalzes eintritt.

Dieses Kaliumsalz wurde in 850 cm³ Xylol mit 150 cm³ Dimethylsulfat während 6—8 Stunden erhitzt, wobei öfters der feste Bodenkörper mit einem Glasstab zerstoßen

¹⁾ Soc. 91, 1079 (1907).

²⁾ Soc. 125, 1693 (1924).

³⁾ A. 395, 291 (1912).

⁴⁾ Soc. 123, 1269 (1923).

⁵⁾ Soc. 1928, 2341.

⁶⁾ *Haworth* und *Lapworth*, Soc. 123, 2986 (1923); *Hodgson* und *Nixon*, Soc. 1930, 2168; *Corbellini* und *Ravazzioni*, Atti Accad. Linc. 13, 132 (1931).

wurde. Nach 2 und nach 4 Stunden wurden nochmals je 30 cm³ Dimethylsulfat zugesetzt, nach 8 Stunden ist die rote Farbe vollständig verschwunden. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei zuerst das Xylol, dann eine kleine Menge nicht nitriertes m-Methylanisol und schliesslich der gewünschte Methyläther des 1-Methyl-2-nitro-3-oxybenzols überging. Zur Destillation ist immerhin eine ziemlich grosse Menge Dampf nötig, so betrug die überdestillierte Wassermenge für 320 g Substanz ca. 25 Liter. Der krystallinisch ausfallende Äther ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Aus Alkohol schwachgelbe, grosse hexagonale Platten, Smp. 54°.

3. 2-Nitro-3-methoxyphenyl-brenztraubensäure¹⁾.

24,3 g Kaliummetall wurden unter heissem Xylol geschüttelt, bis eine feinkörnige Verteilung eingetreten war, das Xylol durch Dekantation entfernt und das Kaliummetall zweimal mit absolutem Äther gewaschen. Dann wurden 750 cm³ absoluten Äthers zugegeben und eine Mischung von 35 cm³ absolutem Alkohol und 32 cm³ absolutem Äther derart zugefügt, dass der Äther nicht in allzu starkes Sieden geriet. Nach einer halben Stunde hatten sich im Rundkolben reichliche Mengen von Kaliumäthylat abgeschieden, worauf 91 g Äthyloxalat und nach gutem Kühlen 104 g des 2-Nitro-3-methoxytoluols, gelöst in möglichst wenig absolutem Äther, zugegeben wurden. Die Mischung wurde für 18 Stunden bei einer Temperatur von 38° gehalten, dann wurde zu dem ausgeschiedenen dunkelroten Kaliumsalz der 2-Nitro-3-methoxyphenyl-brenztraubensäure genügend Wasser zugegeben und die wässrige von der ätherischen Schicht im Scheidetrichter abgetrennt. Die tiefdunkelrote wässrige Lösung wurde zweimal mit Äther gewaschen und hierauf die Brenztraubensäure durch einen geringen Überschuss an Salzsäure ausgefällt. Die Substanz bildet ein rotes Öl, das sich beim Stehen im Eisschrank zu einem gelbbraunen Körper verfestigte. Die Säure wurde weiter nicht gereinigt.

4. 2-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure¹⁾.

Diese Säure wurde nach den Angaben von *Blaikie* und *Perkin* durch Oxydation obiger Brenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd dargestellt. Lange schwach gelbliche Nadeln aus W. Smp. 137°.

C. Synthese von l-Pukatein-methyläther.

1. β -(3,4-Methylendioxyphenyl)-äthyl-2'-nitro-3'-methoxy-phenacetamid (XI).

29,6 g 2-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure wurden in 150 cm³ Chloroform mit 93 cm³ Thionylchlorid versetzt und hierauf während 2 Stunden auf ca. 40° erwärmt. Nach beendeter Salzsäureentwicklung werden Chloroform und überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Die letzten Reste von Thionylchlorid wurden durch eintägiges Stehen im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd beseitigt. Zu der mit Leitungswasser gekühlten Lösung von Homopiperonylamin (aus 30 g Chlorhydrat) in 400 cm³ Benzol wurde portionsweise das Säurechlorid der 2-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure gegeben. Nach halbstündigem Stehen wurde die entstandene Salzsäure durch Zufügen von 125 cm³ 1-n. Kaliumhydroxyd neutralisiert und das Amid, das in Benzol ziemlich löslich ist, durch Zusatz von weiteren 900 cm³ Benzol vollständig gelöst. Aus der getrockneten benzolischen Lösung fielen beim Einengen auf 700 cm³ 34 g

¹⁾ Soc. 125, 310 (1924).

ziemlich reinen Amides aus, durch Konzentration auf 250 cm³ konnten noch weitere 4 g gewonnen werden. Ausbeute 80%. Smp. 143° (aus Methylalkohol). Seidige, leicht verfilzende Nadelchen.

5,010 mg Subst. gaben 11,055 mg CO₂ und 2,28 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₈ O ₅ N ₂	Ber. C 60,33	H 5,03%
	Gef. „ 60,20	„ 5,05%

2. 2'-Nitro-3'-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinolin (XII).

Je 5 g Amid wurden in einem 200 cm³ Destillierkolben in 50 cm³ Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Leitungswasser je 6 g Phosphorpentachlorid zugegeben. Nachdem die zuerst etwas stürmische Reaktion sich gemildert hatte, wurde der Kolben verschlossen und unter öfterem Umschütteln ca. 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach zwei Tagen wurde Chloroform und Phosphoroxychlorid im Vakuum entfernt, der zurückbleibende gelbe Kuchen eine Stunde im Vakuum auf ca. 60° erhitzt und dann jeder Kolben mit 500—600 cm³ siedendem Wasser portionsweise extrahiert. Bis auf geringe Teermengen ging dabei alles in Lösung. Die Base wurde direkt aus der heissen Lösung mit Ammoniak abgeschieden, nach Stehen in Eis wurden am folgenden Tag 26 g rohe Isochinolinbase erhalten (aus 38 g Amid). Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol, lange ganz schwach gelbliche Nadeln. Smp. 176° (zu einer roten Flüssigkeit). Ausbeute 65%.

4,896 mg Subst. gaben 11,400 mg CO₂ und 2,07 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₆ O ₅ N ₂	Ber. C 63,53	H 4,71%
	Gef. „ 63,51	„ 4,69%

3. 2'-Nitro-3'-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinolinjodmethylat.

Je 3,8 g umkrystallisiertes Dihydro-isochinolinprodukt wurden im Bombenrohr mit 12 cm³ Methyljodid 20 Minuten auf 100° erhitzt. Der Inhalt mehrerer Bombenröhren wurde vereinigt und 24 Stunden lang im Soxhlet-Apparat mit absoluten Äther ausgezogen, dadurch wurden Spuren nicht methylierter Base und geringe Mengen teeriger Produkte entfernt. Smp. 237° u. Z. (aus Wasser).

4,291 mg Subst. gaben 7,485 mg CO₂ und 1,52 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₉ O ₅ N ₂ J	Ber. C 47,30	H 3,94%
	Gef. „ 47,58	„ 3,93%

4. 2'-Amino-3'-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-benzyl-2-methyl-tetrahydro-isochinolin (XIV).

15,8 g Jodmethylat wurden in 158 cm³ konz. Salzsäure und 158 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und innerhalb einer halben Stunde durch Zugabe von 47 g Zinkstaub reduziert. Die nur noch schwach gelbliche Lösung wurde wiederholt mit Äther aus-

gezogen, dann mit Kaliumhydroxyd stark alkalisch gemacht und die Aminobase in Äther aufgenommen. Nach einmaligem Ausziehen der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure und wieder Aufnehmen in Äther wird dieser nach gutem Trocknen abgedampft und das zurückbleibende braunrote Öl im Exsikkator von Feuchtigkeitsspuren befreit. Dann wurde es in Chloroform gelöst und trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das in Chloroform vorerst lösliche Dihydrochlorid der Aminobase wurde mit Petroläther (60—80°) krystallinisch ausgefällt, der erhaltene grün-schwarze Niederschlag wiederholt mit Aceton ausgekocht und schliesslich aus absoluten Alkohol-Petroläther umkrystallisiert. So erhält man das Dihydrochlorid mit nur noch ganz schwach grauer Farbe; es ist in Wasser beinahe unbegrenzt löslich. Smp. 238—241°. Ausbeute 61%.

4,321 mg Subst. gaben 8,96 mg CO₂ und 2,36 mg H₂O

23,78 mg Subst. gaben 18,01 mg AgCl

C₁₉H₂₄O₃N₂Cl₂ Ber. C 57,1 H 6,0 Cl 18,4%

Gef. „ 56,6 „ 6,1 „ 18,7%

5. Racem. Pukatein-methyläther (XV).

7,4 g umkrystallisiertes Aminodihydrochlorid wurden in 35 cm³ Methylalkohol und 35 cm³ 2-n. Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge einer kurz zuvor eingestellten 0,5-n. Natriumnitritlösung diazotiert. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich schon bei den ersten Tropfen Nitrit rotbraun. Nach vollendeter Diazotierung wird 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, wobei unter Stickstoffentwicklung Ringschluss zum Phenanthrenderivat eintritt. Die tiefrotbraune Lösung wurde dann während ca. 30 Minuten mit 11 cm³ konz. Salzsäure und 5,5 g Zinkstaub reduziert. Beim Verdünnen der Lösung fielen beträchtliche Mengen eines braunen Harzes aus. Die Methyl-pukateinbase wurde zweimal in Äther aufgenommen und diesem schliesslich durch möglichst wenig 2-n. Salzsäure entzogen. Die salzsaure Lösung wird durch vorsichtigen Ammoniakzusatz beinahe neutralisiert und dann mit einem grossen Überschuss an konz. Kaliumjodidlösung versetzt. Das Pukatein-methyläther-hydrojodid fiel ölig aus. Die Mutterlauge wurde sorgfältig abgossen und der ölige Rückstand mit möglichst wenig absoluten Alkohol zerrieben, wobei bald Krystallisation eintrat. Auf diese Weise konnten 0,8 g Pukatein-methyläther-hydrojodid in ziemlich reiner Form erhalten werden. Das Hydrojodid ist in absoluten Alkohol immerhin beträchtlich löslich; durch Aufarbeiten der alkoholischen Mutterlaugen konnten noch ca. 0,5 g reines Hydrojodid gewonnen werden. Die Ausbeuten an Methyl-pukatein sind sehr gering, verglichen mit den Ausbeuten an Laurelin (siehe nachfolgende Arbeit) und infolge der leichten Löslichkeit der Salze ist jegliches Umkrystallisieren mit ziemlichen Verlusten verbunden.

6. l-Pukatein-methyläther.

Aus 0,8 g racem. Methyl-pukatein-hydrojodid wurde 0,57 g ölige Methyl-pukateinbase erhalten. Diese wurde in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst und zu der heissen Lösung eine heisse Lösung von 0,3 g d-Weinsäure in 7 cm³ absolutem Alkohol zugesetzt. Das nach einem Tag ausgeschiedene krystallinische l-Methyl-pukatein-d-monotartrat zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol den Schmelzpunkt 232°, nat. Methyl-pukatein-d-tartrat besitzt den Schmelzpunkt 234°, Misch-Smp. 233°.

Synth. l-Methyl-pukatein-d-tartrat: (in 25-proz. Alkohol)
 $[\alpha] = -1,05^\circ$; L = 1, c = 0,72, t = 20°; $[\alpha]_D = -146,0^\circ$

Nat. Methyl-pukatein-d-tartrat: (in 25-proz. Alkohol)
 $[\alpha] = -0,95^\circ$; L = 1, c = 0,64, t = 20° $[\alpha]_D = -149,1^\circ$

Die Angabe von *Barger* und *Girardet*, dass die Rotation von nat. Methyl-pukatein-d-tartrat -173° betrage, beruht auf einem Irrtum.

0,25 g umkrystallisiertes l-Methyl-pukatein-d-tartrat lieferten uns 0,15 g l-Methyl-pukateinbase. Diese kann aus Äther, Petroläther oder auch vorteilhaft aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert werden.

Synth. l-Methyl-pukatein: Smp. 136° Misch.-Smp. 137°
 Nat. Methyl-pukatein: Smp. 137°

4,530 mg Subst. gaben 12,275 mg CO₂ und 2,480 mg H₂O

C ₁₃ H ₁₉ O ₃ N	Ber. C 73,80	H 6,14%
	Gef. „ 73,90	„ 6,08%

Synth. l-Methyl-pukatein: (in abs. Alkohol)
 $[\alpha] = -2,65^\circ$; L = 1, c = 1,05, t = 20°; $[\alpha]_D = -252^\circ$

Nat. Methyl-pukatein: (in abs. Alkohol)
 $[\alpha] = -2,60^\circ$; L = 1, c = 1,0, t = 20°; $[\alpha]_D = -260^\circ$

7. d-Methyl-pukatein.

Die Mutterlaugen der ursprünglichen Fällung mit d-Weinsäure und der ersten Krystallisation von l-Methyl-pukatein-d-tartrat wurden vereinigt und sehr stark eingeengt; weitere Krystallisation trat nicht mehr ein. Die d-Base wurde dann in Äther aufgenommen und das nach Abdampfen des Äthers hinterbleibende Öl (0,248 g) in 1,7 cm³ heissem absolutem Alkohol gelöst und eine heisse Lösung von 0,13 g l-Weinsäure in 5,3 cm³ absolutem Alkohol zugegeben. Das bis zum folgenden Tag ausgefallene d-Methyl-pukatein-l-monotartrat zeigte nach einmaliger Umkrystallisation aus 95-proz. Alkohol den Smp. 225°.

$[\alpha] = +1,05^\circ$; L = 1, c = 0,71, t = 20°; $[\alpha]_D = +147,5^\circ$
 (in 25-proz. Alkohol)

0,21 g umkrystallisiertes d-Methyl-pukatein-l-tartrat wurde in die ölige Base übergeführt, diese in absolutem Alkohol gelöst und

hierauf durch vorsichtigen Wasserzusatz krystallinisch ausgefällt. Smp. 136°.

$$[\alpha] = +2,77^{\circ}; L = 1, c = 1,08, t = 20^{\circ}; [\alpha]_D = +256,4^{\circ}$$

(in abs. Alkohol)

Sämtliche Schmelzpunkte dieser und der folgenden Arbeit sind unkorrigiert.

Wir sind der *Moray*-Stiftung der Universität Edinburgh für gewährte finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Die Mikroanalysen wurden teils durch Herrn Dr. *A. Schöller* (Berlin), teils durch Herrn Dr. *Hubert Roth* (Kaiser Wilhelm-Institut, Heidelberg) ausgeführt. Für ihre Arbeit sind wir beiden Herren zu Dank verpflichtet.

Medical Chemistry Dept. University of Edinburgh.

Synthese von l-Laurelin

von Emil Schlittler.

(4. II. 32.)

I. Theoretischer Teil.

Die Stellung der Substituenten im Laurelin wurde nach den gleichen Gesichtspunkten wie für das Pukatein abgeleitet (siehe vorstehende Arbeit). Die ziemlich enge Verwandtschaft der beiden Alkaloide liess *Barger* und *Girardet* sofort die Methylendioxygruppe dem Kern a) und die Methoxygruppe dem Kern c) zuteilen. (Formel I und II vorstehender Arbeit.) Die Isolierung von m-Methoxyphthalsäure bei der Oxydation mit Permanganat¹⁾ zeigte eindeutig, dass die Methoxygruppe sich nur in Stellung 2 oder 3 befinden könne. Eine Entscheidung der Frage ist in diesem Falle erheblich schwieriger, und Aporphin-Alkaloide können sowohl in 2,3-, als auch in 3,4-Stellung substituiert sein. Freilich hat *Girardet* auf Grund des Absorptionsspektrums von Laurelin²⁾ von Anfang an die Ansicht vertreten, dass es sich um Substitution in Stellung 3 handle.

Zur Synthese von Laurelin stand Homopiperonylamin von der Synthese des Pukatein-methyläthers zur Verfügung, ferner wurde dazu 2-Nitro-4-methoxy-phenylessigsäure benötigt³⁾. Diese Säure gewinnt man in ähnlicher Weise wie die 2-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure; es muss hier nur insofern ein Umweg gemacht werden, als p-Kresol unter gewöhnlichen Nitrierungsbedingungen in o-Stellung zur OH-Gruppe nitriert wird. Bei der Nitrierung des p-Kresyl-

¹⁾ *Barger* und *Girardet*, *Helv.* **14**, 500 (1931).

²⁾ *Soc.* **1931**, 2636.

³⁾ *Kermack*, *Perkin* und *Robinson*, *Soc.* **119**, 1630 (1921).

hierauf durch vorsichtigen Wasserzusatz krystallinisch ausgefällt. Smp. 136°.

$$[\alpha] = +2,77^{\circ}; L = 1, c = 1,08, t = 20^{\circ}; [\alpha]_D = +256,4^{\circ}$$

(in abs. Alkohol)

Sämtliche Schmelzpunkte dieser und der folgenden Arbeit sind unkorrigiert.

Wir sind der *Moray*-Stiftung der Universität Edinburgh für gewährte finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Die Mikroanalysen wurden teils durch Herrn Dr. *A. Schöller* (Berlin), teils durch Herrn Dr. *Hubert Roth* (Kaiser Wilhelm-Institut, Heidelberg) ausgeführt. Für ihre Arbeit sind wir beiden Herren zu Dank verpflichtet.

Medical Chemistry Dept. University of Edinburgh.

Synthese von l-Laurelin

von Emil Schlittler.

(4. II. 32.)

I. Theoretischer Teil.

Die Stellung der Substituenten im Laurelin wurde nach den gleichen Gesichtspunkten wie für das Pukatein abgeleitet (siehe vorstehende Arbeit). Die ziemlich enge Verwandtschaft der beiden Alkaloide liess *Barger* und *Girardet* sofort die Methylenedioxygruppe dem Kern a) und die Methoxygruppe dem Kern c) zuteilen. (Formel I und II vorstehender Arbeit.) Die Isolierung von m-Methoxyphthalsäure bei der Oxydation mit Permanganat¹⁾ zeigte eindeutig, dass die Methoxygruppe sich nur in Stellung 2 oder 3 befinden könne. Eine Entscheidung der Frage ist in diesem Falle erheblich schwieriger, und Aporphin-Alkaloide können sowohl in 2,3-, als auch in 3,4-Stellung substituiert sein. Freilich hat *Girardet* auf Grund des Absorptionsspektrums von Laurelin²⁾ von Anfang an die Ansicht vertreten, dass es sich um Substitution in Stellung 3 handle.

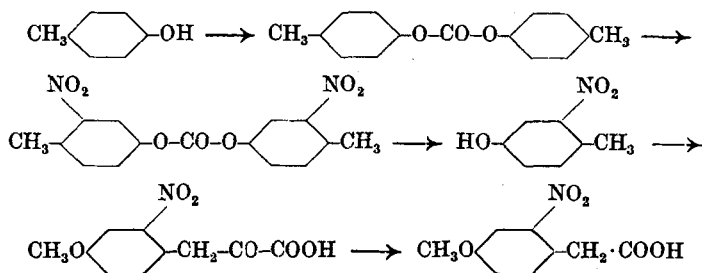
Zur Synthese von Laurelin stand Homopiperonylamin von der Synthese des Pukatein-methyläthers zur Verfügung, ferner wurde dazu 2-Nitro-4-methoxy-phenylessigsäure benötigt³⁾. Diese Säure gewinnt man in ähnlicher Weise wie die 2-Nitro-3-methoxy-phenylessigsäure; es muss hier nur insofern ein Umweg gemacht werden, als p-Kresol unter gewöhnlichen Nitrierungsbedingungen in o-Stellung zur OH-Gruppe nitriert wird. Bei der Nitrierung des p-Kresyl-

¹⁾ *Barger* und *Girardet*, *Helv.* **14**, 500 (1931).

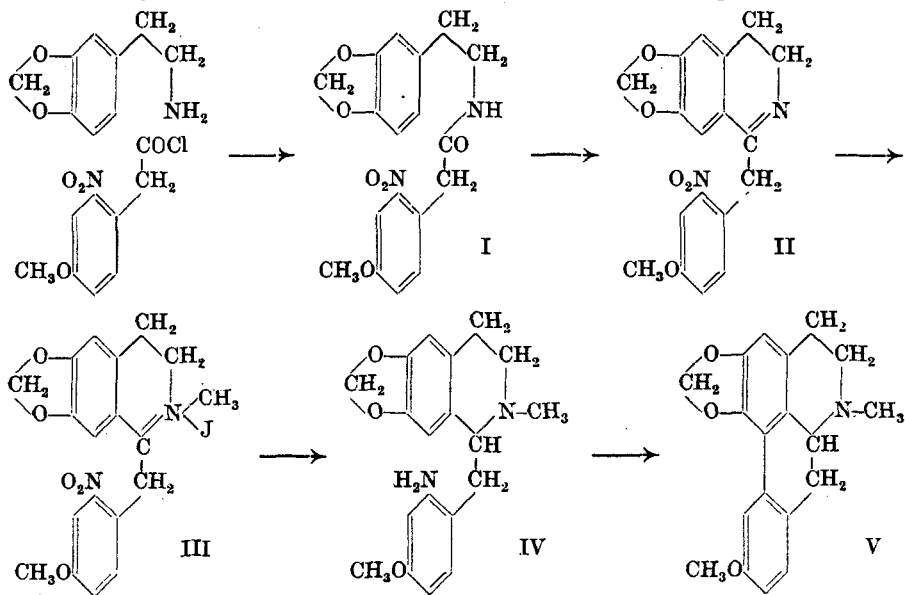
²⁾ *Soc.* **1931**, 2636.

³⁾ *Kermack*, *Perkin* und *Robinson*, *Soc.* **119**, 1630 (1921).

carbonates¹⁾ gewinnt man jedoch einen Körper, der die Nitrogruppe in o-Stellung zur Methylgruppe enthält; durch alkalische Spaltung erhält man das gewünschte 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol. Der Methyläther dieser Verbindung liefert bei der Kondensation mit Äthyloxalat²⁾ wieder die entsprechende Brenztraubensäure und durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd die 2-Nitro-4-methoxyphenyllessigsäure.



Die Synthese des Laurelins gestaltete sich dann folgendermassen:



Aus Homopiperonylamin und 2-Nitro-4-methoxy-phenylacetylchlorid wurde das β -(3,4-Methylenedioxyphenyl)-äthyl-2'-nitro-4'-methoxy-phenacetamid dargestellt (I). Dieses erleidet beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Toluol Ringschluss zum Isochinolin-derivat (II). Bei den Kondensationsversuchen mit Phosphorpenta-

¹⁾ Copisarow, Soc. 1929, 251; Holleman und Hoeflake, R. 36, 271 (1916); D.R.P. 206638 (M. L. B.).

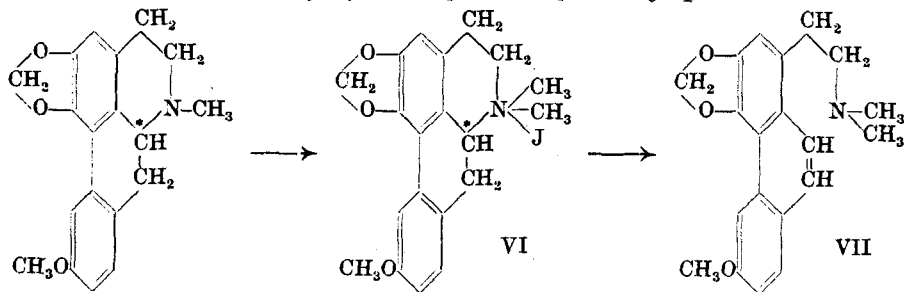
²⁾ Kermack, Perkin und Robinson, Soc. 119, 1630 (1921).

chlorid in Chloroform konnten nur Spuren basischer Substanz isoliert werden, daneben wurde eine beträchtliche Menge der substituierten Phenylelessigsäure regeneriert. Das Isochinolinderivat (II) wird im Bombenrohr mit überschüssigem Methyljodid methyliert und das Jodmethylat (III) mit Zink und Salzsäure zu 2'-Amino-4'-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-benzyl-2-methyl-tetrahydro-isochinolin (IV) reduziert. Der Ringschluss zum Phenanthrenderivat wurde wie beim Methyl-pukatein ausgeführt, die Isolierung des Laurelins ist ausserordentlich viel einfacher als diejenige des Methyl-pukateins; sie gelingt am besten durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure.

Auch zur Spaltung von Laurelin wurde d- und l-Weinsäure verwendet; sowohl l-Laurelin-d-tartrat, d-Laurelin-l-tartrat als auch die d- und l-Laurelinbase wurden krystallisiert erhalten. Die Mischschmelzpunkte der synthetisierten l-Laurelinkörper und der natürlichen Verbindungen zeigten keine Depressionen, die Drehwerte waren dieselben. Die Farbreaktionen des synthetischen Laurelins sind vollständig identisch mit denjenigen des natürlichen¹⁾. Es mag erwähnt werden, dass der Schmelzpunkt des natürlichen Laurelins, den *Barger* und *Girardet* zu 97° bestimmt haben, durch mehrmalige Krystallisation aus Petroläther (60—80°) auf 114° erhöht werden konnte.

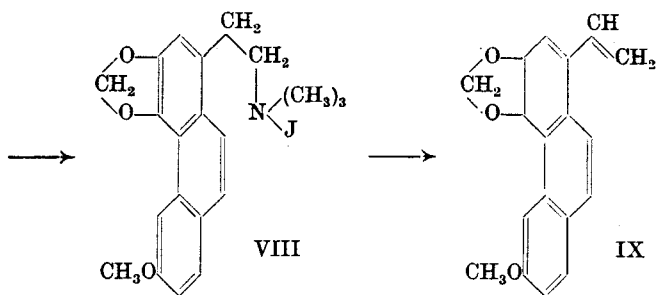
Hofmann'scher Abbau von racemischem Laurelin.

Erst nach geraumer Zeit wurde soviel racemisches Laurelin erhalten, dass Spaltversuche unternommen werden konnten, deren Produkte einen direkten Vergleich mit den natürlichen Körpern erlaubten. Um aber sofort den Beweis für die aufgestellte Formel zu erbringen, wurde schon vor der Spaltung in die optischen Antipoden ein *Hofmann'scher* Abbau ausgeführt. Dadurch wird das Asymmetriezentrum C* zerstört und eine Identifizierung der natürlichen und der synthetischen Abbauprodukte durch Mischschmelzpunkt ermöglicht. Der *Hofmann'sche* Abbau²⁾ führte über folgende Stufen zum 3-Methoxy-5,6-methylenedioxy-8-vinyl-phenanthren:



¹⁾ *Barger* und *Girardet*, *Helv.* 14, 502 (1931).

²⁾ *Barger* und *Girardet*, *Helv.* 14, 503 (1931).



Sowohl das Methin (VII) (Smp. 174^o) als auch das Vinyl-phenanthren (IX) (Smp. 158^o) erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt identisch mit den Abbauprodukten des natürlichen Laurelins.

II. Experimenteller Teil.

A. Darstellung von 2-Nitro-4-methoxy-phenyllessigsäure.

1. p-Kresylcarbonat¹⁾.

p-Kresylcarbonat, Smp. 113^o, nach Krystallisation aus 95-proz. Alkohol oder Aceton-Wasser, wurde in einer Ausbeute von ca. 95% erhalten, wenn man Phosgen in eine rasch turbinierte Lösung von 108 g p-Kresol und 42 g Natriumhydroxyd in 500 cm³ Wasser leitete. Sowie das Gas nicht mehr absorbiert wurde, wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen und das Reaktionsprodukt unterhalb 100^o getrocknet. Während der Reaktion soll die Temperatur auf 40—50^o gehalten werden.

2. 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol¹⁾.

240 g umkrystallisiertes p-Kresylcarbonat wurden in 1200 g 99—100-proz. Schwefelsäure gelöst und in die gut gerührte Lösung bei 12—15^o eine Mischung von 240 g 99—100-proz. Schwefelsäure und 2,12 Mol einer 86—92-proz. Salpetersäure eingetrofft. Innehaltung dieser Temperatur ist wichtig. Nach Eintropfen wurde 1—2 Stunden bei 18—20^o weitergerührt, dann auf 2 kg Eis gegossen und filtriert. Das gut abgepresste Nitrierungsprodukt wurde 2 Stunden mit 2 Litern einer 10-proz. Sodalösung gekocht, dabei trat Spaltung des Nitro-kresylcarbonates ein. Nach Neutralisation der Sodalösung mit konz. Salzsäure wurde die geringe Menge des bei der Nitrierung entstandenen 1-Methyl-3-nitro-4-oxybenzols durch Destillation mit Dampf entfernt. Auf die Krystallisation des 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzols haben wir verzichtet, sondern dieses mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und das nach Abdampfen des Äthers hinterbleibende Öl zur Weiterverarbeitung verwendet.

3. 1-Methyl-2-nitro-4-methoxybenzol.

95 g 1-Methyl-2-nitro-4-oxybenzol wurden mit 77 g wasserfreier Pottasche im Mörser innig vermischt und in 190 cm³ Toluol unter Zusatz von 71 cm³ Dimethylsulfat 6—8 Stunden erhitzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf folgte das 1-Methyl-2-nitro-4-methoxybenzol dem Toluol als schwach gelbliches Öl. Reinigung durch Destillation im Vakuum, Sdp. 11 mm 131^o. Die Ausbeute an diesem Methyläther, berechnet auf das Ausgangsprodukt p-Kresol, war 55%.

¹⁾ Copisarow, Soc. 1929, 251; Holleman und Hoeflake, R. 36, 271 (1916); D.R.P. 206638 (M. L. B.).

4. 2-Nitro-4-methoxy-phenyl-brenztraubensäure¹⁾.

Diese Reaktion ist die unbefriedigendste der ganzen Synthese; auf den persönlichen Rat von Hrn. Dr. *Kermack* hin haben wir die Kondensation mit Kalium- anstatt Natrium-äthylat ausgeführt, auch wurde seiner Anregung gemäss das 1-Methyl-2-nitro-4-methoxybenzol bei möglichst tiefer Temperatur zugefügt (-15°), doch konnten auch durch diese Vorsichtsmassregeln die Ausbeuten nicht beträchtlich verbessert werden. Sie wechselten bei genau gleich ausgeführten Versuchen ziemlich stark, ohne dass die Ursache entdeckt werden konnte.

7,8 g Kaliummetall wurden in 56,2 g absolutem Alkohol gelöst, die gekühlte Lösung langsam mit 14,6 g Äthylalat versetzt und bei einer Temperatur von -15° 8,35 g 1-Methyl-2-nitro-4-methoxybenzol zugefügt. Die Mischung wurde während 3 Tagen in einem Brutschrank bei 37° gehalten. Nach Abkühlen in Eis wurde die rotbraune gelatinöse Masse mit der berechneten Menge konz. Salzsäure und etwas Eis zersetzt, der Alkohol im Vakuum zum grössten Teil abgedampft und vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid filtriert. Nach 2-maligem Aufnehmen der Säure in Äther krystallisierte diese aus der stark eingeeengten Ätherlösung in gelben Nadeln. Es gelang in einem Versuch, eine Ausbeute von 60% zu erreichen, gewöhnlich blieb sie jedoch weit hinter dieser Angabe zurück.

5. 2-Nitro-4-methoxy-phenylessigsäure¹⁾.

Die Darstellung dieser Säure gelang leicht nach den Angaben von *Kermack*, *Perkin* und *Robinson* durch Oxydation obiger Brenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd. 17,5 g Brenztraubensäure lieferten 11,2 g reiner, aus Wasser umkrystallisierter Phenylessigsäure vom Smp. 157° .

B. Synthese von *l*-Laurelin.

1. β -(3,4-Methyldioxyphenyl)-äthyl-2'-nitro-4'-methoxy-phenacetamid (I).

20,63 g umkrystallisierter Phenylessigsäure wurden in einem Destillierkolben mit 105 cm³ Chloroform und 64,8 cm³ Thionylchlorid versetzt und am Steigrohr im Wasserbad zu gelindem Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden ist die Chlorwasserstoffentwicklung beendet, und Chloroform und überschüssiges Thionylchlorid wurden im Vakuum entfernt. Die letzten Reste von Thionylchlorid wurden im evakuierten Exsikkator über Kaliumhydroxyd beseitigt. Hierauf wurde das feste Säurechlorid in möglichst wenig Benzol gelöst und zu einer Lösung von Homopiperonylamin (aus 21,6 g Hydrochlorid) in möglichst wenig Benzol gegeben. Portionsweises Zufügen innert einer halben Stunde bei gleichzeitiger Kühlung mit Leitungswasser ist empfehlenswert. Die rotbraune Masse wurde eine halbe Stunde stehen gelassen und dann die berechnete Menge Natronlauge (102,5 cm³ 1-n.) zur Neutralisation der entstandenen Salzsäure zugefügt. Nach kräftigem Schütteln wurde filtriert und der Niederschlag mit verdünnter Natronlauge, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Durch Einengen der benzolischen Mutterlauge liess sich noch eine geringe Menge an Amid gewinnen. Haarartige Kryställchen, die sich zu sternförmigen Aggregaten verfilzen. Smp. 165° aus Methylalkohol. Ausbeute 82%.

5,294 mg Subst. gaben 11,680 mg CO₂ und 2,35 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₈ O ₆ N ₂	Ber. C 60,33	H 5,03%
	Gef. „ 60,16	„ 4,93%

¹⁾ *Kermack*, *Perkin* und *Robinson*, Soc. 119, 1630 (1921).

2. 2-Nitro-4'-methoxy-6,7-methylenedioxy-3,4-dihydro-isochinolin (II).

Je 2 g Säureamid wurden in einem 500 cm³ fassenden Rundkolben in 150 cm³ Toluol durch Erhitzen gelöst. (Toluol zuvor einige Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet). Der Kolben ist mit einem Steigrohr versehen, das durch ein Calciumchloridrohr verschlossen ist. In die siedende Lösung wurde nun im Laufe von anderthalb Stunden ca. 15—20 g Phosphorpentoxyd derart eingetragen, dass immer etwas Phosphorpentoxyd in fein verteilter Form vorlag. Der sich am Boden des Gefäßes bildende zähe Kuchen wurde öfters mit einem Glasstab zerstoßen. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch gut gekühlt, überschüssiges Phosphorpentoxyd durch Einwerfen von kleinen Eisstücken zersetzt, 5 cm³ reine konz. Salzsäure zugefügt, auf dem Wasserbad erhitzt und heiss vom Toluol getrennt. Geringe Mengen harzigen Rückstandes wurden wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die wässrigen Lösungen von 15 Ringschlüssen (30 g Amid) wurden vereinigt, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und in Äther aufgenommen. Wurde die einige Liter betragende Ätherlösung auf ca. 500 cm³ eingeengt, so fielen 15,8 g eines ziemlich reinen Isochinolinproduktes aus, das zur Weiterverarbeitung nicht mehr gereinigt wurde. Die Mutterlauge wurde total eingedampft und der rötlich braune Rückstand aus Aceton-Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; so wurde noch ein weiteres Gramm Isochinolinderivat erhalten. Schwach gelbliche Nadeln, aus Aceton-Wasser oder aus 95-proz. Alkohol. Smp. 139° (zu einer roten Flüssigkeit). Ausbeute: 59%.

4,741 mg Subst. gaben 11,100 mg CO₂ und 1,99 mg H₂O
 $C_{18}H_{16}O_5N_2$ Ber. C 63,53 H 4,71%
 Gef. „ 63,99 „ 4,66%

3. 2'-Nitro-4'-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinolin-jodmethylat (III).

Je 4,6 g Substanz wurden im Bombenrohr mit 14 cm³ Methyljodid auf 100° erhitzt (20 Minuten) und nach dem Erkalten mit Äther aus dem Rohr entfernt. Krystallisation aus 95-proz. Alkohol oder Wasser, gelbliche Drusen. Smp. 224° (u. Z.). Ausbeute beinahe quantitativ.

4,201 mg Subst. gaben 7,33 mg CO₂ und 1,48 mg H₂O
 $C_{19}H_{19}O_5N_2J$ Ber. C 47,30 H 3,94%
 Gef. „ 47,59 „ 3,91%

4. 2'-Amino-4'-methoxy-6,7-methylenedioxy-1-benzyl-2-methyl-tetrahydro-isochinolin (IV).

Je 9 g Jodmethylat wurden in 90 cm³ Wasser und 180 cm³ reiner konz. Salzsäure erhitzt und in die heisse Lösung im Verlaufe

einer halben Stunde 27 g Zinkstaub eingegeben. Starkes Schütteln ist vor allem im Anfang wichtig, wenn noch nicht alles Jodmethylat in Lösung gegangen ist. Die Farbe schlägt über gelbbraun nach blassolivgrün um. Dann wurde mit Wasser verdünnt, vom Zink abfiltriert, zweimal sauer ausgeäthert und mit Kalilauge stark alkalisch gemacht. Die alkalische Lösung wurde solange mit Äther ausgezogen, bis eine Probe der ätherischen Lösung, mit Salzsäure extrahiert, keinen Niederschlag mit *Mayer's* Reagenz gab. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit 2-n. HCl in kleinen Portionen bis zur Erschöpfung ausgezogen, das schwerlösliche Dihydrochlorid fiel nach einigem Stehen aus, die Mutterlaugen wurden erneut auf die Base hin verarbeitet. Smp. 225—228° (umkrystallisiert aus 2-n. HCl). Ausbeute: 11,09 g Dihydrochlorid aus 20,44 g Jodmethylat.

4,952 mg Subst. gaben 10,430 mg CO₂ und 2,73 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₅ O ₃ N ₂ · 2 HCl	Ber. C 57,14	H 6,02%
	Gef. „ 57,43	„ 6,12%

Die gelbe Lösung, erhalten durch Zufügen der berechneten Menge Natriumnitrit zu der Lösung des Dihydrochlorides in Wasser, ergab mit β -Naphthol einen roten Azofarbstoff.

5. dl-Laurelin (V).

3,13 g des obigen Dihydrochlorides wurden in 31,3 cm³ Methylalkohol und 31,3 cm³ 2-n. H₂SO₄ gelöst und innerhalb einer halben Stunde mit der berechneten Menge einer kurz zuvor eingestellten Nitritlösung diazotiert. Die Farbe der anfangs hellgelben Lösung vertieft sich schon nach einigen Tropfen Nitrit zu braunrot, am Ende der Diazotierung sind auch die letzten Reste des sehr schwer löslichen Dihydrochlorides in Lösung gegangen. Die Lösung wird 20—30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, wobei intensive Stickstoffentwicklung eintritt. Dann wurden 4,4 cm³ reine konz. Salzsäure und 1,6 g Zinkstaub zugegeben und 15 Minuten auf dem kochenden Wasserbad reduziert. Die nur noch schwach olivgelbe Lösung wurde filtriert, wiederholt sauer mit Äther ausgezogen, mit Kaliumhydroxyd stark alkalisch gemacht und hierauf mit Äther extrahiert. Im Laufe der Arbeit hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der Ätherlösung das racemische Laurelin durch kleine Mengen 2-n. HCl portionsweise zu entziehen. Das racemische Laurelin-hydrochlorid ist derart schwerlöslich, dass es nach kurzer Zeit beinahe vollständig aus der verdünnten Salzsäure ausfällt. Man gewinnt es auf diese Weise schon recht rein.

Die Farbreaktionen dieses racemisierten Hydrochlorides sind mit den von *Barger* und *Girardet* für Laurelin beobachteten Farbreaktionen vollkommen identisch¹⁾.

¹⁾ Helv. 14, 502 (1931).

6. l-Laurelin.

Die ölige Laurelinbase aus 1 g Hydrochlorid wurde in 15 cm³ absolutem Alkohol gelöst und 0,5 g d-Weinsäure, gelöst in 5 cm³ absolutem Alkohol, heiss zugegeben. Innerhalb 12 Stunden war reichliche Krystallausscheidung eingetreten, die Krystalle wurden in 150 cm³ 95-proz. Alkohol gelöst und auf 60 cm³ eingengt; nach 14 Stunden hatten sich 0,35 g des Tartrates ausgeschieden. Einengen der Mutterlauge auf 6—7 cm³ hatte keine weitere Krystallisation mehr zur Folge.

Nach nochmaliger Krystallisation aus 95-proz. Alkohol hatte dieses Tartrat folgende Eigenschaften:

synth. l-Laurelin-d-tartrat Smp. 210—211° (u. Zers.)

nat. l-Laurelin-d-tartrat Smp. 211° (u. Zers.)

Misch-Smp. 210—211° (u. Zers.)

$[\alpha] = -0,08^\circ$; $L = 1$, $c = 0,34$, $t = 20^\circ$, $[\alpha]_D = -23,5^\circ$

Natürliche Base: $= -25,1^\circ \pm 3,14^\circ$ (in 95-proz. Alkohol)

Aus obigem d-Tartrat wurde die Base durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen; aus der peinlichst getrockneten und stark eingengten Ätherlösung krystallisierte die freie Base nach Animpfen der Lösung mit einem winzigen Krystall des natürlichen Laurelins. Später haben wir gefunden, dass die Base viel vorteilhafter aus Petroläther (60—80°) gewonnen werden kann, aus dem sie auch ohne Impfen krystallisiert. Die Base aus Äther zeigt die von *Barger* und *Girardet* beobachtete typische Form der Würfelchen mit einer abgeschrägten Ecke, aus Petroläther krystallisiert sie warzenförmig.

synth. l-Laurelin (Petroläther): Smp. 114°

nat. Laurelin (Petroläther): Smp. 114°

Misch-Smp. 114°

$[\alpha] = -1,98^\circ$; $L = 1$, $c = 2,03$, $t = 15^\circ$; $[\alpha]_D = -97,7^\circ$ (abs. Alkohol)

Natürliche Base: $[\alpha]_D = -97,4^\circ$

4,253 mg Subst. gaben 11,50 mg CO₂ und 2,37 mg H₂O

C₁₉H₁₉O₃N Ber. C 73,80 H 6,14%

Gef. „ 73,74 „ 6,19%

7. d-Laurelin.

Die ursprüngliche Mutterlauge des l-Laurelin-d-tartrates wurde in Äther aufgenommen und der Ätherrückstand in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst. Die heisse Lösung wurde mit einer heissen Lösung von 55 mg l-Weinsäure in 4 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Alkohol den Smp. 210° (u. Zers.) nach Verfärbung bei 204°. Misch-Schmelzpunkt des d-Laurelin-l-tartrates und des l-Laurelin-d-tartrates beträgt 198°, Depression 12°.

$[\alpha] = +0,07-0,08^\circ$; $L = 1$, $c = 0,29$, $t = 15^\circ$; $[\alpha]_D = \text{ca.} + 26^\circ$

Aus einer etwas grösseren Menge des l-Tartrates wurde die d-Base dargestellt; diese krystallisiert ziemlich schwer aus Petroläther, jedoch konnten schliesslich 42 mg schöner Krystalle erhalten werden. Smp. 114°. Die d-Base ist in absolutem Alkohol erheblich schwerer löslich als die l-Base.

$[\alpha] = +1,16^\circ$; $L = 1$, $c = 1,19$, $t = 20^\circ$; $[\alpha]_D = +97,6^\circ$ (in abs. Alkohol)

C. Hofmann'scher Abbau von racemischem Laurelin¹⁾.

Die vollständig trockene ölige Laurelinbase aus 0,3 g racemischem Laurelin-hydrochlorid wurde in wenigen cm³ trockenem Aceton gelöst und mit überschüssigem Methyljodid versetzt. Nach wenigen Augenblicken fällt das Jodmethylat des racemischen Laurelins sehr schön krystallinisch aus (0,3 g). Das Jodmethylat wird in 26 cm³ heissem Wasser gelöst, 2,6 g festes Kaliumhydroxyd zugegeben und eine halbe Stunde gekocht, das Methin scheidet sich dabei krystallinisch aus.

synth. Laurelinmethin (96-proz. Alk.): Smp. 173,5°

nat. Laurelinmethin Smp. 174°

Misch-Smp. 173,5°

$C_{20}H_{21}O_3N$ Ber. C 74,27 H 6,55%

Gef. „ 74,34 „ 6,70%

0,23 g des obigen Methins wurden in 15 cm³ Alkohol gelöst und 3 cm³ Methyljodid zugefügt. Nach kurzem Erhitzen gab man Wasser zu, verdampfte den Alkohol und versetzte mit frischgefälltem Silberchlorid. Es wurde 10 Minuten auf dem Wasserbad digeriert und hierauf vom Silberchlorid-Silberjodid-Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde auf einige cm³ konzentriert und dann mit 2—3 g festem Kaliumhydroxyd versetzt. Es entwickelte sich rasch ein starker Trimethylamingeruch und nach kurzem Kochen schied sich das Vinylprodukt in grauen Flocken ab. Diese wurden mit Äther ausgezogen (stark blauviolette Fluorescenz) und aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln. Smp. 158°. Misch-Schmelzpunkt mit dem Vinyl-phenanthren aus natürlichem Laurelin: 158°.

Wir sind der *Moray*-Stiftung der Universität Edinburgh für gewährte finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

University of Edinburgh, Medical Chemistry Department.

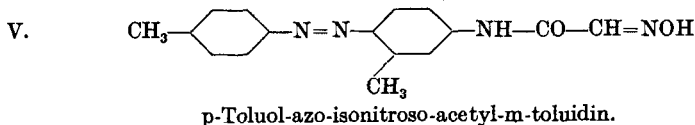
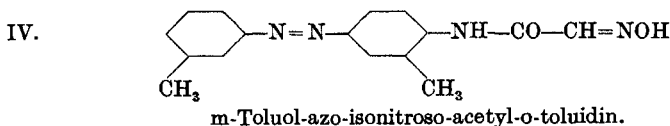
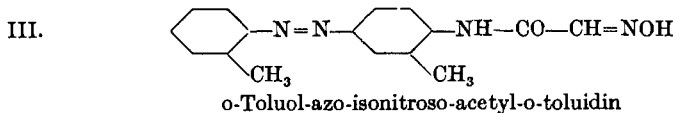
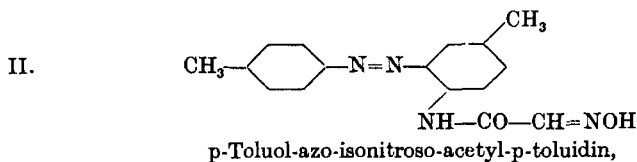
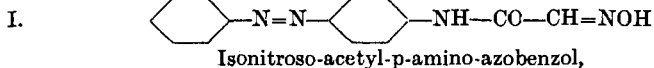
¹⁾ *Barger und Girardet, Helv. 14, 503 (1931).*

Darstellung einiger neuer Isonitroso-acetyl-amino-azobenzolkohlenwasserstoffe

von C. Naegeli und A. Tyabji¹⁾.

(5. II. 32.)

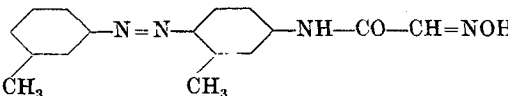
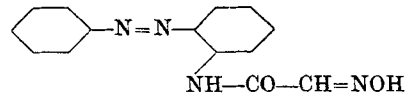
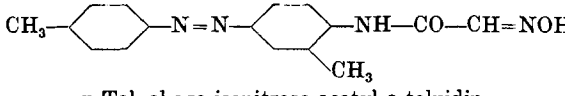
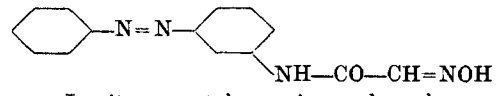
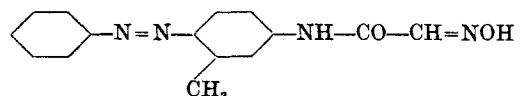
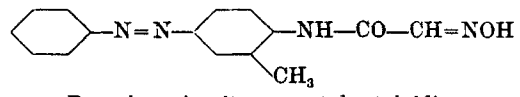
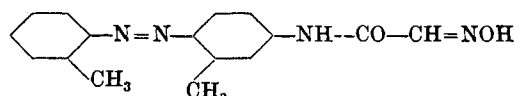
Die in der folgenden Übersicht zusammengestellten Isonitroso-acetanilide haben wir dargestellt, um sie auf ihre Verwendbarkeit als Trübungsindikatoren²⁾ zu prüfen. Von den 12 Verbindungen, Isomeren und Homologen des Isonitroso-acetyl-amino-azobenzols, sind die drei ersten schon vor einiger Zeit von P. Karrer, G. H. Diechmann und W. T. Haebler³⁾ dargestellt und von C. Naegeli als Trübungs-Indikatoren geprüft worden; wir haben sie aber trotzdem noch einmal aufgenommen, weil die formelmässige Wiedergabe und die Bezifferung der ganzen Gruppe von Verbindungen aus Gründen der Platzersparnis auch für die Veröffentlichung der physikalisch-chemischen Untersuchungen dienen soll.



¹⁾ Vgl. die Diss. *Amin Tyabji*, Zürich 1931.

²⁾ Vgl. C. Naegeli, Ein neues Indikatorprinzip in der Acidimetrie und Alkalimetrie; Trübungsindikatoren, Koll. Beihefte 21, 306 (1925) und eine folgende Veröffentlichung.

³⁾ Helv. 7, 1031 (1924).

- VI. 
m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin.
- VII. 
Isonitroso-acetyl-o-amino-azobenzol.
- VIII. 
p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin.
- IX. 
Isonitroso-acetyl-m-amino-azobenzol.
- X. 
Benzol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin.
- XI. 
Benzol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin.
- XII. 
o-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin.

Ihre Darstellung erfolgte auf Grund der von *Sandmeyer*¹⁾ gefundenen Reaktion mit Hilfe von Chloralhydrat und Hydroxylamin aus den entsprechenden Aminoazokörpern, welche letzteren wir nach *Mehner*²⁾ in Ausbeuten von 4—12% gewonnen haben.

Die Reaktion ist von *Sandmeyer* selbst und von *Karrer*³⁾ auf aromatische Monoamine, auf Diamine von *Borsche*⁴⁾ und von *Morsch*⁵⁾ übertragen worden. Die Resultate waren überall dort gut, wo die Reaktion in wässriger Lösung ausgeführt werden konnte, während in Wasser schwer lösliche Aminchlorhydrate nur kleine Ansätze gestatteten.

1) *T. Sandmeyer*, *Helv.* **2**, 234 (1919).

2) *H. Mehner*, *J. pr.* [2], **65**, 533 (1902).

3) *P. Karrer*, *G. A. Diechmann* und *W. T. Haebler*, *Helv.* **7**, 1031 (1924).

4) *W. Borsche*, *H. Weussmann* und *F. Fritzsche*, *B.* **57**, 1149 (1924).

5) *K. Morsch*, *M.* **55**, 144 (1930).

Erwartungsgemäss liessen daher auch in unseren Versuchen die Resultate zunächst sehr zu wünschen übrig, doch haben wir die Aufgabe, die Methode auch für diese in Wasser schwer löslichen Aminchlorhydrate derart auszuarbeiten, dass sowohl grössere Ansätze ermöglicht wie auch bessere Ausbeuten erzielt werden können, durch die Wahl bestimmter Lösungsmittelgemische zu lösen vermocht.

Schon *Karrer*¹⁾ hat in zwei Fällen, beim Isonitroso-acetyl-p-amino-phenol-allyl-äther und beim p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-p-toluidin, wegen der Schwerlöslichkeit der Aminchlorhydrate in Wasser, den Umsatz in alkoholischer Lösung ausgeführt, offenbar auch von der Erwartung ausgehend, dass der entstehende Isonitroso-acetyl-Körper in wässrigem Alkohol weniger löslich sei als das Chlorhydrat der Base, dass also bei Verwendung wässrig-alkoholischer Lösungen das Chlorhydrat sich in der Hitze gerade noch löse, das entstehende Oxim aber ausfalle und so die Reaktion in der gewünschten Richtung weiter schreiten lasse. Unsere Versuche beweisen erneut die Richtigkeit dieser Überlegung und zeigen gleichzeitig, dass die Alkohol-Konzentration möglichst klein gewählt werden muss, um gute Ausbeuten an Isonitrosoverbindung zu sichern.

Ist nun allerdings das Chlorhydrat desamins schwerer löslich als der zu erwartende Isonitrosokörper, wie das offenbar beim o-Toluol-azo-o-toluidin der Fall ist, so sind die Ausbeuten natürlich sehr gering. Versuche, in diesem Fall durch Änderung der Reaktionsbedingungen, wie Art der Lösungsmittel, Verschiebung der Mengenverhältnisse der Reagentien etc., die Ausbeuten zu verbessern, verliefen ergebnislos.

Sandmeyer und *Karrer* verwenden ca. zweieinhalb-fachen Überschuss an Hydroxylamin gegenüber dem angewandten Amin. Erhöht man auch den Zusatz des Chloralhydrats auf das zwei- bis dreifache der theoretischen Menge, so kann die Ausbeute noch weiter verbessert werden.

Schwierigkeiten sind wir nur bei der Darstellung von m-Aminoazobenzol begegnet. Nach *Mills*²⁾ wird m-Nitranilin acetyliert und mit Eisen und Salzsäure reduziert, wonach der durch Eindampfen erhaltene Syrup krystallisieren soll. Unsere Versuche in dieser Richtung wollten aber nicht gelingen, was, wie wir leider erst nachträglich gefunden haben, mit anderen Angaben der Literatur³⁾ übereinstimmt, nach welchen das Monoacetyl-m-phenylen-diamin leicht zersetzlich und tatsächlich sehr schwierig zu isolieren ist. Es gelang uns dann aber, durch direkte Weiterverarbeitung des bei der Reduktion von acetyliertem m-Nitranilin mit Eisen und Salzsäure erhaltenen dickflüssigen Öls das m-Aminoazobenzol mit guter Ausbeute zu erhalten. Smp. 68⁰4), und zwar sowohl für die

¹⁾ Siehe Fussnote 3, S. 404.

²⁾ *C. Mills*, Soc. 1895, 925.

³⁾ *O. Wallach* und *E. Schulze*, B. 15, 3020 (1882); *H. Schiff* und *A. Ostrogovich*, A. 293, 380 (1896).

⁴⁾ Die Angabe von *Mills*, wonach der Schmelzpunkt bei 56–57° liegen soll, ist schon von *A. Thiel*, Fortschr. Chem., Phys. und physik. Ch. 18, Heft 3 (1924) und von *A. Hantzsch* und *A. Burawoy*, B. 63, 1760, und zwar 1761/1762 (1930), korrigiert worden.

in den meisten Versuchen erhaltenen Prismen, wie auch für die bei einem Abbauversuch¹⁾ der Azobenzol-*m*-carbonsäure erhaltenen, von *Mills* beschriebenen Seidenfaden-ähnlichen Nadeln.

Experimentelles.

Isonitroso-acetyl-p-amino-azobenzol (I).

Statt mit Wasser als Lösungsmittel für das Chlorhydrat des *p*-Amino-azobenzols zu arbeiten, haben wir verdünnten Alkohol gewählt:

2 g der Base wurden in 300 cm³ 25-proz. Alkohol unter Zusatz von 1,1 cm³ konz. Salzsäure (sehr kleiner Überschuss) gelöst und mit 5 g Chloralhydrat (ber. 1,65 g)²⁾ und 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat (ber. 0,6 g)²⁾, beide in konz. wässriger Lösung, $\frac{3}{4}$ Stunden am Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum eingeeengt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zur Trennung von unverändertem *p*-Amino-azobenzol aus 1-proz. Natronlauge umgefällt. Das *Isonitroso-acetyl-p-amino-azobenzol* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dunkel-orange gefärbten, centimeterlangen Nadeln vom Smp. 214⁰. Ausbeute 1,7 g (56% der Theorie).

5,660 mg Subst. gaben 1,08 cm³ N₂ (18°, 729 mm)

C₁₄H₁₂N₄O₂ Ber. N 20,90 Gef. N 21,04%.

Über die Darstellung der Indikatoren II und III vgl. *P. Karrer*, *G. A. Diechmann* und *W. T. Haebler*³⁾.

m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin (IV).

2 g *m*-Toluol-azo-*o*-toluidin⁴⁾, in 300 cm³ 25-proz. Alkohol und 1,1 cm³ konz. Salzsäure gelöst; dazu die konz. wässrigen Lösungen von 5 g Chloralhydrat und von 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat. Umfällen des Produktes aus 0,5 n. Natronlauge. Ausbeute an Rohprodukt 1,8 g (70% der Theorie). Aus Benzol umkrystallisiert, orangefarbige Prismen vom Smp. 163⁰.

5,308 mg Subst. gaben 0,909 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

C₁₆H₁₆N₄O₂ Ber. N 18,92 Gef. N 18,78%.

p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin (V).

2 g *p*-Toluol-azo-*m*-toluidin⁴⁾, in 440 cm³ 30-proz. Alkohol und 1 cm³ konz. Salzsäure gelöst, dazu 5 g Chloralhydrat und 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat (konz. wässrige Lösungen). Ausbeute an Rohprodukt, nach dem Umfällen aus verdünnter Natronlauge,

¹⁾ Wir berichten hierüber in einer späteren Mitteilung.

²⁾ Überschüsse derselben Grössenordnung haben wir bei der Darstellung aller übrigen Indikatoren zur Anwendung gebracht.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ *H. Mehner*, loc. cit.

1,75 g (70% der Theorie). Umkrystallisiert aus wässerigem Alkohol, orangefarbene Prismen vom Smp. 201—202°.

5,594 mg Subst. gaben 0,969 cm³ N₂ (18°, 717 mm)
 C₁₆H₁₆N₄O₂ Ber. N 18,92 Gef. N 18,79%.

m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin (VI).

3 g *m*-Toluol-azo-*m*-toluidin¹⁾, in 450 cm³ 33-proz. Alkohol und 1,5 cm³ konz. Salzsäure gelöst, werden mit 5 g Chloralhydrat und 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat (konz. wässrige Lösungen) umgesetzt.

Interessant ist, dass das Produkt sich erst in 2—3 Stunden auszuschcheiden beginnt, im Gegensatz zu allen übrigen hier beschriebenen Verbindungen, welche nach höchstens 15 Minuten ausfallen. Die Ausbeute an aus verdünntem Alkali umgefälltem Produkt war sehr gut (84% der Theorie). Rotbraune Nadeln aus wässerigem Alkohol; Smp. 198°.

5,542 mg Subst. gaben 0,946 cm³ N₂ (18,5°, 734 mm)
 C₁₆H₁₆N₄O₂ Ber. N 18,92 Gef. N 18,91%

Isonitroso-acetyl-o-amino-azobenzol (VII).

3 g *o*-Amino-azobenzol²⁾ wurden in 240 cm³ 25-proz. Alkohol und 1,5 cm³ konz. Salzsäure gelöst und mit den wässrigen Lösungen von 6 g Chloralhydrat und von 2,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat umgesetzt. Nach dem Umfällen aus verdünnter Natronlauge erhielten wir 2,5 g (69% der Theorie) Rohprodukt. Umkrystallisieren aus wässerigem Alkohol. Gelbes Pulver vom Smp. 211°.

5,620 mg Subst. gaben 1,074 cm³ N₂ (17,5°, 722 mm)
 C₁₄H₁₂N₄O₂ Ber. N 20,90 Gef. N 20,88%.

p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin (VIII).

2 g *p*-Toluol-azo-*o*-toluidin³⁾, in 400 cm³ 33-proz. Alkohol und 1 cm³ konz. Salzsäure gelöst. Dazu die konz. wässrigen Lösungen von 5 g Chloralhydrat und von 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat. Umfällen des Produktes aus Normallauge. Ausbeute an Rohprodukt 2,3 g (90% der Theorie). Aus Aceton umkrystallisiert, braunes Pulver vom Smp. 202°.

5,602 mg Subst. gaben 0,954 cm³ N₂ (18,5°, 732 mm)
 C₁₆H₁₆N₄O₂ Ber. N 18,92 Gef. N 18,83%.

Isonitroso-acetyl-m-amino-azobenzol (IX).

1 g *m*-Amino-azobenzol⁴⁾, in 100 cm³ 20-proz. Alkohol und 0,6 cm³ konz. Salzsäure gelöst. Dazu 2,5 g Chloralhydrat und 1 g

¹⁾ H. Mehner, loc. cit.

²⁾ Janovsky. M. 7, 129 (1886); 8, 56, 61 (1887).

³⁾ H. Mehner, loc. cit.

⁴⁾ Vgl. S. 405.

Hydroxylamin-chlorhydrat (konz. wässrige Lösungen). Umfällen des Produktes aus verdünnter Natronlauge und Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol. Grünstichig-gelbes Pulver vom Smp. 198 bis 199°. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt betrug ca. 70% der Theorie (fast 3 g aus mehreren Ansätzen von insgesamt 3,6 g Base).

5,205 mg Subst. gaben 1,004 cm³ N₂ (18,5°, 719 mm)
 C₁₄H₁₂N₄O₂ Ber. N 20,90 Gef. N 20,94%.

Benzol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin (X).

In einem ersten Versuch hatten wir 3 g Benzol-azo-m-toluidin¹⁾ in 300 cm³ 50-proz. Alkohol unter Zusatz von 2 cm³ konz. Salzsäure gelöst, mit 2,5 g (ber. 2,1 g) Chloralhydrat und 1 g Hydroxylamin-chlorhydrat (ber. 1 g) umgesetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute war schlecht; 1,6 g freie Base wurden zurückgewonnen. Bei Anwendung verdünnteren Alkohols und von überschüssigen Mengen der Reagentien erhielten wir bessere Resultate: 3 g Base wurden in 250 cm³ 25-proz. Alkohol unter Zusatz von 1,6 g konz. Salzsäure am Wasserbad unter Rückflusskühlung gelöst und mit 5 g Chloralhydrat und 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat, beide in konz. wässriger Lösung, versetzt. Die Mischung, aus welcher sich bald der Isonitrosokörper abzuschneiden begann, wurde gekühlt, der Niederschlag abgetrennt und nach dem Umfällen aus verdünntem Alkali mehrmals aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. 178—179°. Die Ausbeute betrug 1,7 g (46% der Theorie) an reiner, orangegefärbter Indikatorsäure.

4,304 mg Subst. gaben 0,778 cm³ N₂ (18,5°, 731 mm).
 C₁₃H₁₄N₄O₂ Ber. N 19,86 Gef. 19,95%.

Benzol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin (XI).

2 g Benzol-azo-o-toluidin¹⁾ wurden in 350 cm³ 25-proz. Alkohol und 1 cm³ konz. Salzsäure gelöst und mit 5 g Chloralhydrat und 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat (konz. wässrige Lösungen) umgesetzt. Nach dem Umfällen aus 0,5-n. Natronlauge betrug die Ausbeute an Rohprodukt 1,5 g (60% der Theorie), wogegen sie in einem anderen Versuch, in welchem 50-proz. Alkohol als Lösungsmittel verwendet worden war, nur 0,2 g betragen hatte. Lange, braune Nadeln (aus wässrigem Alkohol); Smp. 173°.

4,906 mg Subst. gaben 0,889 cm³ N₂ (19°, 728 mm)
 C₁₃H₁₄N₄O₂ Ber. N 19,86 Gef. N 19,89%.

o-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin (XII).

2 g o-Toluol-azo-m-toluidin¹⁾, in 450 cm³ 33-proz. Alkohol und 1 cm³ konz. Salzsäure gelöst, werden mit 5 g Chloralhydrat und

¹⁾ H. Mehner, loc. cit.

2 g Hydroxylamin-chlorhydrat (konz. wässrige Lösungen) umgesetzt.

Es gelang nicht, das ziegelrote Reaktionsprodukt in Lauge zu lösen. Wir mussten daher auf das Umfällen verzichten und reinigten das Produkt nur durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol. Ausbeute aus zwei Umsätzen 1,5 g (30% der Theorie); Smp. 202°

5,874 mg Subst. gaben 1,002 cm³ N₂ (18,5°, 732 mm)

C₁₆H₁₆N₄O₂ Ber. N 18,92 Gef. N 18,86%.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über den Einfluss von Salzsäure auf das optische Drehvermögen der Glucose

von Max Schenk.

(8. II. 32.)

Zum Studium der Reaktionskinetik beim hydrolytischen Abbau der Cellulose mit Salzsäure ist es notwendig, falls man die Depolymerisation polarimetrisch verfolgen will, die spezifischen Drehwerte der Glucose in Salzsäure höherer Konzentrationen zu kennen, da wie bekannt Elektrolyte die Drehkonstante optisch aktiver Substanzen stark beeinflussen können.

Die meisten diesbezüglichen Messungen sind mit dem Natriumlicht, also der Linie D = 5890 Å ausgeführt worden. So gilt heute allgemein für eine wässrige, reine Glucoselösung nach *Tollens*¹⁾ die Formel

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 52,50 + 0,01880 p + 0,0005168 p^2$$

zwischen den Grenzen von $p = 1$ bis 18. *Jackson*²⁾ hat die spezifische Drehung für die grüne Quecksilberlinie 5460 Å ebenfalls für wässrige Glucoselösung

$$[\alpha]_{\text{Hg grün}}^{20} = 62,032 + 0,04220 p + 0,0001897 p^2$$

für $p = 4$ bis 30 (p in Gew.-Prozenten) bestimmt. Der spezifische Drehwert für die grüne Linie liegt also 10°, d. h. rund 20% höher als derjenige für das gelbe Natriumlicht.

*Willstätter*³⁾ und *Zechmeister*⁴⁾ haben im Jahre 1913 zum Zwecke der polarimetrischen Verfolgung des Hydrolysenverlaufs der Cellulose

¹⁾ B. 17, 2238 (1884).

²⁾ Bull. Bur. of Stand. 13, 633 (1917).

³⁾ B. 46, 2407 (1913).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. 103, 316 (1922).

2 g Hydroxylamin-chlorhydrat (konz. wässrige Lösungen) umgesetzt.

Es gelang nicht, das ziegelrote Reaktionsprodukt in Lauge zu lösen. Wir mussten daher auf das Umfällen verzichten und reinigten das Produkt nur durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol. Ausbeute aus zwei Umsätzen 1,5 g (30% der Theorie); Smp. 202°

5,874 mg Subst. gaben 1,002 cm³ N₂ (18,5°, 732 mm)

C₁₆H₁₆N₄O₂ Ber. N 18,92 Gef. N 18,86%.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über den Einfluss von Salzsäure auf das optische Drehvermögen der Glucose

von Max Schenk.

(8. II. 32.)

Zum Studium der Reaktionskinetik beim hydrolytischen Abbau der Cellulose mit Salzsäure ist es notwendig, falls man die Depolymerisation polarimetrisch verfolgen will, die spezifischen Drehwerte der Glucose in Salzsäure höherer Konzentrationen zu kennen, da wie bekannt Elektrolyte die Drehkonstante optisch aktiver Substanzen stark beeinflussen können.

Die meisten diesbezüglichen Messungen sind mit dem Natriumlicht, also der Linie D = 5890 Å ausgeführt worden. So gilt heute allgemein für eine wässrige, reine Glucoselösung nach *Tollens*¹⁾ die Formel

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 52,50 + 0,01880 p + 0,0005168 p^2$$

zwischen den Grenzen von $p = 1$ bis 18. *Jackson*²⁾ hat die spezifische Drehung für die grüne Quecksilberlinie 5460 Å ebenfalls für wässrige Glucoselösung

$$[\alpha]_{\text{Hg grün}}^{20} = 62,032 + 0,04220 p + 0,0001897 p^2$$

für $p = 4$ bis 30 (p in Gew.-Prozenten) bestimmt. Der spezifische Drehwert für die grüne Linie liegt also 10°, d. h. rund 20% höher als derjenige für das gelbe Natriumlicht.

*Willstätter*³⁾ und *Zechmeister*⁴⁾ haben im Jahre 1913 zum Zwecke der polarimetrischen Verfolgung des Hydrolysenverlaufs der Cellulose

¹⁾ B. 17, 2238 (1884).

²⁾ Bull. Bur. of Stand. 13, 633 (1917).

³⁾ B. 46, 2407 (1913).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. 103, 316 (1922).

die Abhängigkeit der spezifischen Drehung der Glucose von der Salzsäurekonzentration im gelben Natriumlicht bei 17° C untersucht. Den beiden Forschern gelang damals der einwandfreie Beweis, dass die Cellulose durch konzentrierteste Salzsäure in der Kälte quantitativ zu Glucose abgebaut werden kann. Die von diesen Forschern angegebenen Zahlen sind der Kontrolle und der Übersichtlichkeit halber in die beigefügte Tabelle eingereiht (Konzentrationen von 1 g Glucose in 100 cm³ salzsaurer Lösung bei 16—17° C).

Ich habe nun diese Zahlen durch eigene Versuche nachgeprüft; wie man der Tabelle resp. dem Kurvenbild entnehmen kann, stimmen meine Resultate mit den frühern gut überein, ausgenommen den Wert für Salzsäure $d = 1,212$ von 106,4° von *Willstätter*, welchem meine Messung für Salzsäure $d = 1,209$ von 116,4° gegenüber steht. Jede frisch präparierte Lösung beobachtete ich sowohl im Natriumlicht als auch in der oben erwähnten grünen Quecksilberlinie. Die Beobachtung im grünen Quecksilberlicht hat wegen des grösseren Drehwinkels gegenüber derjenigen im Natriumlicht den Vorteil grösserer Genauigkeit.

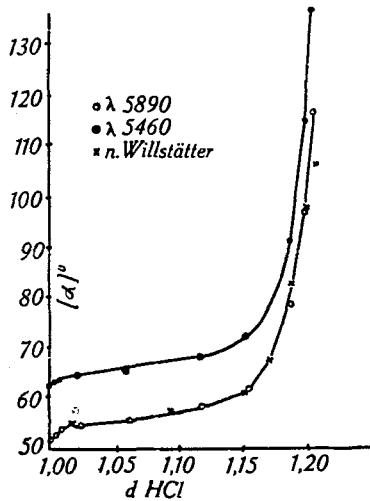
Von einer Mutarotation kann man von der 3-proz. Salzsäure an nicht mehr sprechen. Entweder sie verläuft entsprechend rasch, so dass sie messbar nicht mehr verfolgt werden kann; oder sie tritt überhaupt nicht mehr in Erscheinung. In diesem Sinne kann ich auch die entsprechende Beobachtung von *Willstätter* und *Zechmeister* bestätigen. Trotz dieser Tatsache habe ich die optische Drehung jeweilen erst zwei Stunden nach Präparation der Glucose-Salzsäure-Lösung gemessen; bei den hochkonzentrierten Säuren von $d = 1,19$ an las ich allerdings stets sofort nach Mischung und Temperierung (10 Minuten) ab.

Als Messtemperatur gilt durchweg 17° C. Als Material wurde verwendet: Traubenzucker reinst wasserfrei (D. A. B. 6 von *Schering-Kahlbaum A. G.*); acid. hydrochloric. purum 1,19 (von *Bohny & Co. A. G.* Basel.) Das spezifische Gewicht der Salzsäure wurde zugleich mittels der *Mohr-Westphal'schen* Waage und des Aräometers bestimmt, und der entsprechende Prozentgehalt aus Tabellen errechnet. Die Berechnung der spezifischen Drehung geschah nach der bekannten Formel $[\alpha] = \frac{100 \times \alpha}{l \times c}$, wobei für sämtliche Versuche l gleich 4 und c gleich 2 gewählt wurde.

Interessant ist, dass die Differenz zwischen $[\alpha]_D$ und $[\alpha]_{Hg\text{ grün}}$ bis zu einem Salzsäuregehalt von ca. 30% (abgesehen von Versuchsfehlern) konstant 10° beträgt und von 30-proz. Salzsäure an stark wächst, eine Beobachtung, welche nicht ohne weiteres erklärt werden kann und eingehenderer Untersuchungen wert sein dürfte.

Nr.	Gluc. g	HCl 1,19 cm ³	auf- gefüllt auf cm ³	HCl %	HCl d	α_{5890} beob.	$[\alpha]_{5890}^{17}$ 5890 Å	α_{5460} beob.	$[\alpha]_{5460}^{17}$ 5460 Å	Differenz 5460-5890
1	5	5	250	0,95	1,004	4,24	53,0	5,02	62,8	9,8
2	5	10	250	1,74	1,008	4,33	54,1	5,07	63,4	9,3
W	—	—	—	3,65	1,018	—	54,5	—	—	—
3	5	25	250	4,53	1,022	4,37	54,6	5,14	64,3	9,7
4	5	75	250	12,59	1,062	4,44	55,5	5,24	65,5	10,0
W	—	—	—	19,25	1,096	—	57,2	—	—	—
5	5	150	250	23,82	1,120	4,68	58,5	5,52	68,0	9,5
W	—	—	—	30,4	1,154	—	61,0	—	—	—
6	5	200	250	30,95	1,157	4,95	61,9	5,76	72,0	10,1
W	—	—	—	34,4	1,175	—	67,0	—	—	—
7	5	250	250	37,44	1,191	6,20	78,8	7,26	90,8	12,0
W	—	—	—	37,6	1,192	—	82,5	—	—	—
8	5	rauch.	250	39,6	1,203	7,77	97,1	9,18	114,8	17,7
W	—	—	—	39,9	1,204	—	97,5	—	—	—
9	5	rauch.	250	40,9	1,209	9,31	116,4	10,91	136,4	20,0
W	—	—	—	41,4	1,212	—	106,0	—	—	—
W	—	—	—	44,5	(1,230)	—	164,6	—	—	—

W = n. Willstätter und Zechmeister l. c.



Basel, Physikal.-chem. Anstalt der Universität.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen VI.
Quantitative Bestimmung des Polymer-Bitumens (Sporopollenine,
Cutine, polym. Harze usw.) der Braun- und Steinkohlen

von Fritz Zetzsche und Oskar Kälin.

(9. II. 32.)

In einer der vorhergehenden Mitteilungen¹⁾ war bereits erwähnt, dass fossiles Sporopollenin auf Grund petrographischer Untersuchungen weit verbreitet ist. So sind auch in fast allen in-kohlten Produkten vom Torf bis zur Steinkohle die fossilen Sporen- und Pollenmembranen aufgefunden und teilweise mit Hilfe der Mazerationsmethoden isoliert worden.

Die Kohlenpetrographie hat bereits gezeigt, dass der Gehalt an fossilem Sporopollenin mitunter — z. B. in den Kännelkohlen — einen ganz erheblichen Anteil der Kohle ausmachen muss, ohne dass es bisher möglich war, diesen Anteil ziffernmässig zu erfassen. Dieses regelmässige Vorkommen grösserer oder kleinerer Mengen Sporenhüllen hat einige Forscher, wie *R. Thiessen*, *Th. Lange*, *J. Zerndt* u. a. bewogen, die Sporen als Leitfossilien zur Lösung stratigraphischer Kohlenprobleme heranzuziehen. Zur Lösung derartiger Aufgaben erweisen sich die Sporen umso geeigneter, als sie, abgesehen von ihrem fast regelmässigen Vorkommen, meist in gutem Erhaltungszustande vorliegen, wobei jede Spore ein abgeschlossenes, wohlerkenn- und identifizierbares Individuum darstellt.

Da die technische Verwendung der Kohlen chemischer Natur ist, und da jeder Kohlenbestandteil bei der Verbrennung, Verschmelzung, Verkokung, Vergasung und Hydrierung seinen eignen Chemismus hat, wird es stets eine dankbare Aufgabe sein, einen solchen Bestandteil auf seine Rolle bei den genannten Prozessen festzulegen. Doch wird man sich näher nur mit jenen Bestandteilen beschäftigen müssen, die einen gewissen Anteil an den Gesamtbestandteilen erreichen, sodass sie für den Charakter der Kohle mitbestimmend sind.

Deshalb wünschten wir den Gehalt einer Kohle an fossilem Sporopollenin quantitativ zu bestimmen. Voraussetzung schien uns hierfür, dass das Sporopollenin nur direkt bestimmt wurde, da eine indirekte Bestimmungsmethode bei der komplexen Zusammensetzung der Kohlen zu wenig Beweiskraft hat. Zu dieser Forderung nach einer direkten Bestimmungsmethode scheint uns weiter zu gehören, dass das fossile Sporopollenin auch noch form-

¹⁾ Helv. 14, 67 (1931).

erhalten bestimmt wird, da nur so kontrolliert werden kann, dass wirklich das Sporopollenin erfasst wird.

Es wurde zuerst versucht nach dem Muster der Isolierung des Bothrodendrins andere Braun- und Steinkohlen-Sporopollenine zu gewinnen¹⁾. Doch sind unsere Bemühungen bisher wenig erfolgreich geblieben, besonders bei den Steinkohlen, die doch die wichtigste Klasse der Kohlen bilden. Mit Hilfe mechanischer und physikalischer Methoden sind zwar auch hier schon gewisse Erfolge zu erreichen. So hat man durch die Schwimm- und Senkmethode²⁾ und durch ein elektrostatisches Verfahren³⁾ gewisse Gefügebestandteile der Kohlen trennen können, ist aber nicht zur Isolierung chemisch einheitlicher Produkte gekommen, da das Material infolge des Gebirgsdruckes stets mit andern Bestandteilen erheblich verunreinigt und infiltriert ist. Erfolg schien uns nur eine chemische Methode zu versprechen.

Stein- und Braunkohle bestehen im wesentlichen aus zwei chemisch verschiedenen organischen Stoffgruppen. Es sind dies die Humine und die Bitumina. Erstere sind leichter oxydabel als letztere. Da die Huminsubstanzen infolge ihrer dunklen Farbe petrographische Untersuchungen stören, so hat man sie schon lange durch Oxydation mit Hilfe der Mazerationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure und Kaliumchlorat (*Schulze's* Gemisch), Chlordioxyd usw. entfernt bzw. in hellere Oxydationsprodukte übergeführt. Auf diesem Wege hat man auch die schwer oxydablen Sporen- und Blattmembranen sichtbar gemacht und in kleinem Masstabe herauspräpariert. Für quantitative Bestimmungen kamen aber obige Agentien nicht in Frage, da sie viel zu langsam arbeiten oder die humitische Substanz nicht völlig zerstören. Vor allem aber greifen sie, wenn auch langsamer, die Sporopollenine an. So erwünscht wie bei längerer Einwirkung die glatte Entfernung der humitischen Substanzen ist, so unerwünscht muss für quantitative Zwecke eine gleichzeitige, unkontrollierbare Oxydation der fossilen Sporopollenine sein.

Nun gibt es nach den Untersuchungen von *Marcusson*⁴⁾ in der rauchenden Salpetersäure ein Mittel, das schnell die humitischen Substanzen löst, ein Vorgang, der an die Gegenwart freier Stickoxyde gebunden erscheint. In einer früheren Mitteilung⁵⁾ war angegeben, dass rezente, wie fossile Sporopollenine von rauchender Salpetersäure oxydativ gelöst werden. Die Lösungsgeschwindigkeit ist aber selbst bei den am schnellsten oxydablen rezenten Membranen

¹⁾ Helv. 14, 67 (1931).

²⁾ Lit. Übersicht bei *E. Stach*, Intern. Bergw. u. Bergtechnik 1930, 256.

³⁾ *Davis* u. *Younkins*, Fuel 1929, 438.

⁴⁾ Ch. Z. 42, 437 (1918). ⁵⁾ l. c.

erheblich kleiner, als die der Humine. Es galt also dieses deutlich differenzierte Verhalten zu Gunsten der Sporenmembranen zu verstärken. Ein Weg in dieser Richtung war in der beim Lycopodium-Sporonin erwähnten Beobachtung¹⁾ gewiesen, dass bromiertes Sporonin von rauchender Salpetersäure nur langsam angegriffen wird. Bromiertes Humin wird aber ebenso glatt, wie unbromiertes gelöst. Doch waren eine ganze Reihe von Schwierigkeiten zu überwinden, die teils in der Natur der Sporopollenine, teils in der der begleitenden Kohlensubstanzen lagen, bis die anwendbare Arbeitsweise gefunden war.

Am Beispiel des Lycopodium-Sporonins wurde zuerst das Verhalten bromierter Sporonine in rauchender Salpetersäure in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer, die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften des erhaltenen Endproduktes usw. ermittelt, soweit sie für analytische Zwecke von Bedeutung sein konnten. Ferner wurde der Umrechnungsfaktor bestimmt. Aus den im experimentellen Teil aufgeführten Daten ergibt sich, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bromierten Sporonins sehr klein ist. Da bromiertes Sporonin durch Salpetersäure oxydiert und nitriert, andererseits aber auch oxydativ gelöst wird, so spielen sich Prozesse ab, die teils zur Vermehrung, teils zur Verminderung des Gewichts führen. Die Aufarbeitung kann also nur innert der Zeit erfolgen, in der sich beide Vorgänge die Waage halten. Dieser Zustand besteht innerhalb 14—20 Stunden nach Zugabe rauchender Salpetersäure. Vorher erhält man schwankende Werte, nachher tritt ein auch durch grossen Bromüberschuss nicht aufzuhaltender, stetiger Abbau ein, der nach ca. 4 Wochen zur völligen Auflösung der Substanz führt.

Das durch Bromierung, Nitrierung und Oxydation veränderte Sporonin ist eine recht empfindliche Substanz. Beim Erwärmen zersetzt es sich, so dass bei Raumtemperatur getrocknet werden muss. Bei dieser Temperatur ist aber die Lagerbeständigkeit über mehrere Tage erhalten. Besonders empfindlich ist das veränderte Sporonin gegen basische Agentien: Laugen, Ammoniak, Pyridin usw., durch die es unter Dunkelfärbung debromiert und teilweise gelöst wird. Die Farbe der dadurch veränderten Sporonine ist braun statt orangegelb der bromierten und nitrierten Sporonine und hellgelb des Ausgangsmaterials.

Die Gewichtszunahme vom Sporonin bis zum Brom-nitrosporonin ist recht beträchtlich, der Umrechnungsfaktor beträgt unter den optimalen Bedingungen: 0,575.

Nach der so ermittelten Arbeitsweise wurde auch für andere rezente Sporopollenine der Faktor bestimmt. Er ist, wie erwartet,

¹⁾ A. 461, 97 (1928).

von Fall zu Fall verschieden, liegt aber dem des *Lycopodium*-Sporonins noch nahe. Von allen untersuchten Sporopolleninen hat bisher das von *Taxus baccata* mit 0,521 den tiefsten, *Lycopodium*-Sporonin den höchsten Wert. Der Mittelwert der 5 untersuchten Substanzen beträgt 0,553.

Dieselbe Erscheinung wiesen die fossilen Sporopollenine: Tasmanin und Bothrodendrin auf. Der Tasmanin-Faktor liegt im Einklang mit seiner Hydrierungsstufe, die der der rezenten Sporopollenine sehr nahe kommt, bei 0,590. Der Bothrodendrin-Faktor ist mit 0,650 wesentlich höher.

Somit zeigte sich, dass die Hauptschwierigkeit für die quantitative Bestimmung nicht in der Bestimmungsform und der Methodik, sondern in der Differenziertheit des jeweiligen Sporenmaterials liegt, die bedingt ist durch botanisch verschiedenes Ausgangsmaterial und den Fossilierungsengang.

Es ist aber zu erwarten, dass mit fortschreitender Sapropeierung bzw. Inkohlung infolge der gleichgerichteten bio- und geochemischen Einflüsse die Unterschiede zwischen den Faktoren botanisch verschiedenen Materials geringer werden. Wir sehen eine Bestätigung dieser Auffassung darin, dass wir aus Moskauer Braunkohle auch ein Sporengemisch isolieren konnten, das nun nicht nur Bothrodendrin enthielt. Der Faktor dieses Gemisches liegt mit 0,661 innerhalb der Fehlergrenzen unserer Methode, die beim Bothrodendrin 0,651 ergeben hat.

Da es uns bisher nicht glückte, ein einwandfrei unverändertes Steinkohlen-Sporonin zu isolieren, an dem der Faktor direkt bestimmt werden konnte, so musste versucht werden, ihn indirekt zu ermitteln.

Wenigstens zu einer Begrenzung nach oben, d. h. zu einem maximalen Faktor konnte man mit Hilfe einer sehr sporenen Kohle kommen. Unter der Annahme, dass diese zu 100% aus Sporonin besteht, ergibt sich ein Höchstwert, der bereits gewisse Rückschlüsse zulässt.

Eine derartige Kohle stand uns in einer von *Th. Lange*¹⁾ aus dem Pochhammerflöz (Oberschlesien) nach dem Schwimm- und Senkverfahren isolierten Sporenkohle zur Verfügung. Sie lag uns in 4 verschiedenen Korngrößen vor, von denen die feinste (Durchmesser unter 0,1 mm) nach mikroskopischen Untersuchungen und auch nach unseren Bestimmungen die sporenenreichste war. Wir haben diese Kohle übrigens noch dazu benutzt, die am *Lycopodium*-Sporonin ermittelten Grundlagen unserer Methode nochmals nachzuprüfen. Es ergab sich völlige Übereinstimmung. Diese Kohle hat noch den

¹⁾ Z. d. oberschles. Berg- u. Hüttenmänn.-Vereins 1927.

weiteren Vorteil, dass sie mit 0,2% sehr aschenarm und fusitfrei ist. Auf die Bedeutung des Fusites wird weiter unten eingegangen. Um den Sporengehalt möglichst zu vergrössern, wurden die Muster erschöpfend mit Pyridin vom löslichen Bitumen befreit.

Der maximale Faktor wurde zu 0,7935 gefunden. Dass er zu hoch sein muss, zeigte das durch gelöste Humine braune Filtrat. Eine nähere Präzisierung versuchten wir durch direkte Isolierung des Sporonins mit rauchender Salpetersäure zu erreichen. Nach nur 10 Minuten langer Behandlung war sämtliches Humin entfernt und wir erhielten die Sporen als schokoladenfarbiges Pulver in einer Ausbeute von 92,05%. Ein analytischer Vergleich der Sporenkohle mit dem daraus erhaltenen Salpetersäure-Sporonin zeigt aber, dass trotz der kurzen Einwirkungsdauer erhebliche Veränderungen des Sporonins eingetreten sein müssen, denn dieses ist weit über das Mass an Sauerstoff und Stickstoff reicher geworden, d. h. nitriert und oxydiert worden. Der Wert 92,05% ergibt also ebenfalls nicht den wirklichen Sporingehalt wieder, der niedriger sein muss.

Errechnet man nun aus der Totalanalyse des Salpetersäure-Sporonins auf der von uns für alle Sporopollenine gewählten Basis von 90 C-Atomen die Bruttoformel, so erhält man: $C_{90}H_{82}O_{40}N_{10}$. Die Analyse der Sporenkohle auf derselben Grundlage führt zu $C_{90}H_{79}O_{11}N_1$. Wir schliessen hieraus, dass das *Lange*-Sporonin, wie wir es hinfort nennen werden, durch die Behandlung mit rauchender Salpetersäure 9—10 Nitrogruppen und maximal 11—9, minimal 7—3 O-Atome aufgenommen hat, je nach dem ursprünglichen Sauerstoffgehalt. Über diesen lassen sich aber gewisse Angaben aus dem Hydroxylgehalte der Sporenkohle machen, der, wie im experimentellen Teil erläutert, auf den Gehalt von 4 Hydroxylen für das *Lange*-Sporonin hinweist. Danach wird das *Lange*-Sporonin 16—19 O-Atome besitzen, da nach den bisherigen Erfahrungen über die Fossilierung der Sporopollenine nur der Hydroxyl-, nicht aber der Äther-Sauerstoff verringert wird. Aus den auf dieser Grundlage aufgestellten Grenzformeln zu $C_{90}H_{82}O_{16}$ und $C_{90}H_{82}O_{19}N$ kann die Gewichtszunahme beim Übergang in $C_{90}H_{82}O_{40}N_{10}$ errechnet und damit der ursprüngliche Gehalt der Sporenkohle 2 an *Lange*-Sporonin zu 67—70% bestimmt werden. Hieraus ergibt sich ein Faktor von 0,61—0,635, der jedenfalls so nahe an dem am Bothrodendrin bestimmten Faktor 0,65 liegt, dass wir letzteren auch für die Steinkohlen-Sporonine übernehmen, bis uns eine Festlegung auf direkter Basis möglich ist. Bei allen Bedenken, die einem solchen mehr errechneten als experimentell direkt bestimmten Faktor entgegen gebracht werden dürften, wird man ihm einen Orientierungswert nicht absprechen können.

Die Fehlergrenze schwankt bei den einzelnen Sporopolleninen. Am geringsten ist sie bei den sehr schwer oxydablen Substanzen, wie dem Tasmanin mit $\pm 0,2\%$, beim bedeutend leichter oxydablen Lycopodium- und *Lange*-Sporonin beträgt sie $\pm 1\%$. Das sind teilweise Schwankungen, die uns für eine analytische Methode zu hoch erscheinen. Unter Berücksichtigung aller Schwierigkeiten wird man sich vorläufig aber damit abfinden können; immerhin ist die Genauigkeit gross genug, um erstmalig die quantitative Bestimmung fossilen Sporopollenins zu versuchen.

Die Übertragung dieser Methode auf Kohlen ergab nun neue Schwierigkeiten. Bei Torfen und vielen Braunkohlen machte sich der Cellulosegehalt der Objekte störend bemerkbar, da diese unter den gewählten Bedingungen kaum abgebaut, sondern grösstenteils in Nitrocellulose verwandelt wird. Diese kommt mit dem Sporopollenin zur Wägung. Durch Lösen in geeigneten Mitteln liess sie sich nicht gut entfernen. Sie wurde deshalb vor der Bromierung der Kohle zerstört, indem diese einige Tage mit 84-proz. Phosphorsäure vorbehandelt wurde.

Mehr Mühe machte es aber einen andern in den Steinkohlen fast regelmässig enthaltenen Bestandteil auszuschalten.

Petrographisch unterscheidet man in den Steinkohlen drei Gefügebestandteile: Vitrit (Glanzkohle), Durit (Mattkohle) und Fusit (Faserkohle). Während Vitrit und Durit — hier soll bei allen Betrachtungen von den anorganischen Bestandteilen: Sand, Ton (Berge) usw. abgesehen werden — wohl nur geringe Mengen störender Baustoffe enthalten, besteht der Fusit grösstenteils aus einem Baustoff, der ebenfalls durch die Behandlung mit Brom und Salpetersäure nicht entfernt wird. Im Gegenteil, er ist noch oxydationsbeständiger selbst als bromiertes Sporopollenin. Der Fusit ist durch Verkohlung bzw. raschere und weitergehende Inkohlung als das begleitende Material entstanden und hat chemisch und physikalisch ungefähr die Eigenschaften der Holzkohle. Mikroskopisch ist er sofort durch seine fast schwarze Farbe und fasrige Struktur von den Sporenmembranen mit ihrer gelbbraunen Farbe und kugeligen, strukturierten Form zu unterscheiden. Der Fusitgehalt musste also in Anrechnung gebracht werden können, wenn nicht auf die Untersuchung gerade der wichtigsten Steinkohlen verzichtet werden sollte.

Gegen die bekannt gewordenen Fusitbestimmungsmethoden lassen sich folgende Einwände erheben:

1. Durch energische Oxydation mit *Schulze's* Gemisch mögen schon bis auf den charakteristischen Baustoff des Fusits alle andern Begleitstoffe entfernt werden. Da aber dieser sicher auch oxydiert und nitriert wird, ohne löslich zu werden, so müssten die so erhaltenen

Werte mit einem Umrechnungsfaktor multipliziert werden. Da aber bisher zu diesem Zwecke kein Vergleichsmaterial herangezogen wurde, so kennt man den Faktor nicht, so dass die chemisch ermittelten Fusitwerte zu unsicher sind, um uns helfen zu können. Zu beachten wird auch hier sein, dass die Zusammensetzung und das Verhalten des Fusits vom Inkohlungsgrade abhängt.

2. Die petrographisch oder elektrostatisch erhaltenen Werte werden selbst mit den auf einwandfreier chemischer Basis ermittelten Werte nicht übereinstimmen können, denn nach ersteren wird ein Gefügebestandteil, also eine Mehrheit von Baustoffen, bestimmt, selbst wenn einer von ihnen wie im Fusit offensichtlich vorherrschen sollte, nach letzteren werden Baustoffe gleichen Verhaltens gegenüber den chemischen Agentien bestimmt, die aber aus verschiedenen Gefügebestandteilen stammen können.

Man sollte deshalb bei den chemischen Methoden gar nicht von Fusitbestimmungsmethoden sprechen, sondern von Fusinbestimmungsmethoden, indem jener so schwer oxydierbare, schwarzbraune und hochinkohlte Stoff, der der Hauptbestandteil des Fusites ist, *F u s i n* genannt wird.

Dass unsere Bedenken durchaus gerechtfertigt sind, ersieht man schon daraus, dass die petrographisch und chemisch erhaltenen Werte meist stark divergieren (vgl. z. B. die Zusammenstellungen bei *Heathcoat*¹⁾). Diese Bedenken werden nur dadurch gemildert, dass der Fusit bzw. Fusingehalt der meisten Streifenkohlen niedrig — 0,2 bis 6% — ist. Fusinreich sind erst die Anthrazite.

Für uns spielten diese Bedenken keine ausschlaggebende Rolle, da es für unsere Zwecke nicht nötig ist, den absoluten Fusingehalt zu kennen. Es genügt ja von der zur Wägung kommenden Summe: Brom-nitro-sporonin + Brom-nitro-fusin zu ermitteln, wieviel auf letzteres kommt. Da von den beiden zur Wägung kommenden Substanzen das Brom-nitro-fusin das beständigere ist, haben wir das Sporonin eliminiert, indem wir die Kohle unbromiert der Einwirkung rauchender Salpetersäure unterwarfen. Nach ungefähr 2—3 Wochen ist das Sporonin völlig abgebaut, während das Fusin ungelöst bleibt, allerdings auch in nitrierter und oxydierter Form. Sicherheitshalber lässt man 4 Wochen stehen. Nun wurde festgestellt, wieviel diesem Fusin an Brom-nitro-fusin entspricht, d. h. es wurde der Umrechnungsfaktor ermittelt. Hierzu haben wir sporoninfreie Kohlen mit möglichst hohem Fusingehalte verwandt. Aus den im experimentellen Teil mitgeteilten Werten ist zu ersehen, dass, wie zu erwarten, das Verhältnis Nitro-fusin : Brom-nitro-fusin etwas vom Inkohlungsgrade abhängt. Braunkohlenfusin (Russkohle, Zwickau) hatte den höchsten Faktor mit 1,9, Anthrazitfusine haben im Mittel den Faktor

¹⁾ *Fuel* 1930, 452.

1,55. Annähernd denselben Faktor haben wir nun für Fusin aus dem Windsichterstaub von Ruhrkohlen erhalten, so dass die gefundene Menge Nitro-fusin, mit diesem Faktor multipliziert, die Menge Brom-nitro-fusin gibt, die von der Gesamtmenge Brom-nitro-Gemisch abgezogen werden muss, um den Brom-nitro-sporoniergehalt zu bekommen, der wieder mit 0,65 multipliziert, den Sporopollenin-gehalt angibt.

Als nun in einer Anzahl Kohlen der Sporopollenin-gehalt bestimmt und zur Kontrolle der erhaltene Rückstand mikroskopisch untersucht wurde, wurden zwar meistens ausschliesslich Sporenmembranen gefunden, öfters aber auch kleine Mengen Cuticulen und recht selten Harze beobachtet. Mitunter, wie z. B. in der Saarkohle La Houve, herrschen die Cuticulen, also fossiles Cutin vor. Die Methode ist demnach nicht spezifisch für die Sporopollenine, vielmehr werden mit ihr Verbindungen bestimmt, die sich chemisch insofern nahe- stehen, als sie zur Gruppe der Bitumina gehören. Nun enthalten die Kohlen, wie schon längst bekannt ist, Bitumina, die teils durch gewöhnliche, teils durch Druckextraktion erhältlich sind. Im Gegen- satz zu diesem Bitumenanteil, der sich bei unserem Verfahren eben- falls glatt in rauchender Salpetersäure löst, nennen wir den bestimm- baren Anteil *P o l y m e r - B i t u m e n* — abgekürzt: *P.-Bitumen* — da sein hochpolymerer Charakter die Ursache seiner Resistenz ist.

Folgende Übersicht zeigt den nach dieser Methode gefundenen Gehalt einer Reihe von Kohlen an Polymer-Bitumen, wobei uns nur von den Kohlen 1, 4, 5, 9, 11—19 genügend Material zur Ver- fügung stand, dass die angegebenen Werte Durchschnittswerte sind.

1.	Torf.	Münchenbuchsee b. Bern, je nach Tiefe	0,03—0,1 %
2.	Braunkohlen.	Unionbrikett	0,7 %
3.		Kassel	0,9 %
4.		Wetterau, Hessen	8,4 %
5.		Boltigen, Bern	0,1 %
6.		Moskau	7,2 %
7.		Borneo (Glanzbraunkohle)	0,05 %
Steinkohlen. a) Streifenkohlen:			
8.		Spitzbergen	14,3 %
9.		Deans Primrose, England	6,1 %
10.		Pittsburgh, U. S. A.	12,2 %
11.		Oberschlesien	11,5 %
12.		Heinitz, Saar	8,6 %
13.		La Houve, Saar	14,2 %
14.		Brassert, Flöz 1, Ruhr	17,2 %
15.		„ „ 33, „	10,0 %
16.		„ „ 36, „	13,9 %
17.		Neumühl, Ruhr	2,6 %
18.		Mausegatt, Ruhr	Spuren
19.		Finefrau, Ruhr	„

20.	Durit aus ober Schl. Kohle Heinitz	22,1 %
21.	„ „ Brassert, Flöz 1	59,7 %
22.	„ „ „ „ 33	36,3 %
23.	„ „ „ „ 36	57,9 %
24.	Sporenkohle, Ober Schl. Pochhammerflöz.	56,5—82,0 %
	b) Kännelkohlen:	
25.	Lohberg, Flöz 13, Westfalen	24,6 %

Das wichtigste Ergebnis scheint uns zu sein, dass der Gehalt vieler Kohlen an P.-Bitumen — vornehmlich an Sporopollenin — besonders in den Steinkohlen, so hoch ist, dass er für den Charakter der betreffenden Kohlen sicher mitbestimmend ist. Er ist bisher vernachlässigt worden, da er, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt wird, auch durch die Druckextraktion nicht erfasst wird.

Die obigen Werte erhöhen sich noch, teilweise recht beträchtlich, wenn der P.-Bitumengehalt auf Reinkohle, d. h. wasser- und asche-freie Kohle, also nur auf die organische Substanz, bezogen wird. So beträgt der Gehalt der Kännelkohle (No. 25) 30,1% in der Reinkohle, statt 24,6% in der Rohkohle.

Da nunmehr neben dem Extrakt- auch das Polymer-Bitumen, demnach wohl das Gesamt-Bitumen analytisch erfasst werden kann, ist es jetzt möglich, eine Totalanalyse einer Kohle nach ihren wichtigsten Baustoffen: Humitische Substanzen (Humine und Fusine) und bituminöse Substanzen (Extrakt- und Polymer-Bitumen) vorzunehmen und für kohlenchemische Untersuchungen auszuwerten.

Sichtet man das Material nach dem Inkohlungsgrade, so findet man ein allmähliches Ansteigen vom Torf zu den Braunkohlen, ohne dass in diesen Kohlen der Sporopolleningehalt hohe Werte zu erreichen pflegt. Darauf folgt ein scharfer Anstieg zu den Gasflammkohlen (13, 14), dann setzt ein Rückgang ein über die Gaskohlen (9, 10, 11, 12, 15, 16) zu den Fettkohlen (17), die nur noch einen geringfügigen P.-Bitumengehalt aufweisen und zu den Magerkohlen (18, 19), in denen nur noch vereinzelt Sporen gefunden werden. Die Anthrazite sind völlig P.-Bitumen-frei¹⁾.

Der Reichtum der meisten Steinkohlen an Sporopolleninen gegenüber den Braunkohlen muss nicht nur auf den Anreicherungsprozess der Inkohlung zurückgeführt werden, sondern wird auch andere, uns noch unbekanntere Ursachen gehabt haben. Eine solche könnte gesehen werden in der grösseren Sporenproduktion der Carbonpflanzen im Vergleich zu der der Braunkohlenzeit und erst recht der Neuzeit. Diese liegt aber vielleicht nicht so sehr in Richtung einer grösseren Individuenzahl der abgelagerten Sporen und Pollen als vielmehr in ihrem grösseren Sporopolleningehalte, be-

¹⁾ Die Umriss dieser Erscheinung hat man bereits durch petrographische Untersuchungen erschlossen.

dingt durch grössere Dicke und Grösse der einzelnen Membranen. Sind doch Sporen mit über 1 mm Durchmesser keine Seltenheiten unter den Carbonsporen!

Das Verschwinden der Sporopollenine und anderer P.-Bitumina in den Fett- und Magerkohlen muss dagegen auf die endliche Zerstörung dieser Körperklasse durch den Inkohlungsprozess zurückgeführt werden.

Aus petrographischen Untersuchungen ergab sich bereits, dass von den drei Gefügebestandteilen der Durit am reichsten an P.-Bitumen sein muss. Unsere Analysen bestätigen das (20, 21, 22, 23). Ebenso haben die Kännelkohlen, die man als reine Duritkohlen auffassen kann, einen hohen P.-Bitumengehalt.

*E. Stach*¹⁾ hat kürzlich mit Hilfe des von ihm entwickelten Reliefschliffverfahrens den Prozentgehalt einer grossen Anzahl von Ruhrkohlen an den drei Gefügebestandteilen bestimmt. Er fand folgende Durit-Werte für die von uns ebenfalls untersuchten Kohlen: Brassert Fl. 1: 27,9; Fl. 33: 31,0; Fl. 36: 43,8%. Wenn man auf Grund unserer Analysen hierzu Stellung nehmen will, so ergibt sich, dass, wie zu erwarten, eine Beziehung zwischen Duritgehalt und P.-Bitumengehalt nicht leicht herzustellen ist. Höherem Duritgehalte (vgl. Fl. 33 und 36) kann, muss aber nicht höherer P.-Bitumengehalte entsprechen (vgl. Fl. 1 mit 33 und 36), denn die Sporopollenine als Hauptbestandteil, sowie die Cutine und polymeren Harze als Nebenbestandteile des P.-Bitumens sind letzterdings nur akzessorische Kohlenbaustoffe. Sind sie vorhanden — und sie sind, trotzdem sie keine integrierenden Bestandteile der Kohlen sind, fast regelmässig vorhanden — so sind sie auch wohl vornehmlich im Durit lokalisiert, aber der Durit kann dabei arm an P.-Bitumen sein. Die Werte 21, 22 und 23 lassen sich nicht genügend verwerten, da keine Durchschnittsmuster der betreffenden Durite verwendet wurden. 21 und 23 sagen nur aus, dass in den Duriten die Sporopollenine stellenweise besonders angereichert sein können.

Qualitativ haben wir noch eine weit grössere Anzahl von Kohlen untersucht und mit einigen notwendigen Abänderungen das Prinzip unserer Methode zum Ausbau einer präparativen Arbeitsweise benützt²⁾. So können wir auch die allgemeinen Grenzen der Methode erkennen. Sie hat einen grossen Anwendungsbereich und ein Versagen haben wir bisher nur einmal beobachtet. Dieser Fall liegt in einer Pollenkohle aus dem Geiseltal b. Halle a. S. vor, über die wir anschliessend berichten werden.

Dass man mit Hilfe physikalischer Methoden eine weitgehende Zerlegung einer Kohle nicht nur in einzelne Gefügebestandteile

¹⁾ Glückauf 1930, Nr. 9.

²⁾ Erscheint als VII. Mittlg. in „Braunkohle“ 1932.

erreichen kann, sondern dass man gelegentlich diese auch noch weiter aufzuteilen vermag, zeigt die aus dem Durit des Pochhammerflözes durch *Th. Lange* isolierte Sporenkohle, die uns so gute Dienste geleistet hat.

Einen besonders hohen P.-Bitumengehalt müssen nach petrographischen Untersuchungen die Bogheadkohlen haben. Uns stand eine derartige Kohle aus Südafrika und eine aus der Ruhr, Brassert, Fl. 15, zur Verfügung. Doch können wir ebenfalls nur feststellen, dass beide Kohlen, auf Reinkohle berechnet, sicher zu weit über 50% aus P.-Bitumen bestehen, denn die Auswertung unserer Analysen ergab bereits maximale Faktoren von 0,593 und 0,643. Für Bogheadkohlen lässt sich also unser Faktor 0,65 nicht benützen. Sie haben einen eigenen, der erst ermittelt werden muss. Dass der Bogheadfaktor kleiner sein muss als der Sporopolleninfaktor, lässt sich erwarten, da die Bogheadsubstanz viel sauerstoffärmer als die Sporopollenine ist und wasserstoffreicher. Sie kann also mehr Brom aufnehmen, das die Hauptquelle für die Gewichtsvermehrung ist.

Als Kohlenbaustoffe werden die chemischen Verbindungen, wie Huminsäuren, Humine, Fusine, fossilen Harze, Cutine, Sporopollenine usw. bezeichnet, die jeweils am Aufbau der betreffenden Kohle beteiligt sind.

Kohlengrundstoffe sollen jene chemischen Verbindungen genannt werden, die seinerzeit das Ausgangsmaterial für die betreffenden Kohlen gebildet haben, wie Cellulose, Hemicellulosen, Lignin, Fette, Wachse, Harze, Eiweiss, Zucker usw.

Aufgabe einer genetischen kohlenchemischen Betrachtung wird es sein, das Schicksal dieser Grundstoffe bei der Inkohlung zu verfolgen, d. h. festzustellen, welche Grundstoffe bestimmte Baustoffe geliefert haben. So nimmt man heute auf Grund der Untersuchungen von *Fischer* und *Schrader* an, dass hauptsächlich der Grundstoff Lignin in die Baustoffe: Huminsäuren und Humin übergegangen ist¹⁾.

Eine Zusammenstellung der beiden Typen lehrt, dass die Grundstoffe je nach ihrer Erhaltungsfähigkeit gleichzeitig auch Baustoffe sein können. Mit fortschreitender Inkohlung vermindert sich die Zahl der Grundstoffe. Ob dabei die Zahl der Baustoffe zunimmt, ist noch ungeklärt. Im fortgeschrittenen Stadium der Inkohlung vermindert sich jedenfalls auch die Zahl der Baustoffe, da die gleichgerichteten bio- und geochemischen Prozesse eine weitgehende Annäherung der einst chemisch so verschiedenen Grund- und Baustoffe bedingen. Schliesslich liegt im Graphit kein Grundstoff und nur noch ein einziger Baustoff: elementarer Kohlenstoff vor.

¹⁾ Nach den neuesten Untersuchungen von *Berl* und *Schmidt* (A. 493, 97 ff. (1932)) wäre aber auch die Cellulose als Grundstoff der Huminsubstanzen anzusehen.

Verfolgt man mit fortschreitender Inkohlung das Schicksal der einzelnen Grundstoffe, so zeigt es sich, dass sie in der Mehrzahl sehr rasch ihre Rolle als Baustoffe verlieren. Am schnellsten verschwinden die Zellinhaltsstoffe (Eiweiss, Zucker usw.), dann die Membranstoffe (Hemicellulosen, Cellulose, Lignin usw.). Von den Inhaltsstoffen haben nur die Harze eine längere Lebensdauer. Von den Membranstoffen findet man z. B. Cellulose und Lignin nur noch in geringfügiger Menge in Braunkohlen, in den Steinkohlen sind sie mit Sicherheit nicht nachgewiesen. Am längsten halten sich von den Grundstoffen als Baustoffe die bituminösen Substanzen: Harze, Wachse und die Cuticularsubstanzen: Cutin und Sporopollenin. Aus den Harzen und Wachsen stammt wohl das Extrakt-Bitumen, Sporopollenine, viel seltener Cutine, deren Schicksal noch nicht genügend aufgeklärt erscheint¹⁾, und polymere Fettsäuren in den Bogheadkörpern bilden die Masse des P.-Bitumens. Schon in den Gasflammkohlen sind neben geringen Mengen polymerer Harze die Cuticularsubstanzen und unter diesen regelmässig nur die Sporopollenine die einzigen Baustoffe, die noch Grundstoffe sind. Allerdings muss man nach unsern Untersuchungen die Einschränkung machen, dass selbst die so widerstandsfähige Klasse der Sporopollenine nicht völlig unverändert die Jahrtausende andauernde Wirkungen der Inkohlung überstanden hat, sie ist nur relativ zur Umwandlung der anderen Grundstoffe, noch so wenig verändert, dass sie unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Form ihren bituminösen und polymeren Charakter beibehalten hat.

In den Magerkohlen ist aber auch dieser letzte Kohlegrundstoff praktisch verschwunden. Von diesen Kohlenarten über den Anthrazit bis zum Graphit begegnen wir keinem Grundstoff mehr als Baustoff.

Der von uns trotz aller Mängel der Methode mit Sicherheit ermittelte hohe Gehalt der meisten Kohlenarten an Sporen- und Pollenmembranen erlaubt den Hinweis, dass durch den natürlichen Ausleseprozess der Inkohlung riesige Mengen dieser an sich unscheinbaren und in frischen Ablagerungen mengenmässig bedeutungslosen Körper in den Kohlenlagern aufgespeichert sind. Unter Einbeziehung der ebenfalls häufig sporenenreichen Ölschiefer werden die Sporopollenine von keinem andern formerhaltenen Fossil organischer Zusammensetzung mengen- und zahlenmässig übertroffen. Sie reihen sich damit den Foraminiferen und Diatomeen an, deren Erhaltung aber auf der anorganischen Natur ihrer Kalk- und Kieselmembranen beruht.

Wir sprechen auch an dieser Stelle all denen, die uns durch Überlassung bzw. Beschaffung von Kohlen behilflich waren, unsern besten Dank aus. Zu besonderm Danke sind wir Herrn *H. Vicari* verpflichtet, der wertvolle Vorarbeit geleistet hat.

¹⁾ Rezenten Cutin und Suberin werden unter den Bedingungen unserer Methode zerstört.

Vor allem danken wir aber der *Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der bernischen Hochschule* für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil.

Faktor-Bestimmungen am Lycopodium-Sporonin und andern rezenten und fossilen Sporopolleninen.

Die aus der Tabelle ersichtlichen Mengen wurden in einer Pulverflasche mit Glasstopfen mit ca. $\frac{1}{2}$ —1 cm³ Brom übergossen und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurden je 50 cm³ rauchender Salpetersäure (D = 1,5) zugegeben und unter öfterem Umschütteln die in der Tabelle angegebene Zeit stehen gelassen. Darauf wurde durch einen Glasfiliertiegel (*Schott & Gen.* 2 G 3) filtriert, erst mit rauchender, dann mit konz. Salpetersäure nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war, und mit Wasser die Säure verdrängt. Schliesslich wurde noch mit Alkohol und mit Äther längere Zeit ausgewaschen und nach dem Trockensaugen über Phosphorpentoxyd 24 Stunden getrocknet.

I. Lycopodium-Sporonin.

Zeit Stunden	Einwage g	gef. g veränd. Sporonin	gef. % d. Einwage	Faktor
7½	0,2072	0,3505	169,16	0,5912
7½	0,1574	0,2674	170,3	0,5886
15½	0,2910	0,5056	173,75	0,5755
16¼	0,2600	0,4566	175,62	0,5694
20	0,1604	0,2786	173,69	0,5757
21¼	0,2606	0,4506	172,91	0,5783
40	0,5000	0,8144	162,9	0,6144
95	0,5000	0,6950	139,0	0,7194

Ergebnis: Zwischen einer Einwirkungsdauer von 15½—20 Stunden besteht genügend Konstanz. Der Mittelwert der Faktoren dieser Versuche beträgt 0,575.

In einer weiteren Versuchsreihe war festgestellt, dass zur Erreichung konstanter Werte ein Überschuss an freiem Brom nötig ist.

II. Rezente Pollenine.

Pollenin von:	Zeit Std.	Einwage g	gef. veränd. Sporonin g	Faktor
Pinus sylvestris	17½	0,2600	0,2784	0,5510
Taxus baccata ¹⁾	18	0,2569	0,4934	0,5206
Phoenix dactylif. ¹⁾	19	0,2450	0,4310	0,5684
Corylus avellana	18	0,2465	0,4520	0,5454
Picea orient. autoxydiert. ²⁾	16½	0,2000	0,1975	1,013

¹⁾ Wird in der IX. Mittlg. beschrieben werden.

²⁾ Helv. 14, 517 (1931).

Ergebnis: Die Faktoren weichen vom Lycopodium-Sporonin und unter sich ab. Hingewiesen sei auf das autoxydierte Picea-Pollenin, das zwar einen sehr hohen Faktor hat, sich aber im Gegensatz zu seiner Unbeständigkeit gegen Alkalien und trotz seines hohen Sauerstoffgehaltes nach dieser Methode noch bestimmen lässt.

III. Tasmanin und Bothrodendrin.

Sporonin:	Einwage g	Zeit Std.	gef. g veränd. Sporonin	gef. % d. Einwage	Faktor
Tasmanin	0,2974	14	0,5036	169,3	0,5905
„	0,2020	20	0,3423	169,5	0,5901
„	0,4220	49	0,7118	168,6	0,5939
„	0,3894	92	0,6492	166,7	0,5967
Bothrodendrin . . .	0,2600	17½	0,3996	153,7	0,6506
„	0,2524	25½	0,3518	139,4	0,7174
Sporonin-Gemisch .	0,2152	17½	0,3256	151,3	0,6610

Ergebnis: Tasmanin erweist sich als viel beständiger als die rezenten Sporopollenine. Die Faktorschwankungen sind deshalb auch viel kleiner. Bothrodendrin und das teilweise dieses enthaltende Sporonin-Gemisch aus der Moskauer Braunkohle haben innerhalb der Fehlergrenzen denselben Faktor, der aber bedeutend höher ist als die der rezenten Sporopollenine und der des Tasmanins. Der hohe Wert nach 25-stündiger Einwirkung zeigt, dass es am stärksten von allen bisher untersuchten Sporopolleninen angegriffen wird.

IV. Lange-Sporonin (Sporenkohle).

Die in 4 Korngrößen vorliegende Sporenkohle wurde mit Pyridin auf dem Wasserbade mehrmals je mehrere Tage extrahiert, bis das Filtrat nur noch schwach gelb blieb. Die Filtrate, besonders das der Korngröße 1 (unter 0,1 mm Durchmesser) fluoreszierten stark gelbgrün. Nach der Pyridinextraktion wurde zweimal mit Eisessig ebenfalls auf dem Wasserbade ausgezogen. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure und wiederholt mit Wasser ausgekocht und schliesslich mit Alkohol und Äther jedesmal längere Zeit stehen gelassen, abgesaugt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Arbeitsweise zur Faktorbestimmung war die vorstehend beschriebene. Die Zeitangaben beziehen sich, wie hinfert bei allen Kohlen, bis zu dem Augenblick, in dem konz. Salpetersäure zugegeben wird, da infolge des Humingehaltes öfters mit rauchender Salpetersäure nachgewaschen werden muss und die Filtriergeschwindigkeit kleiner ist (vgl. weiter unten die Arbeitsvorschrift).

Korngrösse	Zeit Stdn.	Einwage g	gef. g veränd. Sporonin	gef. % d. Einwage	max. Faktor	%-Gehalt m. Fakt. 0,65
1	15	0,2038	0,2550	125,1	0,7992	81,3
„	17	0,2036	0,2566	126,0	0,7935	81,9
2	7 $\frac{3}{4}$	0,1321	0,1420	107,0		
„	7 $\frac{3}{4}$	0,2714	0,3092	113,9		
„	8 $\frac{1}{2}$	0,1622	0,1969	121,4		
„	14 $\frac{1}{2}$	0,3078	0,3380	109,8	0,9106	71,4
„	16	0,2868	0,3178	110,8	0,9025	72,0
„	16 $\frac{1}{2}$	0,1642	0,1826	111,2	0,8992	72,4
„	20	0,2044	0,2245	109,8	0,9105	71,4
„	21 $\frac{1}{2}$	0,1686	0,1834	108,8		
3	17 $\frac{1}{2}$	0,2600	0,2376	91,4		59,4
4	15 $\frac{1}{2}$	0,1584	0,1378	87,0		56,5

Ergebnis: Von den vier Korngrössen ist die feinste am reichsten an Sporen. Noch besser als am *Lycopodium*-Sporonin ist aus der Versuchsreihe mit Korngrösse 2 ersichtlich, dass sich nach 7 $\frac{3}{4}$ - und 8 $\frac{1}{2}$ -stündiger Einwirkung das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat. Auch hier liegt die günstigste Zeit zwischen 14 $\frac{1}{2}$ - und 20-stündiger Einwirkung.

Die extrahierte Sporenkohle 2 — sie enthielt 11% Extrakt — wurde analysiert:

4,601 mg Subst. gaben 13,475 mg CO₂, 2,38 mg H₂O und 0,012 mg Asche

3,052 mg Subst. gaben 0,035 cm³ N₂ (23; 741 mm)

10,202 mg Subst. gaben 0,165 mg BaSO₄

Gef. C 79,89 H 5,78 N 1,28 S 0,22 Asche 0,26%

Zur Beurteilung, ob das *Lange*-Sporonin hydroxylhaltig ist und wie hoch ein allfälliger Hydroxylgehalt etwa sein kann, wurden die Kohlen der Korngrösse 4 = 56,5 und 1 = 81,5% Sporingehalt acetyliert, indem die feinst gepulverten Proben 48 Stunden unter Rückfluss mit der 200-fachen Menge Essigsäure-anhydrid gekocht wurden. Dann wurde die Kohle durch einen Glasfiliertiegel abgesaugt und wiederholt auf dem Wasserbade mit Wasser erhitzt und endlich mehreremals mit Wasser zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde einige Wochen über Phosphorperoxyd im Exsikkator getrocknet. Die so behandelten Proben wurden nun je 10 Stunden mit 10-proz. Kalilauge unter Rückfluss gekocht und die dabei abgespaltene Essigsäure wie üblich durch Destillation mit Phosphorsäure abgetrieben.

Grösse 1 0,2024 g Subst. verbrauchten 4,6 cm³ 0,1-n. KOH = 9,77% Acetyl

„ 4 0,4478 g Subst. verbrauchten 8,8 cm³ 0,1-n. KOH = 8,45% Acetyl

Auf graphischem Wege kann man aus diesen Werten den Acetylgehalt für reines *Lange*-Sporonin annähernd zu 10,8% ermitteln. Diesem Werte entsprechen mit 10,7% Acetyl 4 Hydroxylgruppen

etwa auf der Basis von $C_{90}H_{32}O_{17}N$ für das *Lange*-Sporonin. Die Ableitung einer Formel von ungefähr obiger Zusammensetzung ergibt sich auf folgender Grundlage. Bemerkte sei noch, dass die Sporenkohle und damit das *Lange*-Sporonin nur eine einzige Sporenart enthält, wie schon *Lange* festgestellt hat, und uns *E. Stach*, dem die isolierten Sporen zugesandt wurden, dankeswerterweise bestätigte.

Aus der Sporenkohle, Grösse 2, wurde auf folgendem Wege ein nitriertes und oxydiertes Sporonin erhalten:

0,1208 g extrahierte Kohle wurden in einem Glasfiltrieriegel (*Schott & Gen.* 17 G 3) mit 25 cm³ rauchender Salpetersäure übergossen und umgeschwenkt. Die Säure färbte sich bräunlich. Dann wurde rasch abgesaugt und die Kohle noch dreimal mit je 25 cm³ Säure gleich behandelt. Nach der zweiten Behandlung färbte sich die Säure nicht mehr braun. Die Einwirkungsdauer der rauchenden Säure betrug insgesamt 10 Minuten. Dann wurde die rauchende Säure durch konz. Salpetersäure verdrängt, indem wie vorher dreimal mit je 20 cm³ Säure gearbeitet wurde, die im ganzen 5 Minuten einwirkte. Nun wurde wiederholt jedesmal längere Zeit mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Während die Sporenkohle auch gepulvert von schwarzbrauner Farbe ist, sind die daraus isolierten Sporen von dunkel-schokoladebrauner Farbe. Trotz starker Nitrierung und Oxydation ist die Aufhellung noch nicht sehr beträchtlich. Die bromierten und dann mit rauchender Salpetersäure behandelten *Lange*-Sporen sind heller, nämlich schokoladebraun. Die Ausbeute betrug 0,1112 g = 92,02% der angewandten Kohle.

4,635 mg Subst. gaben 9,455 mg CO₂, 1,83 mg H₂O und unwägbare Asche

4,740 mg Subst. gaben 6,290 cm³ N₂ (23°; 741 mm)

10,211 mg Subst. gaben 0,160 mg BaSO₄

$C_{90}H_{32}O_{10}N_{10}$	Ber. C	55,60	H	4,25	N	7,21	S	— %
	Gef. „	55,43	„	4,40	„	6,86	„	0,22%

Beachtenswert ist beim Vergleich der Nitrosporen mit der Sporenkohle, dass der Schwefelgehalt, so klein wie er ist, trotz der Behandlung mit Salpetersäure in den Sporen erhalten geblieben ist.

Fusin¹⁾

Um den Umrechnungsfaktor für Nitro-fusin auf Brom-nitro-fusin zu bestimmen, wurde eine Reihe fusinhaltiger, aber P.-Bitumenfreier Kohlen sowohl der weiter unten beschriebenen Arbeitsweise mit Brom und Salpetersäure, als auch mit rauchender Salpetersäure allein unterworfen. Die Aufarbeitung war in beiden Fällen dieselbe.

¹⁾ Statt der hier beschriebenen kann auch eine andere der bekannt gewordenen Fusinbestimmungsmethoden benutzt werden, nachdem der diesbezügliche Faktor bestimmt ist.

Die Einwirkungsdauer der rauchenden Säure betrug ca. 4 Wochen; da wir uns durch qualitatives Arbeiten überzeugten, dass erst nach dreiwöchiger Einwirkung in einigen Kohlen das P.-Bitumen restlos entfernt ist — bei den unbromierten Kohlen, bei den bromierten im Einklang mit unserer Arbeitsweise 16—20 Stunden. Die Einwage richtete sich nach der Filtrierbarkeit und dem voraussichtlichen Fusingehalte. Deshalb kamen bei den Steinkohlen 0,5—3,0 g für die reine Salpetersäure-Behandlung zur Anwendung, während für Anthrazite am besten ca. 0,3 g eingewogen wurden.

	Kohlensorte	Einwage g	gef. g Roh- produkt	gef. g asche- freies Produkt	gef. % Gehalt der Einwage	Ver- hältnis HNO ₃ : Br + HNO ₃ - Fusin
HNO ₃	Russkohle	0,2600	0,0918	0,0878	33,77	1:1,933
Br ₂ + HNO ₃		0,2600	0,1732	0,1697	65,27	
HNO ₃	Anthrazit, engl.	0,3000	0,2402	0,2357	78,67	1:1,524
Br ₂ + HNO ₃		0,3000	0,3642	0,3596	119,87	
HNO ₃	Anthrazit, russ.	0,2538	0,2020	0,2010	79,20	1:1,657
Br ₂ + HNO ₃		0,2521	0,3324	0,3308	131,22	
HNO ₃	Windsichterstaub	0,3000	0,0968	0,0600	20,00	1:1,468
Br ₂ + HNO ₃		0,3000	0,1228	0,0881	29,36	

Ergebnis: Mit Ausnahme der Russkohle liegen die Verhältniszahlen um 1,5. Der Mittelwert beträgt 1,55. Da der Fusingehalt der meisten Steinkohlen klein ist — er bewegt sich um 5% — verursacht eine gewisse Ungenauigkeit des Faktors keine grossen Fehler. Weil der Faktor des Windsichterstaubs, dessen Fusitgehalt *Stach*¹⁾ statistisch mit der Reliefschliffmethode zu 13,6% ermittelt hat, etwas tiefer liegt als der Durchschnitt derjenigen der Anthrazite, haben wir für unsere Zwecke auf 1,5 abgerundet. Durch mikroskopische Untersuchung haben wir uns in den Salpetersäure- und Bromsalpetersäure-Rückständen von der Abwesenheit von P.-Bitumen überzeugt. Der Windsichterstaub stammte aus den Kohlen der Brassertflöze.

Der höhere Fusinfaktor der Russkohle (Braunkohle, Zwickau, Sa.) zeigt, dass wenigstens an diesem Beispiel der Inkohlungsgrad des Fusins mit dem der Kohle geht²⁾. Wir setzen die Fusinuntersuchungen fort.

Bestimmung des Polymer-Bitumens in Kohlen.

Ungefähr 0,25—0,3 g bis auf unter 1 mm Korngrösse gemahlene Kohle werden in einer Glasstöpselflasche mit ca. $\frac{1}{2}$ —1 cm³ Brom übergossen und durchgeschüttelt. Es bildet sich reichlich Brom-

¹⁾ l. c.

²⁾ Vgl. hierzu O. Stutzer, Fusit (1929), Stuttgart.

wasserstoff. Sollte das Brom aufgebraucht werden, so werden einige Tropfen zugefügt, bis überschüssiges Brom vorhanden ist. Nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur werden, um zu hohe Erwärmung zu vermeiden, auf ein Mal 40—50 cm³ rauchende Salpetersäure ($D = 1,5$) hinzugegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und nimmt beim Umschütteln unter Lösung der Humine braune Farbe an. Nun lässt man bei Raumtemperatur — am besten über Nacht — 14—18 Stunden stehen und filtriert dann durch einen Glasfiltertiegel (*Schott & Gen. 2 G 3!*), indem man, um eine glatte Filtration zu ermöglichen, die je nach dem Inkohlungsgrade rot- bis schwarzbraune Flüssigkeit vom Bodensatz abgiesst. Der Rückstand in der Flasche wird mit etwa 15 cm³ rauchender Säure übergossen, durchgeschwenkt und nach einigem Stehen, wenn das erste Filtrat durchgelaufen ist, auf das Filter gegeben. Schliesslich wird auf dem Filter mit rauchender Säure ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr bräunlich ist. Im ganzen werden etwa 50 cm³ rauchender Säure benötigt.

Die Dauer der Filtration beträgt ungefähr 2 Stunden, wechselt aber stark von Kohle zu Kohle. Vor allem tonreiche Kohlen — Kännelkohlen — filtrieren langsam. Um die Filtration zu beschleunigen, kann s e h w a c h gesaugt werden. Zu vermeiden ist aber ein Trockensaugen, da durch das damit verbundene Zusammenbacken des Rückstandes mitunter jede weitere Filtration unterbleiben kann. Es ist gut, zeitweise durch gelindes Schwenken den Bodensatz aufzurühren. Starkes Saugen ist zu vermeiden, da dadurch die Stickoxyde entweichen, wodurch sich die gelösten Huminsubstanzen an der Unterseite des Filters ausscheiden und es verstopfen. Sollte dieser Fall eingetreten sein, so ist es am besten, den Tiegel, ohne zu saugen, einige Zeit stehen zu lassen, bis die nachdringende Säure die ausgeschiedenen Huminumwandlungsprodukte wieder gelöst hat. Je höher inkohlt das Humin ist, umso langsamer filtriert seine Lösung. Um Belästigungen durch Bromdämpfe und Stickoxyde zu vermeiden, wird der Tiegel bis auf einen schmalen Spalt durch ein Uhrglas abgedeckt.

Nach der Entfernung der Humine wird der Rückstand mit etwa 25—50 cm³ konz. Salpetersäure und darnach mit Wasser säurefrei gewaschen. Dann wird mit Alkohol gewaschen, der sich anfänglich etwas gelb färbt, mit Äther nachbehandelt und trocken gesaugt. Nach eintägigem Stehen über Phosphorpentoxyd wird gewogen. Der Rückstand hält sich ungefähr 8 Tage gewichtskonstant. Durch Veraschen des Rückstandes wird der Aschengehalt erhalten und in Anrechnung gebracht. Der erhaltene Wert gibt mit 0,65 multipliziert den P.-Bitumengehalt, nachdem in einem andern Teil desselben Kohlemusters, wie weiter oben beschrieben, der anzurechnende Fusingehalt bestimmt ist, der ebenfalls vom Rohwert abgezogen wird.

Für Torfe und Braunkohlen ist diese Methode nur anwendbar wenn zuvor die Cellulose entfernt wird, sofern Braunkohlen diese enthalten. Die Kohle aus der Wetterau und von Boltigen war cellulosefrei. Zur Entfernung dieses störenden Begleiters wird die eingewogene Menge zumindest lufttrockner Kohle mit etwa der 100fachen Menge 84-proz. Phosphorsäure in einer Pulverflasche übergossen und durch Schütteln gut verteilt. Nun wird das Gefäß solange evakuiert, bis aus der Kohle nur noch wenige Gasblasen aufsteigen. Jetzt wird wieder Normaldruck hergestellt, der die Säure in die Kohle hineindrückt, einige Stunden stehen gelassen, wieder evakuiert und diese Operationen im Laufe mehrerer Tage öfters wiederholt. Dann wird der Flascheninhalt mit Wasser verdünnt und durch einen Glasfiliertiegel filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, scharf abgesaugt und über Phosphorperoxyd getrocknet. Für die meisten Braunkohlen können Einwägen bis zu 3 g genommen werden, da ihre Huminlösungen rasch filtrieren. Bei gewisser Braunkohlen, wie z. B. der des Geiseltales b. Halle, versagt diese Methode völlig, da die darin enthaltenen Pollenine auch durch Bromieren nicht beständig gegen rauchende Salpetersäure werden.

Um Raum zu sparen, bringen wir die experimentellen Unterlagen für die weiter oben zusammengestellten P.-Bitumengehalte nur an einigen Beispielen, die wir für typisch halten, und die an Durchschnitsproben gewonnen waren.

Kohle:	Einwage g	gef. g Rückst.	gef. g asche- freier Rückst.	gef. % d. Einwage	anzurech. % Fusin	% P.- Bitumen
La Houve . . .	0,2500	0,0724	0,0672	26,88	5,03	14,2
Heinitz	0,2500	0,0572	0,0536	21,44	8,18	8,6
Oberschles. . . .	0,2500	0,0840	0,0758	30,32	12,62	11,5
Neumühl. . . .	0,3000	0,0406	0,0283	9,43	5,40	2,6
Brassert 1 . .	0,2500	0,0732	0,0714	28,57	2,04	17,2
„ 33 . .	0,2500	0,0492	0,0467	18,68	3,24	10,0
„ 36 . .	0,2500	0,0596	0,0591	23,64	2,28	13,9

Fusin-Bestimmungen zu obigen Kohlen.

Kohle	Einwage g	gef. g Rückstand	gef. g asche- freier Rückst.	gef. % der Einwage	anzu- rechnen. % Fusin
La Houve	2,0000	0,1014	0,0670	3,35	5,03
Heinitz	3,0000	0,2328	0,1634	5,45	8,18
Oberschles. . . .	3,0000	0,3555	0,2522	8,41	12,62
Neumühl. . . .	0,3000	0,0250	0,0112	3,73	5,40
Brassert 1 . .	3,0000	0,0697	0,0408	1,36	2,04
„ 33 . .	3,0000	0,0981	0,0647	2,16	3,24

Folgende Zusammenstellung zeigt, dass das Steinkohlen-P.-Bitumen im bromierten Zustande beständiger ist gegen rauchende Salpetersäure als das rezente bzw. fossile Braunkohlen-Sporopollenin, aber weniger beständig als das Ölschiefer-Tasmanin. Zum Vergleich sind die entsprechenden Faktortabellen einzusehen.

Es gelangte eine Duritprobe des Flözes Gerhard der Grube Heinitz, Oberschlesien, zur Anwendung, die fusinfrei war. Versuchsbedingungen und Aufarbeitung waren wie die eben beschriebenen.

Einwage g	Zeit der Einwkg. Stunden	gef. g aschefreies verändertes Sporopollenin	% der Einwage verändertes Sporonin	%-Gehalt mit Fakt. 0,65
1,2806	21	0,4352	33,98	22,09
1,1798	72	0,3678	31,18	20,26
1,4348	122	0,4208	29,33	19,06

Bern, Institut für organische Chemie.

Polyterpene und Polyterpenoide LXV¹⁾.

Über die Dehydrierung einiger Triterpene, Sapogenine und damit verwandter Körper

von L. Ruzicka, H. Brüngger, R. Egli, L. Ehmann, M. Furter und H. Hösli.
(9. II. 32.)

In den letzten drei Jahren wurden wiederholt von verschiedener Seite Vertreter der im Titel genannten Körperklassen der Dehydrierung unterzogen, und zwar hauptsächlich nach der von *Diels* beschriebenen Methode mittels Selen.

Ruzicka und *Huysen*²⁾ erhielten so aus dem Gemisch der beiden Amyrine (Tabelle I, 1), sowie auch aus den bei der trockenen Destillation derselben entstehenden Zersetzungsprodukten, einen Kohlenwasserstoff C₁₃H₁₄, das Sapotalin, der infolge der Bildung einer Naphthalin-tricarbonsäure bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid als Trimethyl-naphthalin erkannt wurde und sich jetzt als identisch erwies mit dem 1,2,7-Trimethyl-naphthalin¹⁾. Den gleichen Kohlenwasserstoff gewannen *Ruzicka* und *van Veen*³⁾ bei der Dehydrierung des Gypso-genins (Albsapogenin, Tabelle I, 8) und kurz darauf⁴⁾ durch Dehydrie-

¹⁾ LXIV. Mitt. siehe Helv. 15, 140 (1932).

²⁾ A. 471, 35 (1929).

³⁾ R. 43, 1018 (1929).

⁴⁾ Z. physiol. Ch. 184, 69 (1929).

Folgende Zusammenstellung zeigt, dass das Steinkohlen-P.-Bitumen im bromierten Zustande beständiger ist gegen rauchende Salpetersäure als das rezente bzw. fossile Braunkohlen-Sporopollenin, aber weniger beständig als das Ölschiefer-Tasmanin. Zum Vergleich sind die entsprechenden Faktortabellen einzusehen.

Es gelangte eine Duritprobe des Flözes Gerhard der Grube Heinitz, Oberschlesien, zur Anwendung, die fusinfrei war. Versuchsbedingungen und Aufarbeitung waren wie die eben beschriebenen.

Einwage g	Zeit der Einwkg. Stunden	gef. g aschefreies verändertes Sporopollenin	% der Einwage verändertes Sporonin	%-Gehalt mit Fakt. 0,65
1,2806	21	0,4352	33,98	22,09
1,1798	72	0,3678	31,18	20,26
1,4348	122	0,4208	29,33	19,06

Bern, Institut für organische Chemie.

Polyterpene und Polyterpenoide LXV¹⁾.

Über die Dehydrierung einiger Triterpene, Sapogenine und damit verwandter Körper

von L. Ruzicka, H. Brüngger, R. Egli, L. Ehmann, M. Furter und H. Hösli.
(9. II. 32.)

In den letzten drei Jahren wurden wiederholt von verschiedener Seite Vertreter der im Titel genannten Körperklassen der Dehydrierung unterzogen, und zwar hauptsächlich nach der von *Diels* beschriebenen Methode mittels Selen.

Ruzicka und *Huysen*²⁾ erhielten so aus dem Gemisch der beiden Amyrine (Tabelle I, 1), sowie auch aus den bei der trockenen Destillation derselben entstehenden Zersetzungsprodukten, einen Kohlenwasserstoff C₁₃H₁₄, das Sapotalin, der infolge der Bildung einer Naphthalin-tricarbonsäure bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid als Trimethyl-naphthalin erkannt wurde und sich jetzt als identisch erwies mit dem 1,2,7-Trimethyl-naphthalin¹⁾. Den gleichen Kohlenwasserstoff gewannen *Ruzicka* und *van Veen*³⁾ bei der Dehydrierung des Gypso-genins (Albsapogenin, Tabelle I, 8) und kurz darauf⁴⁾ durch Dehydrie-

¹⁾ LXIV. Mitt. siehe Helv. 15, 140 (1932).

²⁾ A. 471, 35 (1929).

³⁾ R. 43, 1018 (1929).

⁴⁾ Z. physiol. Ch. 184, 69 (1929).

rung einer ganzen Reihe der im Titel genannten Verbindungen (Tabelle I, 2, 3, 5—7, 9, 10, 12—14). Das in den einzelnen Fällen erhaltene Sapotalin wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats (je nach dem Reinheitsgrad zwischen 127° und 129°, nicht korr.) und des Styphnats (zwischen 152° und 156°, nicht korr.) identifiziert.

Später erhielten *Ruzicka, Hosking* und *Wick*¹⁾ Sapotalin auch bei der Dehydrierung der α -Elemolsäure (Tabelle I, 16), ferner *Beaucourt*²⁾ aus Boswellinsäure (Tabelle I, 15) und *Aoyama*³⁾ wahrscheinlich aus Panaxsapogenin (Tabelle I, 11), sowie aus Camelliasapogenin⁴⁾ (Tabelle I, 4).

Tabelle I.

Bei der Dehydrierung Sapotalin liefernde Verbindungen.

a) Triterpenalkohole

- | | |
|----------------------|--|
| 1. Amyrine | C ₃₀ H ₅₀ O |
| 2. Betulin | C ₃₀ H ₅₀ O ₂ |

b) Sapogenine

- | | | |
|--|--|--|
| 3. Äscigenin | C ₂₅ H ₅₈ O ₇ | |
| 4. Camelliasapogenin | C ₂₉ H ₄₄ O ₅ | |
| 5. Caryocarsapogenin | C ₂₈ H ₄₄ O ₄ | |
| 6. Cyclamiretin | C ₃₅ H ₅₆ O ₅ | |
| 7. Glycyrrhetsäure | C ₄₅ H ₇₂ O ₆ | |
| 8. Gypsogenin (Albsapogenin) | C ₂₈ H ₄₄ O ₄ | |
| 9. Hederagenin | C ₃₁ H ₅₀ O ₄ | |
| 10. Mimusopsapogenin | C ₂₈ H ₄₄ O ₅ | |
| 11. Panaxsapogenin | C ₃₀ H ₅₂ O ₃ | C ₃₉ H ₅₈ O ₄ |
| 12. Quillajasapogenin | C ₂₉ H ₄₆ O ₅ | |

c) Mit den Triterpenen und Sapogeninen verwandte Verbindungen

- | | | |
|--------------------------------|--|--|
| 13. Oleanolsäure | C ₃₀ H ₅₀ O ₃ | C ₃₁ H ₅₀ O ₃ |
| 14. Ursolsäure | C ₃₀ H ₄₈ O ₃ | C ₃₁ H ₅₀ O ₃ |
| 15. Boswellinsäure | C ₃₂ H ₅₂ O ₄ | |
| 16. Elemolsäure | C ₃₀ H ₄₈ O ₃ | |
| 17. Sumaresinolsäure | C ₃₀ H ₄₈ O ₄ | C ₃₁ H ₅₀ O ₄ |
| 18. Siaresinolsäure | C ₃₀ H ₄₈ O ₄ | C ₃₁ H ₅₀ O ₄ |

Anmerkungen zu den einzelnen Verbindungen:

- zu 1. Formel von *Vesterberg*, B. **23**, 3186 (1890);
zu 2. Formel nach *Dischendorfer*, B. **55**, 3692 (1922) und *Vesterberg*, B. **56**, 845 (1923).
zu 3. Formel nach *Winterstein*, Z. physiol. Ch. **199**, 25 (1931);
zu 4. Formel nach *S. Aoyama*, C. **1931**, II. 2171;
zu 5. Formel nach *van der Haar*, Privatmitteilung;
zu 6. Formel nach *Dajert*, Arch. Pharm. **264**, 430 (1928).

¹⁾ Helv. **14**, 811 (1931).

²⁾ M. **55**, 185 (1930).

³⁾ J. Pharm. Soc. Japan **50**, 153 (1930). Zugänglich war uns nur das Referat C. **1931**, I, 1764. *Aoyama* hat nur das Sapotalin-pikrat hergestellt und analysiert. Zur völligen Sicherstellung der Identität wäre allerdings auch noch die Heranziehung des Styphnats nötig; vgl. dazu Helv. **15**, 140 (1932).

⁴⁾ J. Pharm. Soc. Japan, **51**, 46 (1931); auch hier gilt das in Anm. 3 auf S. 432 Gesagte.

- zu 7. Formel nach *P. Karrer, W. Karrer und Chao*, *Helv.* **4**, 100 (1921);
 zu 8. Formel nach *Karrer, Fioroni, Widmer und Lier*, *Helv.* **7**, 781 (1924);
 zu 9. Formel nach *van der Haar und Tamburello*, *B.* **54**, 3148 (1921);
 zu 10. Formel nach *van der Haar*, *R.* **48**, 1161 (1929);
 zu 11. Formel mit C_{30} nach *Murayama und Tanaka*, *C.* **1927**, II. 1035—
 zu 11. Formel mit C_{30} von *Kotake*, zitiert von *Aoyama*, *C.* **1931**, I. 1764;
 zu 12. Formel nach *Windaus, Hampe und Rabe*, *Z. physiol. Ch.* **160**, 301 (1926);
 zu 13. Formel C_{30} nach *Power und Tutin*, *Soc.* **93**, 891 (1908), Formel C_{31} nach *van der Haar*, *R.* **46**, 775 (1927);
 zu 14. Formel C_{30} von *Gintl*, *M.* **14**, 255 (1931), Formel C_{31} nach *van der Haar*, *B.* **55**, 1054 (1922);
 zu 15. Formel nach *Beaucourt*, *M.* **53/54**, 897 (1929);
 zu 16. Formel nach *Lieb und Mladenovic*, *M.* **58**, 59 (1930);
 zu 17. und 18. Die Formeln C_{30} nach *Zinke und Lieb*, *M.* **39**, 95, 627 (1918); **42**, 447 (1921), Formel C_{31} bei Siarésinolsäure nach *Hofmann*, *Diss. E. T. H.* Zürich, 1920 und bei Sumaresinolsäure nach *Winterstein und Egli*, *Z. physiol. Ch.* **202**, 207 (1931).
 zu 13, 15, 17 und 18. Siehe über die Feststellung der richtigen Formeln die folgende Abhandlung, *Helv.* **15**, 472 (1932).

Sapotalin ist nicht das einzige Dehydrierungsprodukt dieser Verbindungen. So erwähnt z. B. *Postovski*¹⁾ bei der Dehydrierung der Produkte der trockenen Destillation des Betulins mit Selen ein bei 138° schmelzendes braunes Pikrat erhalten zu haben, das allerdings nicht analysiert wurde, aber doch nicht identisch sein konnte mit dem hellorangefarbigem Sapotalin-pikrat. *Beaucourt*²⁾ erhielt aus Boswellinsäure neben dem orangefarbigem Sapotalin-pikrat vom Smp. 128–129⁰³) noch etwas höher schmelzende rote Nadeln vom Smp. 132–133,5°, deren Analyse für einen um CH_2 reicheren Kohlenwasserstoff stimmten. Ausserdem beschreibt *Beaucourt* ein Pikrat, das röter als Sapotalin-pikrat ist, bei 131–131,5° schmilzt und genau auf Sapotalin-pikrat stimmende Analysenwerte gibt. Alle diese Pikrate zeigen miteinander sowie mit Sapotalin-pikrat (aus Amyrin) keine Schmelzpunktsdepression. Ebenso lagen auch die Schmelzpunkte der Styphnate zwischen 155 und 161°, also nahe beieinander. Die einzelnen Präparate unterschieden sich wieder in den Analysenwerten⁴⁾, gaben aber miteinander sowie mit Sapotalin-styphnat (aus Amyrin) keine Schmelzpunktsdepression.

Auch *Aoyama* beschreibt bei der Dehydrierung des Panaxsapogenins und des Camelliasapogenins neben dem Sapotalin-pikrat ein pomeranzenrotes Pikrat vom Smp. 130°, dessen Analysenwerte für das um CH_2 reichere Produkt stimmten.

Ferner wurden auch höher molekulare Körper bei diesen Dehydrierungen beobachtet. So beschreibt *Beaucourt* als weitere Dehydrierungsprodukte der Boswellinsäure zwei feste Kohlenwasserstoffe:

- a) Smp. 216–218°, C 91,1 und H 8,7%, Mol.-Gew. (nach *Rast*) 410⁵⁾, woraus *Beaucourt* auf die Formel $C_{30}H_{34}$ schliesst, und
- b) Smp. 306–307°, C 94,2 und H 5,8%, Mol.-Gew. (nach *Rast*) 394⁵⁾, woraus *Beaucourt* auf die Formel $C_{30}H_{22}$ schliesst.

Aoyama erwähnt aus Panaxsapogenin einen bei 300° schmelzenden Kohlenwasserstoff erhalten zu haben, gibt allerdings keine weiteren Angaben über denselben. *Ruzicka*,

1) *Jk.* **62**, 101 (1929 oder 30).

2) *M.* **55**, 101 (1930).

3) Allerdings sind die Kohlenstoffwerte dieses Pikrats zu hoch, so dass es ungewiss bleibt, welche Bedeutung den aufs höhere Homologe stimmenden Analysen des roten Pikrats beizumessen ist.

4) Die Analysen sind in der Arbeit nicht angegeben.

5) Wir halten es für möglich, dass die gefundenen Molekulargewichte zu hoch sind infolge der Schwerlöslichkeit der Kohlenwasserstoffe.

Hosking und Wick erhielten aus Elemisäure einen bei 136–137° schmelzenden Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_nH_n , der auch noch nicht weiter untersucht ist¹⁾.

Wir haben inzwischen zwei der früher mit kleinen Substanzmengen ausgeführte Dehydrierungen in grösserem Masstabe wiederholt (Betulin und Hederagenin) und ferner die Dehydrierung zweier früher noch nicht in dieser Beziehung untersuchter Verbindungen genauer durchgearbeitet (Sumaresinolsäure und Siaresinolsäure). Ferner wurden noch kleinere Mengen von drei anderen in der Tabelle I aufgezählten Verbindungen (Äscigenin, Cyclamiretin und Oleanolsäure) dehydriert und unter Benützung der bei den anderen gemachten Erfahrungen aufgearbeitet. In den letzten drei Fällen war es natürlich nicht möglich mit der gleichen Aussicht auf Erfolg alle Dehydrierungsprodukte aufzufinden, die man bei der Verarbeitung grösserer Mengen Ausgangsstoffe vielleicht hätte isolieren können. Unsere neuen Untersuchungen erstrecken sich also auf alle drei in der Tabelle I angedeuteten Gruppen: die Triterpenalkohole, die

Tabelle II.

Korrigierte Schmelzpunkte der einzelnen Dehydrierungsprodukte²⁾

Ausgangskörper	$C_{12}H_{12}$	$C_{13}H_{14}$	$C_{14}H_{16}$	$C_{27}H_{28}$ (?)	$C_{25}H_{20}$ (?)	$C_{13}H_{14}O$
a) 2, Betulin		Pi. 129° St. 157°	KW. 115° Pi. 155° St. 165°			157°
b) 7, Cyclamiretin		früher erhalten	KW. 107° St. 164°			
9, Hederagenin	KW. 97° Pi. 136° St. 159°	Pi. 131° St. 157°			KW. 307°	157°
c) 13, Oleanolsäure	KW. 97° Pi. 134° St. 159°	Pi. 131° St. 157°	Pi. 146°			
17, Sumaresinolsäure	KW. 98° Pi. 136° St. 159°	Pi. 129° St. 157°	KW. 116° Pi. 155° St. 165°	KW. 138° Dipi. 203° Dist. 226°	KW. 298°	
18, Siaresinolsäure		Pi. 131° St. 156°	KW. 116° Pi. 156° St. 167°	KW. 138° Dipi. 202° Dist. 226°	KW. 299°	

1) Die von O. Brunner, M. 50, 284 (1928) und H. Dieterle, Arch. Pharm. 269, 78 (1931) bei der Dehydrierung der Amyrine, ferner die von Rehorst, B. 62, 524 (1927) bei der Dehydrierung des Zuckerrübensapogenins und die von Kuwada, C. 1931, II, 2352, bei der des Taraligenins beschriebenen Produkte sind ungenügend charakterisiert.

2) Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind die Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe, Pikrate und Styphnate, bezeichnet durch die Abkürzungen KW., Pi. und St. Die Dipikrate und Distyphnate des $C_{27}H_{28}$ sind mit Dipi. und Dist. bezeichnet.

Sapogenine und die in der Natur in freier Form vorkommenden Oxy-säuren vom Triterpen- oder Triterpenoidtypus. Wir möchten dieser Unterteilung vorläufig übrigens keine grössere Bedeutung beimessen, besonders da ja die Gruppen b und c ineinander übergreifen, indem Oleanolsäure sowohl in Saponinen enthalten ist wie auch frei in der Natur vorkommt.

Über die hauptsächlichsten Resultate der Dehydrierungen orientiert Tabelle II, wo diejenigen aromatischen Verbindungen angeführt sind, die man in mindestens zwei Fällen in reiner Form isolieren konnte. Die Aufarbeitungsmethode bestand darin, dass man das Gemisch der Dehydrierungsprodukte mehrmals mit Äther auszog. Durch fraktionierte Destillation der ätherlöslichen Produkte, gefolgt von weiteren Reinigungsoperationen, über die unten berichtet wird, konnten alle Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des $C_{25}H_{20}$ in reiner Form gewonnen werden. Letzterer wird erhalten, wenn man den Rückstand der Dehydrierungsprodukte nach dem Ausziehen mit Äther noch erschöpfend im Extraktionsapparate mit Äther oder einem anderen Lösungsmittel extrahiert.

Nach der fraktionierten Destillation der in Äther leicht löslichen Dehydrierungsprodukte beobachtete man in manchen Fällen Krystallabscheidung in einzelnen Fraktionen. Nach der Abtrennung der Krystalle entweder durch Abfiltrieren oder Digerieren mit Petroläther, wobei die amorphen Beimengungen in Lösung gingen, wurden von den flüssigen Anteilen der einzelnen Fraktionen die Pikrate hergestellt. Zweckmässiger als die fraktionierte Krystallisation der so gewonnenen, meistens mit überschüssiger Pikrinsäure verunreinigten Pikratgemische ist deren Zerlegung und nachherige sorgfältige fraktionierte Destillation der so von den nicht aromatischen Anteilen des Dehydrierungsproduktes befreiten aromatischen Kohlenwasserstoffe. Man kann zu diesem Zwecke je nach der Menge alle pikratbildenden Kohlenwasserstoffe zusammen destillieren oder aber die Pikrate der einzelnen Rohfraktionen getrennt verarbeiten. Meistens wird das erste Vorgehen empfehlenswerter sein. Bei nochmaligem Dehydrieren derjenigen Anteile, die kein Pikrat bilden, konnte man weitere Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe erhalten.

Die Reindarstellung einzelner Kohlenwasserstoffe war in den meisten Fällen wesentlich mühsamer als man es nach den oben erwähnten Publikationen erwartet hätte. Es scheint uns daher nötig zu sein, alle früher auf diesem Gebiete ausgeführten Dehydrierungen zu wiederholen, besonders auch um zu versuchen, die neben dem Saptalin entstehenden Kohlenwasserstoffe zu isolieren.

Bei den uns bisher zur Verfügung stehenden Mengen war es nicht möglich die einzelnen homologen Naphtalinkohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation voneinander vollständig zu trennen. Wenn sich die einzelnen Kohlenwasserstoffe aus den

öligem Gemischen nicht in kristallisierter Form direkt ausscheiden liessen, musste man zur fraktionierten Kristallisation der Pikrate oder Styphnate schreiten. In manchen Fällen wurde beobachtet, dass man das Styphnat leichter in reiner Form herstellen kann als das aus der gleichen Fraktion bereitete Pikrat. Es war ab und zu eine 10malige oder noch öftere Kristallisation nötig, um bis zum höchsten erreichbaren Schmelzpunkt zu gelangen. Oft beobachtete man, dass ein Pikrat oder Styphnat, dessen Schmelzpunkt schon bei einigen Kristallisationen scheinbar konstant geblieben war, bei einer weiteren Kristallisation plötzlich eine sprunghafte Erhöhung des Schmelzpunktes zeigte, welcher Umstand u. a. daran schuld war, dass die völlige Reinigung einzelner Kohlenwasserstoffe nur mit schlechten Ausbeuten möglich war. Bei der Verarbeitung kleinerer Mengen (Exp. Teil, Abschnitt E), machte man fast regelmässig die Beobachtung, dass man über das Styphnat einen bestimmten Naphtalinkohlenwasserstoff aus der nächsthöheren Fraktion erhalten konnte, während man ihn über das Pikrat aus der tieferen Fraktion gewann.

Zu den einzelnen Dehydrierungsprodukten wäre folgendes zu bemerken:¹⁾

1. $C_{12}H_{12}$. Dieser Kohlenwasserstoff wurde entweder über das Pikrat rein hergestellt oder aber durch längeres Stehenlassen der tief siedenden Fraktionen der Dehydrierungsprodukte im Kühlschrank auskristallisiert. Er war nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem von *Weissgerber* und *Kruber*²⁾ beschriebenen 2,7-Dimethyl-naphtalin. Auch die Pikrate und Styphnate³⁾ erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch.

2. $C_{13}H_{14}$. Diesen Kohlenwasserstoff hat man bisher aus 18 verschiedenen Naturkörpern erhalten, die in der Tabelle I aufgezählt sind⁴⁾. Das Sapotalin-pikrat ist ausserordentlich schwer von den letzten Resten des $C_{14}H_{16}$ -pikrats zu befreien. Da beide Pikrate trotz des um etwa 25° verschiedenen Schmelzpunktes miteinander keine Schmelzpunktdepression geben, so erhöhen auch kleine Mengen des höherschmelzenden Produkts den Schmelzpunkt des Sapotalin-pikrats und man kann so leicht ein Pikratgemisch vom Schmelzpunkt zwischen etwa 127° und 130° erhalten, dessen Analysen gut aufs Pikrat eines Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{14}$ stimmen, das mit Sapotalin-pikrat gemischt keine Depression des Schmelzpunktes gibt, das aber in Wirklichkeit aus einem Gemisch von viel Sapotalin-pikrat mit

¹⁾ Von allen aus den verschiedenen Ausgangsstoffen hergestellten gleichen Präparaten wurden Mischschmelzpunkte bestimmt, wobei keine Depressionen beobachtet wurden. Um Raum zu sparen, sind im Exp. Teil von den zahlreichen Bestimmungen nur vereinzelte aufgenommen.

²⁾ B. 52, 355 (1919).

³⁾ Wir verdanken Herrn Dr. *Kruber* die Überlassung einer Probe des Kohlenwasserstoffs, woraus wir das von den beiden Autoren schon beschriebene Pikrat herstellten, sowie auch das noch unbekannte Styphnat vom Smp. 159° (gelbe Nadeln).

⁴⁾ In diesem Zusammenhange sei erwähnt, dass die Dehydrierung des Strophantidins mit einer grösseren Menge wiederholt wurde und dabei wieder keine Naphtalinkohlenwasserstoffe isoliert werden konnten. Ebenso wenig war dies bei der Dehydrierung von Digitogenin, Gitogenin und dem Sapotalin aus Digitalinum verum möglich, so dass deren Verschiedenheit von den in Tabelle I angeführten Sapogeninen eine weitere Bestätigung erfährt (vgl. dazu auch *Ruzicka* und *van Veen*, Z. physiol. Ch. 184, 73 (1929) (diese Versuche sind noch von *van Veen* in Utrecht 1929 ausgeführt worden).

gewissen Mengen der Pikrate des höheren und niedrigeren Homologen besteht. Wir halten es für wahrscheinlich, dass verschiedene der früher beschriebenen Sapotalin-pikrate aus solchen Gemischen bestanden. Diese gemischten Pikrate sind meistens erkenntlich an einem etwas tieferen orangeroten Farbton als er dem reinen Sapotalin-pikrat zukommt. Auch der Schmelzpunkt des ganz reinen Pikrats ist etwas schärfer als der solcher Gemische. Die Styphnate verhalten sich ähnlich.

3. $C_{14}H_{16}$. Wenn dieser Kohlenwasserstoff in einer Fraktion angereichert ist, so scheidet er sich nach einiger Zeit, besonders in der Kälte, krystallinisch ab. Durch fraktionierte Krystallisation eines Pikratgemisches ist es sehr schwer, das reine dunkel rotorange, bei 155° schmelzende $C_{14}H_{16}$ -pikrat zu erhalten. In solchen Fällen ist es zweckmässig, durch fraktionierte Krystallisation das Pikrat anzureichern, z. B. bis zu einem Schmelzpunkt von etwa 135° oder besser höher, und dann das daraus regenerierte Kohlenwasserstoffgemisch bei tiefer Temperatur zur Krystallisation stehen lassen. Ist der Gehalt eines solchen Gemisches an $C_{14}H_{16}$ so gering, dass keine Krystallisation eintritt, so empfiehlt es sich, in alkoholischer Lösung eine gewisse Menge Trinitroresorcin zuzusetzen, wobei die Begleitkörper leichter ins Styphnat übergehen und der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ krystallinisch abgeschieden wird. Infolge des hohen Schmelzpunktes dieses Kohlenwasserstoffs gelang bisher dessen Überführung in eine Naphtalinpolycarbonsäure noch nicht und es war so unmöglich zu entscheiden, ob ein Tetramethyl- oder ein anderer Naphtalin-kohlenwasserstoff mit weniger Seitenketten vorliegt. Es konnte nur durch Vergleich mit synthetischen Kohlenwasserstoffen festgestellt werden, dass derselbe mit dem 1,2,5,7-Tetramethyl-naphtalin und dem 1-Äthyl-2,7-dimethyl-naphtalin nicht identisch ist.

Es ist wahrscheinlich, dass die auf S. 433 und 434 erwähnten nicht gut charakterisierten Pikrate, so auch die bei 130° und 138° schmelzenden, Gemische vorstellen, enthaltend in manchen Fällen als Hauptbestandteil das Pikrat des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{16}$.

4. $C_{27}H_{28}$ (?). Die im Hochvakuum bei ungefähr 180 — 220° siedenden Anteile der Dehydrierungsprodukte wurden in Petroläther aufgenommen, wobei im Falle, wo das ursprüngliche Gemisch nur mit Äther mehrmals ausgezogen war, alles in Lösung geht. Bei erschöpfender Extraktion mit Äther bleiben dagegen in Petroläther unlösliche Anteile zurück, die dann den Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ und analoge Produkte enthalten können. Beim Versetzen der petrolätherlöslichen Anteile in alkoholischer oder noch besser benzolischer Lösung mit Pikrinsäure fällt ein Pikrat aus, das umkrystallisiert wurde und dann mit Alkali den Kohlenwasserstoff in krystallisierter Form liefert, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol völlig gereinigt werden kann. Das Pikrat und auch das Styphnat dieses

Kohlenwasserstoffs sind weniger beständig als die entsprechenden Derivate der erwähnten drei Naphtalinkohlenwasserstoffe. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol findet teilweiser Zerfall statt unter Abscheidung von freiem Kohlenwasserstoff. Diese Verhältnisse konnten gut mit dem *Haitinger's*chen Fluoreszenzmikroskop¹⁾ verfolgt werden, da darin die Pikrate und Styphnate sowie auch die Pikrin- und die Styphninsäure keine Fluoreszenzfarbe zeigen, wohl dagegen die Kohlenwasserstoffe, und zwar in den meisten Fällen blau bis violett²⁾. Man kann so schon geringe Mengen des dem Pikrat beigemengten Kohlenwasserstoffs an den hellen Rändern der im Fluoreszenzmikroskop dunklen Krystalle erkennen. Nur diejenigen Umsetzungsprodukte dieses Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure oder Styphninsäure stimmten genau auf das Dipikrat bzw. Distyphnat von $C_{27}H_{28}$, die sich im Fluoreszenzmikroskop als frei von den hell fluoreszierenden Partikelchen erwiesen. Verunreinigte Derivate, die sich sonst im Schmelzpunkt von den reinen kaum unterschieden, wiesen etwas höhere C-Werte auf, die ungefähr auf das nächsthöhere Homologe stimmten. Analysenreine Produkte waren beim Umkrystallisieren aus Alkohol nur sehr schwer zu erhalten. Wesentlich leichter gelang dies bei der Anwendung von Benzol als Lösungsmittel.

5. $C_{25}H_{20}$ (?). Dieser Kohlenwasserstoff ist in Petroläther sogar in der Hitze kaum löslich und auch in kaltem Benzol und den Homologen nur schwer löslich, was seine Isolierung erleichtert. Gereinigt kann er werden durch Umkrystallisieren aus Benzol, Cumol oder Pyridin. Um ein ganz analysenreines Präparat zu erhalten, ist es zweckmässig, die Lösungsmittel zu wechseln. Trotzdem die aus den verschiedenen Ausgangsstoffen erhaltenen Präparate miteinander keine Schmelzpunkts-Depressionen geben, möchten wir es noch offen lassen, ob sie tatsächlich identisch sind. Die Analysenwerte würden sich auch mit der Formel $C_{24}H_{18}$ vereinbaren lassen. Auf den Grund der Bevorzugung der ersteren Formel wird noch unten eingegangen.

Das von *Beaucourt* aus Boswellinsäure erhaltene bei 306° schmelzende Produkt ist höchstwahrscheinlich mit unserem Kohlenwasserstoff identisch.

6. $C_{13}H_{14}O$. Dieses Naphtol wurde bisher nur in zwei Fällen isoliert, wobei aber zu bemerken ist, dass man bei der Dehydrierung der Verbindungen 17 und 18 das rohe Dehydrierungsgemisch mit Lauge bzw. Natrium behandelte, wodurch es bei etwaiger Anwesenheit dem Nachweis entzogen wurde. Die Isolierung geschah am einfachsten nach erfolgter Destillation aus der entsprechenden Fraktion, woraus sich das Naphtol krystallinisch abscheidet und durch Waschen mit Petroläther gereinigt werden konnte. Es handelt

¹⁾ Hergestellt von der Firma *Reichert* in Wien.

²⁾ Der eine von uns (*M. Furter*) wird über diese Erscheinungen später gesondert berichten.

sich um ein Trimethyl-naphtol, dessen Entstehung wohl auf die Erhaltung einer Hydroxylgruppe des Ausgangskörpers bei der Dehydrierung zurückzuführen ist und so an die Bildung von α -Naphtol bei der Dehydrierung von α -Tetralon mit Schwefel erinnern würde.

Es ist bisher nicht gelungen in allen untersuchten Fällen die Gesamtheit dieser Dehydrierungsprodukte zu isolieren. Vielleicht entstehen sie auch nicht überall, zum Teil mag aber der Grund, dass man sie noch nicht aufgefunden hat, darin liegen, dass bei den bisher durchgeführten Untersuchungen stets noch an der Vervollkommnung der Methodik gearbeitet wurde und man noch nicht immer den geeignetsten Weg zur Isolierung eingeschlagen hatte. Wir sind daher mit der Fortsetzung der begonnenen Untersuchungen in den verschiedensten Richtungen beschäftigt.

Bevor wir eine Deutung der erhaltenen Dehydrierungsergebnisse versuchen, müssen wir zunächst auf die Frage nach der Anzahl der in den untersuchten Verbindungen anwesenden Ringe eingehen. Während man früher infolge der Reaktionsträgheit gegenüber den üblichen Reagentien auf die Kohlenstoffdoppelbindung der Meinung war, dass es sich um gesättigte Verbindungen handle, was bei den meisten erwähnten Körpern mit ungefähr 30 Kohlenstoffatomen auf die Anwesenheit von 6 Ringen hinweisen würde, hat man in neuerer Zeit Anhaltspunkte dafür gewonnen, dass dieselben wohl nur pentacyclisch oder vielleicht in gewissen Fällen tetracyclisch seien.

Ruzicka und *Huysen*¹⁾ haben an einer Reihe von Beispielen gezeigt, dass Tetranitromethan auch mit Verbindungen, die eine sehr reaktionsträge Doppelbindung enthalten, eine deutliche Gelbfärbung gibt, während bei gesättigten Körpern eine solche bekanntlich nicht eintritt. Die Anwesenheit von Doppelbindungen in den betreffenden Körpern gelang in verschiedenen Fällen entweder durch katalytische Hydrierung unter energischen Bedingungen oder aber durch die Molekularrefraktion²⁾. Da man keinen Zusammenhang sieht zwischen der Intensität der Gelbfärbung und der Leichtigkeit, mit der Hydrierung der Doppelbindung stattfindet, so ist vorläufig wohl erlaubt anzunehmen, dass eine Gelbfärbung mit Tetranitromethan auch von solchen Doppelbindungen hervorgerufen werden kann, die sich bisher noch nicht hydrieren liessen.

Unter dieser Voraussetzung wurden fast alle der in der Tabelle I aufgezählten Verbindungen³⁾ (mit Ausnahme von 4, 11 und 12) in Eisessiglösung mit Tetranitromethan versetzt, wobei ausnahmslos

¹⁾ A. 471, 25 (1929).

²⁾ Vgl. auch z. B. Helv. 14, 811 (1931).

³⁾ Bei den Verbindungen 9, 13, 14, 17 und 18 haben inzwischen auch *A. Winterstein* und Mitarbeiter die Gelbfärbung mit Tetranitromethan festgestellt, vgl. Anm. 5–7 auf folgender Seite und ferner *Winterstein* und *G. Stein*, Z. physiol. Ch. 202, 219 (1931).

deutliche Gelbfärbung eintrat. Auch in alkoholischer oder Chloroformlösung entstanden Gelbfärbungen, wenn das betreffende Produkt darin genügend löslich war. Ausserdem gaben Gelbfärbungen auch die Sapogenine¹⁾ aus *Aralia montana* (Araligenin), aus *Polyscias nodosa* und aus *Honduras-Sarsaparilla* (Parigenin). Alle diese Verbindungen enthalten also mindestens einen Ring weniger als man es auf Grund ihres sonst gesättigten Charakters annehmen müsste, also in den meisten Fällen hätte man es bei Anwesenheit von nur einer Doppelbindung mit pentacyclischen oder tetracyclischen Verbindungen zu tun²⁾).

Es wurde auch eine Reihe dieser Verbindungen der katalytischen Hydrierung unterzogen³⁾. Die Körper 3, 5, 9, 10, 13, 14, ferner Araligenin und Parigenin nahmen dabei in warmer Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxidkatalysator von *Adams* keinen Wasserstoff auf. Gypsogenin (8) gab dagegen ein Hydrierungsprodukt, auf das später in anderem Zusammenhange eingegangen werden soll. Die Dihydro- α -elemolsäure ist schon früher beschrieben worden⁴⁾. Inzwischen hat *A. Winterstein* gemeinsam mit *W. Wiegand*⁵⁾, *W. Hammerle*⁶⁾ und *R. Egli*⁷⁾ aus den Verbindungen 9, 13, 17 und 18 gegen Tetranitromethan gesättigte Bromlactone erhalten und gemeinsam mit *G. Stein*⁸⁾ bei der Diacetylverbindung von 9 und dem Methyl-ester von 13 mittels Benzopersäure ungefähr 1 Atom Sauerstoff anlagern können, wodurch die Anwesenheit einer Kohlenstoffdoppelbindung in diesen Verbindungen weitere Stützen gefunden hat⁹⁾.

Man hat also zu erklären, wie z. B. eine pentacyclische Verbindung, enthaltend 30 Kohlenstoffatome, die oben einzeln besprochenen 6 Dehydrierungsprodukte bzw. eine bestimmte Anzahl davon liefern kann¹⁰⁾. Wir wollen dabei von der Annahme ausgehen, dass die Triterpene einem analogen Aufbauprinzip entsprechen wie die

¹⁾ Wir verdanken dieselben, sowie auch einige der in der Tabelle I erwähnten Sapogenine *Hrn. A. W. van der Haar*. Vgl. dazu auch *Z. physiol. Ch.* **184**, 69 (1929). Über das letztgenannte Sapogenin liegt noch keine Publikation vor.

²⁾ Auf Einzelheiten soll erst in späteren Abhandlungen eingegangen werden, vorläufig kann umso eher darauf verzichtet werden, da bei verschiedenen Verbindungen die Bruttoformel noch nicht feststeht.

³⁾ Die Hydrierungsversuche und die Farbenreaktionen mit Tetranitromethan wurden von *A. G. van Veen* in Utrecht 1929 ausgeführt.

⁴⁾ *K. H. Bauer*, *B.* **61**, 343 (1928); *L. Ruzicka*, *J. R. Hosking* und *A. Wick*, *Helv.* **14**, 811 (1931).

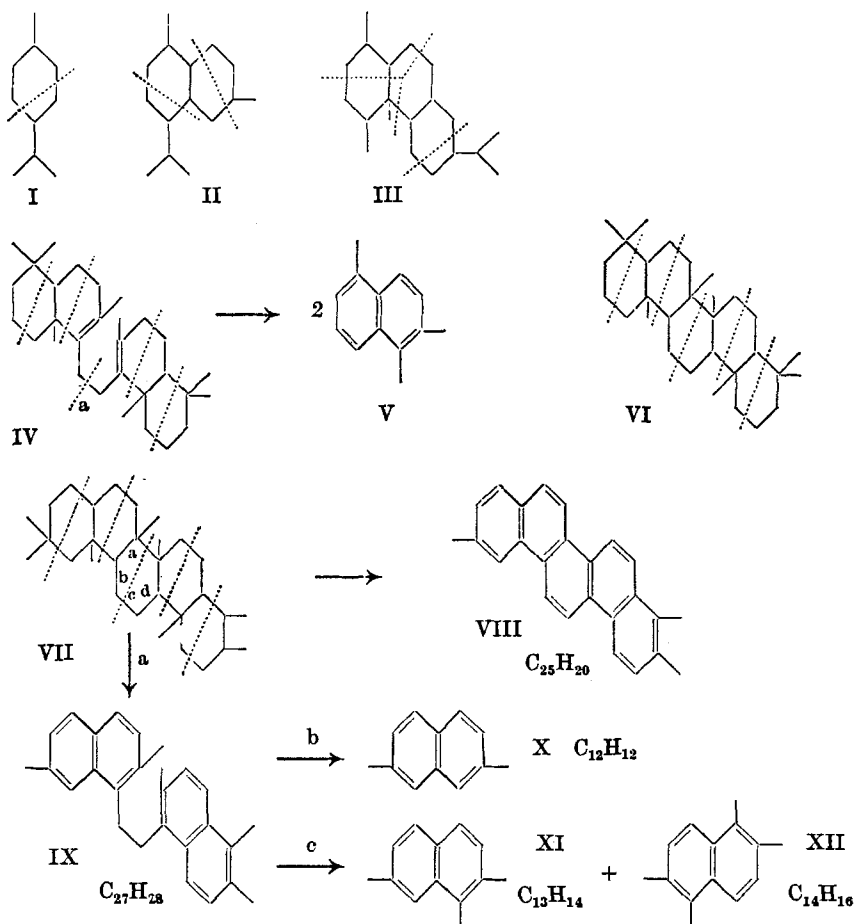
⁵⁾ *Z. physiol. Ch.* **199**, 51 (1931). ⁷⁾ *Z. physiol. Ch.* **202**, 209 (1931).

⁶⁾ *Z. physiol. Ch.* **199**, 59 (1931). ⁸⁾ *Z. physiol. Ch.* **199**, 77 (1931).

⁹⁾ Wie wir in einer folgenden Abhandlung, *Helv.* **15**, 482 (1932), zeigen werden, kann man sich auf die Bestimmung der Sauerstoffzahl allein zwecks Ermittlung der Anzahl der anwesenden Doppelbindungen nicht beschränken, sondern muss auf die Isolierung und Analyse der entstandenen Oxyde abstellen.

¹⁰⁾ *Winterstein* und *Stein* bemerken auch, dass es „nicht ohne weiteres verständlich sei, dass pentacyclische und tetracyclische Verbindungen Sapotalin liefern“, *Z. physiol. Ch.* **202**, 228 (1931).

anderen Terpenverbindungen, was bei dem einzigen bisher aufgeklärten Triterpen, dem aliphatischen Squalen, auch tatsächlich der Fall ist. Dem Tetracyclo-squalen¹⁾, das bei der Behandlung des Squalens nach *Heilbron* mit Ameisensäure gebildet wird, kommt danach die Formel IV zu. Ein fünfter Ring liess sich bisher nicht einführen, und zwar wohl deswegen, weil in dem zu erwartenden pentacyclischen Kohlenwasserstoff an einem quaternären Ringkohlenstoff die übrig bleibende Doppelbindung keinen Platz hat. Vergleicht man aber eine dem Tetracyclo-squalen entsprechende pentacyclische Verbindung (VI), der ein hydrierter Picenring zu Grunde liegt, mit typischen Vertretern der Mono-, Sesqui- und Diterpenreihe (I bis III)²⁾, so sieht man, dass eine Gesetzmässigkeit besteht



¹⁾ Vgl. dazu *Helv.* 14, 210 (1931).

²⁾ In den Formeln I, II, III, IV, VI und VII wurde die Zerlegbarkeit in Isoprenreste durch punktierte Striche angedeutet.

über das Verteilungsverhältnis zwischen den Kohlenstoffatomen, die als Ringglieder und denen, die in den Seitenketten vorkommen, wobei man natürlich nur diejenigen Kohlenstoffgerüste zu betrachten hat, bei denen die Zunahme um 5 Kohlenstoffatome das Hinzukommen eines neuen Sechsrings zur Folge hat, also solche Terpenverbindungen, denen aromatische Grundkörper entsprechen. In der Tabelle III ist dieses Verhältnis angegeben¹⁾:

Tabelle III.

Gesamtzahl der C-Atome	Zahl der Ringglieder	Zahl der C-Atome in der Seitenkette
10	6	4
15	10	5
20	14	6
25	18	7
30	22	8
40	30	10

Die Zahl der Ringglieder nimmt also um vier und die der Glieder der Seitenketten um je eines zu beim Zutritt eines neuen Isoprenrestes, unabhängig von der Art der Verteilung der Kohlenstoffatome in den Seitenketten.

In der Formel VII geben wir ein hypothetisches Kohlenstoffgerüst einer Triterpenverbindung, das die Entstehung der von uns beobachteten Dehydrierungsprodukte zu erklären vermag. Wir haben dazu am Kohlenstoffgerüst VI so wenig wie möglich geändert, nämlich nur die Verteilung der vier Kohlenstoffatome in den Seitenketten der zwei äussersten Ringe. Die Dehydrierung von VII unter Erhaltung des Ringsystems müsste ein Trimethyl-picen $C_{25}H_{20}$ liefern. Die Dehydrierung von VII kann aber auch einen anderen Verlauf nehmen: anstatt der Abspaltung der zwei mittleren Methylgruppen wird die zwischen denselben liegende Ringbindung geöffnet und das Resultat ist die Bildung eines Pentamethyl-dinaphtyl-äthans IX der Formel $C_{27}H_{28}$, wodurch verständlich wird, warum unser Kohlenwasserstoff ein Dipikrat und Distyphnat bildet²⁾. Nach der Öffnung der Bindung a kann, ganz analog dem festgestellten

¹⁾ In der Tabelle wurde auch die bisher in der Natur nicht beobachtete Gruppe mit 25 C-Atomen aus schematischen Gründen aufgenommen, der ein hydrierter Chrysenring entsprechen würde. Ebenso sind die Angaben über die Gruppe C_{40} nur schematisch.

²⁾ Der so sich ergebende Zusammenhang zwischen den Kohlenwasserstoffen $C_{25}H_{20}$ und $C_{27}H_{28}$ veranlasste uns, die erstere Formel für unseren bei ca. 300° schmelzenden Körper der den Analysen nach auch in Betracht kommenden Formel $C_{21}H_{18}$ vorzuziehen; ebenso auch die Formel $C_{27}H_{28}$ der des nächst höheren Homologen, dessen Wahrscheinlichkeit allerdings auf Grund der Analysen nur gering wäre.

Übergang von Tetracyclo-squalen IV in 1, 2, 5-Trimethyl-naphtalin (IV—V) beim Dehydrieren mit Schwefel oder Selen, auch die Bindung c (siehe VII) gesprengt werden, was die Bildung des Sapotalins XI (1,2,7-Trimethyl-naphtalin) zur Folge hat. Daneben müsste dann ein Naphtalinkohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ gebildet werden¹⁾ (vgl. XII). Die Sprengung der Bindung b wäre die Erklärung für das Auftreten unseres 2,7-Dimethyl-naphtalins (X). Es ist leicht ersichtlich, dass ausserdem noch andere Naphtalinkohlenwasserstoffe entstehen können (Sprengung der Bindung d) und wohl auch teilweise in dem schwer zu trennenden Dehydrierungsgemische enthalten sind.

Wir müssen nun die Frage diskutieren, ob alle von uns isolierten Dehydrierungsprodukte tatsächlich in der eben erörterten Weise entstanden sind, oder ob nicht vielleicht einige davon sekundären Reaktionen, insbesondere einer Resynthese aus Abbauprodukten, ihre Entstehung verdanken. Für die Naphtalinverbindungen C_{12} bis C_{14} wird man geneigt sein, eine direkte Bildung anzunehmen. Unsicher bleibt dagegen die Entstehungsart unseres „ $C_{27}H_{28}$ “ und noch mehr die des „ $C_{25}H_{20}$ “. Denn während der erstere Kohlenwasserstoff ziemlich leicht in reiner Form erhältlich ist, also analoge kristallisierte Körper nur in unwesentlichem Betrage beigemischt enthalten kann, ist das „ $C_{25}H_{20}$ “ Bestandteil eines Gemisches, woraus es meistens nur schwer mit dem angegebenen Höchstschmelzpunkt zu isolieren ist.

Wenn auch die Arbeitshypothese, die wir uns so für das weitere Vordringen in diesen Gebieten gebildet haben, recht unsicher erscheinen mag, so muss man doch bedenken, dass es sich um die erste Gelegenheit handelt, über das bisher noch ganz unaufgeklärte Kohlenstoffgerüst der polycyclischen Triterpene und der Sapogenine auf experimenteller Grundlage überhaupt eine, wenn auch vorläufig nur unzulängliche, Auskunft zu erhalten. Wollte man den Kohlenwasserstoffen „ $C_{27}H_{28}$ “ und „ $C_{25}H_{20}$ “ jede Beweiskraft für das Kohlenstoffgerüst der Ausgangsstoffe absprechen, so hätten wir an den anderen Dehydrierungsprodukten nur einen Anhaltspunkt für den Bau der einen Hälfte der dehydrierten Verbindungen. Wir möchten aber auch in diesem Falle unsere Arbeitshypothese vorläufig aufrecht halten infolge der grossen Wahrscheinlichkeit, die ihr aus Analogiegründen zukommt. Es ist zu hoffen, dass man nach dem Ausbau unserer begonnenen Versuche eine wertvolle Stütze erhalten wird zur leichteren weiteren Verfolgung der ungemein schwierigen systematischen Abbauoperationen in dieser Körperklasse.

¹⁾ Es soll durch die Formel XII nur eine schematische Erklärung gegeben werden für unseren Kohlenwasserstoff der gleichen Zusammensetzung.

Die hier entwickelte Hypothese über den Bau der Triterpene und Sapogenine, die natürlich in verschiedener Beziehung (sowohl betreffend die Art der Verteilung der Seitenketten, wie auch die Möglichkeit der Ableitung verschiedener Verbindungen mit weniger als 5 Ringen vom gleichen Kohlenstoffgerüst) variiert werden kann, legt die Erörterung der Frage nahe über den Bau der Verbindungen in Tabelle I, deren Anzahl Kohlenstoffatome von 30 abweicht. Viele der dort angegebenen Formeln sind noch unsicher. Bei verschiedenen der Verbindungen, für welche Formeln mit 30 oder 31 C-Atomen zur Diskussion standen, werden wir in folgenden Abhandlungen zeigen, dass in Wirklichkeit Triterpene, also Körper mit 30 C-Atomen vorliegen. Ob die Formeln der Sapogenine mit 28 und 29 C-Atomen richtig sind, können erst sehr genaue Untersuchungen erweisen. Der Fall der α -Elemolsäure, die in verschiedenen Laboratorien zunächst auf 27 C-Atome stimmende Analysenwerte gab, und sich schliesslich dennoch als eine Triterpenverbindung erwies¹⁾, mahnt da zur Vorsicht. Auch bezüglich der Körper mit Formeln, für die 31 und mehr C-Atome angegeben werden, wird in jedem einzelnen Fall genaue Prüfung nötig sein. Beim Äscigenin (Nr. 3 in Tabelle I) hat A. Winterstein²⁾ kürzlich gezeigt, dass es der Ester einer nicht rein hergestellten vielleicht 30 C-Atome enthaltenden Verbindung mit Tiglinsäure ist.

In folgenden Abhandlungen soll über die weitere experimentelle Prüfung verschiedener hier erörterter Fragen berichtet werden.

Experimenteller Teil³⁾.

A. Dehydrierung des Hederagenins.

(L. Ehmann).

Ausführung der Dehydrierung.

50 g Hederagenin (Smp. 320°) werden mit der doppelten Gewichtsmenge trockenem Selen auf 300—330° erhitzt. Die Operation wird zweckmässig in einem Jenaer-Rundkölbchen von 300 cm³ Inhalt ausgeführt, woran ein 1 m langes Steigrohr angeschmolzen ist, das oben zweimal umgebogen und mit einem Reagenzglas mit Ansatz verbunden wird. Die entweichenden Gase werden durch einen Chloralkalturm geleitet. Zur Einleitung der Reaktion wird das Dehydrierungsgemisch etwa 10 Minuten auf 350° erhitzt. Es beginnt eine heftige Zersetzung, wobei das gebildete Wasser mit einem leichtflüchtigen, hellgelben Öl ins Reagensrohr mit Ansatz überdestilliert.

¹⁾ Lieb und Mladenovic, M. 58, 59 (1931), Mladenovic, M. 59, 7 (1932), sowie die folgende Abhandlung Helv. 15, 472 (1932).

²⁾ Z. physiolog. Ch. 199, 25 (1931).

³⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Im Chlorkalkturm wird der entwickelte Selenwasserstoff zu rotem Selen oxydiert. Man ermässigt nun die Temperatur des Metallbades auf etwa 300°. Das Dehydrierungsgemisch bleibt immer noch im kräftigen Sieden. Nach ungefähr 55 Stunden Erhitzungsdauer beginnt die Masse dickflüssig zu werden, worauf die Dehydrierung abgebrochen wird. Man lässt erkalten und saugt den in der Apparatur noch vorhandenen Selenwasserstoff durch den Chlorkalkturm ab. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Äther ausgekocht und der Rückstand schliesslich im Soxhlet mit Äther erschöpfend extrahiert. Das nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende dickflüssige dunkelbraune Öl wird im Vakuum fraktioniert, wobei man folgende Anteile erhält:

1. 80—160° (14 mm), 9,7 g, hellgelbes, dünnflüssiges Öl;
2. 160—200° (0,2 mm), 3,1 g, sehr zähes, rotbraunes Öl;
3. 200—300° (0,2 mm), 8,6 g, teilweise krystallin erstarrend.

*Über die bei der Dehydrierung des Hederagenins erhaltenen
Naphtalin-Kohlenwasserstoffe.*

Fraktion 1 (Sdp. 80—160°, 14 mm) wird mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure in 150 cm³ Methylalkohol unter Erwärmen gelöst. Das beim Stehen in der Kälte in langen Nadeln krystallisierende, rote Pikrat wird auf dem Filter gesammelt und die Mutterlauge in einer Schale völlig eindunsten gelassen. Der in der Schale verbleibende Rückstand wird auf der Nutsche scharf abgesaugt, wobei die kein Pikrat bildenden Öle als dunkelgelbe, bisweilen auch tiefrote Flüssigkeit durchs Filter laufen. Der aus dem rohen Pikrat durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak regenerierte Kohlenwasserstoff wird im Vakuum mehrmals über Natrium destilliert und schliesslich fraktioniert:

- 1a. 128—130° (13 mm), 0,4 g, im Rohr sofort krystallin erstarrend;
- 1b. 130—138° (13 mm), 2,1 g, teilweise krystallisierend;
- 1c. 138—142° (13 mm), 1,9 g, farbloses, dünnflüssiges Öl.

Fraktion 1a wird aus 50-proz. Äthylalkohol umkrystallisiert. Man erhält kleine, weisse Blättchen, die bei 96—97° schmelzen.

3,160 mg Subst.	gaben 10,675 mg CO ₂ und 2,23 mg H ₂ O	
2,960 mg Subst.	gaben 10,01 mg CO ₂ und 2,01 mg H ₂ O	
C ₁₂ H ₁₂	Ber. C 92,25	H 7,75%
	Gef. „ 92,13; 92,23	„ 7,89; 7,60%

Aus dem Kohlenwasserstoff wird mit der berechneten Menge Pikrinsäure das Pikrat hergestellt, das aus Methylalkohol in goldgelben, verfilzten Nadelchen krystallisiert. Smp. 136—136,5°.

3,830 mg Subst.	gaben 7,91 mg CO ₂ und 1,41 mg H ₂ O	
C ₁₈ H ₁₅ O ₂ N ₃	Ber. C 56,10	H 3,93%
	Gef. „ 56,33	„ 4,12%

Das Styphnat krystallisiert aus Methylalkohol in blassgelben, feinen Nadeln, die bei 158—159,5° schmelzen.

3,957 mg Subst. gaben 7,84 mg CO₂ und 1,405 mg H₂O
 $C_{18}H_{15}O_3N_3$ Ber. C 53,85 H 3,77%
 Gef. „ 54,04 „ 3,97%

Die Mischprobe mit dem Styphnat des 1,2,7-Trimethyl-naphtalins (Smp. 150°) gab ca. 10° Schmelzpunktdepression.

Fraktion 1c wurde mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure in Methylalkohol gelöst und das gebildete Pikrat wiederholt fraktioniert krystallisiert. Man erhält ausschliesslich ein dunkel orangefarbenes, in feinen Nadelchen krystallisierendes Pikrat, das bei 132—132,5° schmilzt.

4,395 mg Subst. gaben 9,21 mg CO₂ und 1,77 mg H₂O
 3,841 mg Subst. gaben 8,07 mg CO₂ und 1,51 mg H₂O
 $C_{15}H_{17}O_7N_3$ Ber. C 57,13 H 4,28%
 Gef. „ 57,15; 57,30 „ 4,50; 4,40%

Aus der bei 132° schmelzenden Pikratfraktion wird der Kohlenwasserstoff regeneriert und ins Styphnat übergeführt. Die orangefarbenen Nadeln schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 156,5°.

3,850 mg Subst. gaben 7,76 mg CO₂ und 1,45 mg H₂O
 $C_{19}H_{17}O_8N_3$ Ber. C 54,92 H 4,13%
 Gef. „ 54,97 „ 4,22%

Fraktion 1b lieferte beim Behandeln mit Pikrinsäure ein Pikratgemisch, aus dem durch wiederholte fraktionierte Krystallisation das bei 131° schmelzende Sapotalin-pikrat erhalten wird. Die Mutterlaugen geben beim weitem Einengen geringe Mengen gelber Nadeln, die unscharf bei 120—125° schmelzen.

Die kein Pikrat gebenden Öle der Fraktion 1 werden erneut mit der gleichen Gewichtsmenge Selen dehydriert. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther ausgezogen und destilliert. Neben einem geringfügigen Vor- und Nachlauf destilliert die Hauptmenge bei 133° (11 mm) als farbloses Öl. Dieses wird ins Pikrat verwandelt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol orangefarben, bei 129,5—130° schmelzende Nadeln liefert, die nach der Mischprobe mit Sapotalin-pikrat identisch sind.

3,591 mg Subst. gaben 7,54 mg CO₂ und 1,41 mg H₂O
 $C_{19}H_{17}O_7N_3$ Ber. C 57,13 H 4,29%
 Gef. „ 57,26 „ 4,39%

Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff gibt ein bei 156,5—157° schmelzendes, orangefarbenes Styphnat, das mit Sapotalin-styphnat keine Depression des Schmelzpunktes zeigt.

Die höhersiedenden Dehydrierungsprodukte des Hederagenins.

Fraktion 2, Sdp. 160—200° (0,2 mm), wird nochmals im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Bei 120—160° (0,15 mm) siedet ein rötliches Öl, das nach dem Erkalten teilweise mit Krystallen

durchsetzt ist. Das Destillat wird mit wenig tiefsiedendem Petroläther behandelt, wobei die öligen Anteile in Lösung gehen und die Krystalle als feinkörnige Masse auf dem Filter gesammelt werden können. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Wasser erhält man kleine, weisse Blättchen, die bei 157° schmelzen. Schliesslich wird das Präparat noch sublimiert. Der Schmelzpunkt ändert sich dabei nicht mehr.

3,509 mg Subst. gaben	10,78 mg CO ₂ und	2,37 mg H ₂ O
3,663 mg Subst. gaben	11,23 mg CO ₂ und	2,51 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₁ O	Ber. C 83,82	H 7,58%
	Gef. „ 83,79; 83,61	„ 7,56; 7,67%

In verdünnter, wässriger Kalilauge lösen sich die Krystalle glatt auf, wobei die klare Lösung eine deutlich blaue Fluoreszenz zeigt. Die Ausbeute an diesem Dehydrierungsprodukt ist recht gering. Man erhält aus 50 g Hederagenin ca. 0,15 g.

Fraktion 3 (Sdp. 200—300°, 0,2 mm) wird in heissem Äthylalkohol gelöst und im Kühlschrank mehrere Tage bei —15° stehen gelassen. Dabei scheiden sich geringe Mengen einer gelblich-weissen Masse aus, die aus Benzol und darauf aus Dioxan umkrystallisiert wird. Man erhält kleine, weisse Blättchen, die bei 245° schmelzen. Die Analysenwerte waren im Mittel: C 92,3 und H 7,2%.

Um eine weitere Reinigung zu versuchen, wird das Präparat, das ohne Zweifel einen Kohlenwasserstoff darstellt, sublimiert. Der Schmelzpunkt steigt dabei auf 250°, während die Analysenwerte unverändert blieben (Gef. C 92,1 und H 7,3%).

Diese Analysenwerte entsprechen ungefähr der Formel C_nH_n (Ber. C 92,3 und H 7,7%). Es ist bisher noch nicht gelungen, daraus ein reines Pikrat herzustellen, da es grosse Neigung zeigt, in die Komponenten zu zerfallen.

Der beim Auskochen des rohen Dehydrierungsproduktes mit Äther verbleibende Rückstand wird im Soxhlet erschöpfend mit Äther extrahiert. Dabei scheidet sich aus dem Ätherextrakt nach einigen Tagen ein voluminöses, braunes Pulver aus. Dieses wird in Cumol aufgenommen, die braune Lösung mit wenig Carboraffin entfärbt, wonach derbe, weisse Platten auskrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 302—303°.

3,363 mg Subst. gaben	11,57 mg CO ₂ und	1,79 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₁₈	Ber. C 94,08	H 5,92%
C ₂₅ H ₂₀	Ber. „ 93,70	„ 6,30%
	Gef. „ 93,83	„ 5,96%

Der Kohlenwasserstoff wird weiter aus Pyridin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt bleibt nach mehrmaligem Krystallisieren bei 306—307° konstant.

3,261 mg Subst. gaben	11,225 mg CO ₂ und	1,785 mg H ₂ O
3,511 mg Subst. gaben	12,07 mg CO ₂ und	1,93 mg H ₂ O
3,258 mg Subst. gaben	11,21 mg CO ₂ und	1,78 mg H ₂ O
	Gef. C 93,88; 93,76; 93,84	H 6,13; 6,15; 6,11%

B. Dehydrierung der Sumaresinolsäure.

(H. Höstli).

Eine der Dehydrierung vorausgehende Zersetzung der Säure bei höherer Temperatur erwies sich zur Erzielung guter Ausbeuten an ätherlöslichen Dehydrierungsprodukten als günstig. Es wurden 140 g der Säure in 4 Portionen bei 310—315° unter einem Druck von 12 mm 2—2½ Stunden erhitzt und die erstarrte Schmelze wurde mit der 1½-fachen Menge Selen während 24 Stunden der Dehydrierung unterworfen. Ein merkliches Einsetzen der Selenwasserstoffentwicklung konnte erst bei einer Temperatur von etwa 325° beobachtet werden. Im allgemeinen wurde bei einer Badtemperatur von 340—350° gearbeitet. Die Reaktionsprodukte wurden mittelst Äther aus dem Dehydrierungskolben entfernt und die Rückstände im *Soxhlet* mit Äther erschöpfend extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden einige Tage mit Natrium behandelt und die Dehydrierungsprodukte nach Abdampfen des Äthers schliesslich aus einem *Ladenburg*-Kolben fraktioniert destilliert.

Bei einem Drucke von 1 mm wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

1. 93—95°, 2,6 g; 2. 95—100°, 3,2 g; 3. 100—105°, 3,8 g; 4. 105—111°, 3,6 g;
5. 111—116°, 2,2 g; 6. 116—130°, 3,0 g.

Von 180—250° destillierten 5,2 g eines zähflüssigen Öles über. Nach längerem Stehen schied sich aus demselben ein krystalliner Anteil ab.

2,7-Dimethyl-naphtalin. Aus den Fraktionen 1 und 2 schied sich nach längerem Stehen im Kühlschrank ein fester Kohlenwasserstoff in Blättchen ab, der in der Kälte abgenutscht und zur Reinigung aus Methanol umgelöst wurde. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes liegt bei 98,5°, der des Pikrates bei 135,5° und der des Styphnates bei 159°.

- a) 3,154 mg Subst. gaben 10,67 mg CO₂ und 2,26 mg H₂O
Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₂ Ber. C 92,25 H 7,75%
Gef. „ 92,26 „ 8,02%
- b) 3,845 mg Subst. gaben 7,89 mg CO₂ und 1,35 mg H₂O
Pikrat C₁₈H₁₅O₇N₃ Ber. C 56,09 H 3,93%
Gef. „ 55,97 „ 3,93%
- c) 2,876 mg Subst. gaben 5,65 mg CO₂ und 1,00 mg H₂O
Styphnat C₁₈H₁₅O₈N₃ Ber. C 53,85 H 3,77%
Gef. „ 53,58 „ 3,89%

Sapotalin. Die Fraktionen 3 und 4 lieferten kein einheitliches Pikrat. Das erhaltene Gemisch wurde daher zersetzt und das Kohlenwasserstoffgemisch einer erneuten Fraktionierung bei einem Drucke von 12 mm unterworfen. Die dem Sapotalin entsprechende Fraktion vom Sdp. 147—148° lieferte rasch ein reines Pikrat vom Smp. 129° bzw. ein Styphnat vom Smp. 157°.

- a) 3,820 mg Subst. gaben 7,985 mg CO₂ und 1,46 mg H₂O
 Pikrat C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,13 H 4,29%
 Gef. C 57,01 H 4,28%
- b) 3,650 mg Subst. gaben 7,31 mg CO₂ und 1,39 mg H₂O
 Styphnat C₁₉H₁₇O₃N₃ Ber. C 54,92 H 4,13%
 Gef. C 54,62 H 4,26%

Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₆. Aus den Fraktionen 5 und 6 konnten 0,5 g eines festen Kohlenwasserstoffs gewonnen werden, der sich beim Umlösen aus Methylalkohol in Nadeln abschied. Der Kohlenwasserstoff schmilzt bei 116°, sein dunkelrotes Pikrat bei 155° und sein orangefarbiges Styphnat¹⁾ bei 165,5°.

- 3,167 mg Subst. gaben 10,59 mg CO₂ und 2,40 mg H₂O
 Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₆ Ber. C 91,30 H 8,70%
 Gef. „ 91,20 „ 8,48%
- 1,661 mg Subst. gaben 3,545 mg CO₂ und 0,72 mg H₂O
 Pikrat C₂₀H₁₉O₇N₃ Ber. C 58,09 H 4,63%
 Gef. „ 58,21 „ 4,85%
- 3,839 mg Subst. gaben 7,90 mg CO₂ und 1,55 mg H₂O
 Styphnat C₂₀H₁₉O₃N₃ Ber. C 55,93 H 4,46%
 Gef. C 56,12 H 4,52%

Die Anteile der höchsten Fraktion wurden mit kaltem Petroläther behandelt, wobei die flüssigen Produkte in Lösung gingen, während ein weisser krystalliner Kohlenwasserstoff ungelöst blieb. Die Petrolätherlösung wurde eingedampft, der Kohlenwasserstoff in Äthylalkohol aufgenommen und als Pikrat gefällt. Das aus Alkohol umgelöste hellorange Derivat weist einen Schmelzpunkt von 203° auf und liefert beim Zersetzen einen festen Kohlenwasserstoff, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138,5° schmilzt.

- a) 3,250 mg Subst. gaben 10,96 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O
 Kohlenwasserstoff C₂₁H₂₈ Ber. C 92,00 H 8,00%
 Gef. „ 91,97 „ 8,02%
- b) 4,133 mg Subst. gaben 8,75 mg CO₂ und 1,54 mg H₂O
 Di-pikrat C₃₉H₃₄O₁₄N₆ Ber. C 57,70 H 4,24%
 Gef. „ 57,74 „ 4,17%

Das in Benzollösung gewonnene Styphnat wurde aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert, wonach es bei 226° schmolz; es gelang aber nicht, es völlig frei vom Kohlenwasserstoff zu erhalten (Fluoreszenzmikroskop!).

Gef. C 56,14 H 4,09%
 Ber. vgl. Abschnitt C.

Der durch Petroläther nicht gelöste Kohlenwasserstoff konnte aus Benzol, besser noch aus den höher siedenden Homologen umkrystallisiert werden. Der Kohlenwasserstoff schmolz bei etwa 295—298°

¹⁾ Dieses Styphnat erwies sich im Fluoreszenzmikroskop als frei vom Kohlenwasserstoff (vgl. dazu S. 438).

2,499 mg Subst. gaben 8,62 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O
 Kohlenwasserstoff C₂₅H₂₀ Ber. C 93,70 H 6,30%
 Gef. „ 94,07 „ 6,00%

C. Dehydrierung der Siaresinolsäure.

(R. Egli).

200 g Siaresinolsäure vom Smp. 275° wurden in 5 Portionen mit je 50 g Selen bei einer Badtemperatur von 310—320° dehydriert. Die Reaktion wurde 30 Stunden in Gang gehalten, worauf man bei 350° Badtemperatur die flüchtigen Anteile abdestillierte. Der glasige Rückstand wurde gepulvert und dann wiederholt mit Äther und einmal mit Benzol ausgekocht. Die abdestillierten sowie die extrahierten Anteile wurden mit Natronlauge und Wasser gewaschen und das neutrale Produkt im Vakuum destilliert, wobei man folgende Fraktionen abtrennte:

Bei 14 mm Druck: 1. bis 120°, 4,0 g; 2. 120—150°, 19,2 g; 3. 150—180°, 9,8 g; 4. 180—210°, 3,0 g; bei 0,5 mm Druck: 5. 130—150°, 2,7 g; 6. 150—200°, 5,2 g; 7. 200 bis 235°, 16,3 g; 8. 235—260°, 6,5 g.

Die Fraktionen 1—4 wurden zunächst einzeln durch zweimalige Destillation über Natrium gereinigt und dann einer dreimaligen fraktionierten Destillation mit Spiralaufsatz bei 0,2 mm unterzogen. Die hochsiedenden Anteile wurden zusammen mit den Fraktionen 5—8 weiter fraktioniert (ohne Natrium).

Sapotalin. Die bis 105° (0,2 mm) siedenden Anteile blieben auch bei längerem Stehen flüssig. Es lieferten alle mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt das gleiche Pikrat, die bei 80—90° siedenden z. B. zu etwa 50% und die bei 100—105° siedenden zu etwa 80%. Das Pikrat bestand aus orangeroten Nadelchen und schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren bei 131°. Das aus dem regenerierten Kohlenwasserstoff hergestellte Styphnat schmolz bei 156°. Die Mischschmelzpunkte mit den bei den gleichen Temperaturen schmelzenden Derivaten des Sapotalins zeigen keine Depressionen.

Analyse des Pikrats:

3,971 mg Subst. gaben 8,32 mg CO₂ und 1,59 mg H₂O
 C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,12 H 4,28%
 Gef. „ 57,14 „ 4,48%

Analyse des Styphnats:

4,268 mg Subst. gaben 8,62 mg CO₂ und 1,67 mg H₂O
 C₁₀H₁₇O₈N₃ Ber. C 54,92 H 4,13%
 Gef. „ 55,08 „ 4,38%

Es wurden zusammen mindestens 10 g Sapotalin erhalten.

Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₆. Die 3,8 g betragende Fraktion vom Sdp. 105—115° (0,2 mm) erstarrte teilweise. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank wurde die Krystallmasse rasch abgenutzt, wobei man 0,8 g Krystalle erhielt, die bei 110—112° schmolzen.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte der Schmelzpunkt bis auf 116,5° gebracht werden. Weiteres Umlösen steigerte den Schmelzpunkt nicht mehr.

3,331 mg Subst. gaben 11,13 mg CO₂ und 2,69 mg H₂O
 $C_{14}H_{16}$ Ber. C 91,24 H 8,76%
 Gef. „ 91,13 „ 9,03%

Das in alkoholischer Lösung hergestellte Pikrat wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel in Form roter bei 156,5° schmelzender Nadelchen erhalten.

3,287 mg Subst. gaben 7,00 mg CO₂ und 1,38 mg H₂O
 $C_{20}H_{19}O_7N_3$ Ber. C 58,09 H 4,63%
 Gef. „ 58,08 „ 4,70%

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Pikrat durch Erwärmen mit Ammoniak regeneriert und lieferte in konzentrierter methylalkoholischer Lösung ein Styphnat. In zu verdünnten Lösungen zerfällt das Styphnat unter Abscheidung des Kohlenwasserstoffs. Der Schmelzpunkt der orangegelben Stäbchen¹⁾ lag bei 167°.

4,150 mg Subst. gaben 8,50 mg CO₂ und 1,66 mg H₂O
 $C_{20}H_{19}O_3N_3$ Ber. C 55,93 H 4,46%
 Gef. „ 55,86 „ 4,48%

Die 0,5 g betragende, bei 115—130° siedende Fraktion schied auch bei -10° keine Krystalle ab und lieferte mit Pikrinsäure ein schmieriges Umsetzungsprodukt.

Die zusammen 2 g ausmachenden Fraktionen vom Sdp. 130° bis 170° schieden bei 0° körnige Krystalle ab. Durch Abpressen auf Ton wurden 0,1 g erhalten, die bei 46—47° schmolzen. Das Produkt liess sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht in fester Form gewinnen und lieferte in alkoholischer Lösung weder ein Pikrat noch ein Styphnat.

Kohlenwasserstoff C₂₇H₂₈. Die sehr zähflüssige Fraktion 170° bis 200° löste sich klar in wenig Petroläther auf, schied jedoch in äthylalkoholischer Lösung mit einem ziemlichen Überschuss von Pikrinsäure versetzt ein bräunliches Pikrat ab, das mit dem aus den nächsten Fraktionen erhaltenen zusammen weiter verarbeitet wurde. Die Fraktionen 200—210° und 210—220° (zusammen etwa 15 g) schieden mit wenig Petroläther verrührt eine farblose körnige Substanz ab, deren Pikrat sich auch direkt aus den beiden Fraktionen, besonders reichlich aus der vom Sdp. 200—210°, in alkoholischer Lösung gewinnen lässt. Nach siebenmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei jeweils ein Tropfen Pikrinsäurelösung zur Verhinderung der Spaltung des Pikrats zugesetzt wurde, erhielt man hellorange Krystalle vom Smp. 201,5—202°. Dieses Präparat zeigte im Fluoreszenzmikroskop die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff.

¹⁾ Das Analysenpräparat liess im Fluoreszenzmikroskop keine Beimengung von Kohlenwasserstoff erkennen.

Die C-Werte waren auch zu hoch (gef. C 58,3 und H 4,5% im Durchschnitt).

Durch weiteres Umkrystallisieren konnte der Schmelzpunkt dieses Pikrats bis auf 205—206° gesteigert werden.

4,231 mg Subst.	gaben 9,00 mg CO ₂ und 1,70 mg H ₂ O	
2,532 mg Subst.	gaben 5,39 mg CO ₂ und 1,00 mg H ₂ O	
C ₃₉ H ₃₄ O ₁₄ N ₆ (810,2)	Ber. C 57,76	H 4,22%
C ₄₀ H ₃₆ O ₁₄ N ₆ (824,2)	Ber. C 58,24	„ 4,39%
	Gef. „ 58,01; 58,06	„ 4,50; 4,42%

Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138°. Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei 204—206° (0,3 mm).

3,200 mg Subst.	gaben 10,79 mg CO ₂ und 2,24 mg H ₂ O	
3,291 mg Subst.	gaben 11,08 mg CO ₂ und 2,37 mg H ₂ O	
3,450 mg Subst.	gaben 11,62 mg CO ₂ und 2,45 mg H ₂ O	
0,493 mg Subst.,	7,251 mg Campher, Δt = 3,2°	
C ₂₇ H ₂₈	Ber. C 92,00	H 8,00% Mol.-Gew. 352,2
C ₂₈ H ₃₀	Ber. „ 91,75	„ 8,25% „ 366,2
Gef. „ 91,96; 91,82; 91,86	„ 7,83; 8,06; 7,95%	„ 336

Das in Benzollösung bereitete Styphnat schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei 225—226°.

3,833 mg Subst.	gaben 7,83 mg CO ₂ und 1,45 mg H ₂ O	
C ₃₆ H ₃₄ O ₁₆ N ₆ (842,2)	Ber. C 55,56	H 4,06%
C ₄₀ H ₃₈ O ₁₆ N ₆ (856,2)	Ber. „ 56,06	„ 4,23%
	Gef. „ 55,71	„ 4,23%

Bei nochmaligem Umkrystallisieren dieses Styphnats aus Benzol blieb der Schmelzpunkt unverändert. Im Fluoreszenzmikroskop zeigte das Präparat ein einheitliches Aussehen ohne fluoreszierende Partikelchen, ist also frei von Kohlenwasserstoff, der bei Präparaten, die in alkoholischer Lösung bereitet wurden, immer beigemischt war.

2,757 mg Subst.	gaben 5,615 mg CO ₂ und 1,00 mg H ₂ O	
3,131 mg Subst.	gaben 6,40 mg CO ₂ und 1,12 mg H ₂ O	
Gef. C 55,55; 55,75	H 4,07; 4,00%	

Kohlenwasserstoff C₂₅H₂₀. Die oberhalb 220° (0,5 mm) siedenden Anteile des Dehydrierungsgemisches erstarren zum Teil und liefern bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzin vom Sdp. 140—150° schmutzig weisse Nadeln vom Smp. etwa 250—260°. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Pyridin und nachher Toluol erhöhte den Smp. auf 284—285°. Der Kohlenwasserstoff wurde bei 240—250° (0,3 mm) sublimiert und nochmals aus Toluol umkrystallisiert, wonach er bei 299° schmolz und im Fluoreszenzmikroskop einheitlich erschien.

2,809 mg Subst.	gaben 9,665 mg CO ₂ und 1,56 mg H ₂ O	
3,227 mg Subst.	gaben 11,08 mg CO ₂ und 1,80 mg H ₂ O	
C ₂₄ H ₁₈ (306,14)	Ber. C 94,08	H 5,92%
C ₂₅ H ₂₀ (320,16)	Ber. „ 93,70	„ 6,30%
	Gef. „ 93,84; 93,64	„ 6,21; 6,24%

D. Dehydrierung des Betulins.

(H. Brügger).

70 g Betulin wurden mit 115 g Selen 60 Stunden auf 345—350° erhitzt. Die Extraktion des Reaktionsgemisches mit kochendem Äther ergab 38 g eines dunklen dickflüssigen Öles. Bei der fraktionierten Destillation desselben wurden folgende Anteile abgetrennt:

Bei 12 mm: 1. 80—100°, 0,25 g; 2. 100—150°, 6,0 g; 3. 150—190°, 4,0 g; 4. 190—210°, 2,7 g; 5. 210—220°, 0,8 g; bei 0,2 mm: 6. 180—200°, 1,2 g; 7. 200—240°, 7,4 g; 8. 240—265°, 3,2 g, Rückstand 11 g.

Die Badtemperatur betrug bei Abbruch der Destillation etwa 360°.

Die Fraktionen 1 und 2 wurden mit überschüssiger Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt. Aus dem beim Verdunsten erhaltenen Krystallgemisch gewann man durch Erwärmen mit Alkali 1,2 g eines ziemlich dünnen Öls, wovon bei der Destillation 0,5 g bei 120—130° (12 mm) und 0,6 g bei 130—140° (12 mm) sotten. Da beide Fraktionen Pikrate vom gleichen Schmelzpunkt lieferten, wurden sie zusammen weiter verarbeitet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt des Pikrats bei 129° und gab mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Pikrat des 1,2,7-Trimethyl-naphtalins keine Depression.

3,916 mg Subst. gaben 8,22 mg CO₂ und 1,49 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₇ O ₇ N ₃	Ber. C 57,12	H 4,28%
Gef. „	57,25	„ 4,26%

Aus dem regenerierten Kohlenwasserstoff stellte man das Styphnat her, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 157° schmolz und mit dem Styphnat des 1,2,7-Trimethyl-naphtalins gemischt keine Depression des Schmelzpunktes gab.

1,734 mg Subst. gaben 3,50 mg CO₂ und 0,64 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₇ O ₈ N ₃	Ber. C 54,92	H 4,13%
Gef. „	55,05	„ 4,13%

Bei der Destillation der 1,2 g des pikratbildenden Öls der Fraktionen 1 und 2 blieb ein kleiner Rückstand, der ins Pikrat verwandelt wurde. Dasselbe war rot und schmolz nach siebenmaligem Umkrystallisieren bei 147°. Nach der Mischprobe war es identisch mit dem bei 155° schmelzenden unten beschriebenen Pikrat.

Aus der Fraktion 3 wurden über das Pikrat 1,8 g Kohlenwasserstoff erhalten, die bei 12 mm destilliert und in folgende Anteile zerlegt wurden:

3a. 120—140°, 0,5 g; 3b. 140—145°, 0,8 g; 3c. 145—155°, 0,4 g.

Alle diese Öle wurden gesondert in Pikrate umgewandelt. Man konnte jedoch auch bei oftmaliger Krystallisation derselben keine einheitlichen Produkte gewinnen. Die Analysenwerte einzelner zwischen 130° und 140° schmelzender Präparate lagen zwischen denen der Pikrate von C₁₃H₁₄ und von C₁₄H₁₈.

Die Fraktionen 4 und 5 wurden in kleinere Unterfraktionen getrennt. Aus den meisten derselben krystallisierte beim Stehen ein fester Kohlenwasserstoff aus, der durch Abpressen auf Tonscherben von den flüssigen Anteilen getrennt werden konnte. Der

festen Kohlenwasserstoff schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 115°. Aus den flüssigen Anteilen der einzelnen Unterfraktionen wurde das Pikrat hergestellt, konnte aber beim Umkrystallisieren nicht in reiner Form erhalten werden. Der bei 115° schmelzende Kohlenwasserstoff wurde analysiert.

3,030 mg Subst. gaben 10,15 mg CO₂ und 2,41 mg H₂O
 $C_{14}H_{18}$ Ber. C 91,24 H 8,76%
 Gef. „ 91,36 „ 8,90%

Das aus diesem Kohlenwasserstoff bereite Pikrat schmolz bei 155—156° und besteht aus roten Nadelchen.

3,383 mg Subst. gaben 7,24 mg CO₂ und 1,45 mg H₂O
 3,366 mg Subst. gaben 7,20 mg CO₂ und 1,44 mg H₂O
 $C_{20}H_{19}O_7N_3$ Ber. C 58,09 H 4,63%
 Gef. „ 58,37; 58,34 „ 4,80; 4,79%

Das Styphnat des Kohlenwasserstoffs schmolz bei 163—164°.

4,120 mg Subst. gaben 8,45 mg CO₂ und 1,64 mg H₂O
 $C_{20}H_{19}O_8N_3$ Ber. C 55,93 H 4,46%
 Gef. „ 55,84 „ 4,45%

Aus den Fraktionen 6 und 7 konnten weder beim Verreiben mit Alkohol oder Petroläther noch beim Behandeln mit Pikrinsäure krystallisierte Produkte erhalten werden.

Die eine rotbraune glasige Masse darstellende Fraktion 8 wurde mit tief siedendem Petroläther digeriert. Den unlöslichen Anteil krystallisierte man zweimal aus Benzol um, sublimierte dann die erhaltenen Krystalle im Vakuum und krystallisierte das Sublimat nochmals aus Benzol um. Der Schmelzpunkt war unscharf bei 290—300°. Nach der Analyse enthielt das Präparat noch etwas Sauerstoff.

Isolierung des Naphtols $C_{13}H_{14}O$.

Der Ätherextrakt von einer Dehydrierung von 112 g Betulin, die man durch 40-stündiges Erhitzen mit 165 g Selen auf 345—350° durchführte, wurde bei 0,9 mm Druck mehrmals fraktioniert und die bei 130—150° siedende, grösstenteils krystallisierende Fraktion (= 1,9 g) mit tiefsiedendem Petroläther digeriert, wobei eine farblose Krystallmasse zurückbleibt, die sich in verdünnter Lauge mit violetter Fluoreszenz löst und daraus wieder durch Säure gefällt werden kann. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 146—148°. Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. etwa 70°) führt rasch zu einer bei 156—157° schmelzenden, in feinen farblosen Nadeln krystallisierenden Substanz, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Aus der Schmelze scheidet sich das Naphtol in Blättchen ab. Nach einer langsamen Sublimation blieb der Schmelzpunkt unverändert.

3,111 mg Subst. gaben 9,54 mg CO₂ und 2,05 mg H₂O
 $C_{13}H_{14}O$ Ber. C 83,82 H 7,58%
 Gef. „ 83,64 „ 7,37%

E. Dehydrierung kleinerer Mengen verschiedener Sapogenine.

(M. Furter, K. Meyer und M. W. Goldberg.)

Äscigenin.

Aus den Mutterlaugen des Sapotalin-pikrats (Schmelzpunkt und Mischprobe 127°) konnte nach mehrmaliger fraktionierter Krystallisation ein bei 136—137° schmelzendes Pikrat gewonnen werden, dessen Analysenwerte auf das Vorliegen eines Gemisches von Pikraten des Sapotalins und eines höheren Homologen hindeuten.

Aus dem Pikratgemisch wurde der Kohlenwasserstoff regeneriert und dann ins Styphnat übergeführt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 156—157° schmolz und mit Sapotalin-styphnat gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

3,549 mg Subst. gaben 7,16 mg CO₂ und 1,30 mg H₂O
 $C_{19}H_{17}O_8N_3$ Ber. C 54,92 H 4,13%
 Gef. „ 55,02 „ 4,10%

Oleanolsäure.

24 g Oleanolsäure (aus Zuckerrübensaponin) wurden mit 28 g Selen 90 Stunden auf 340—350° erhitzt. Der Ätherextrakt des Dehydrierungsprodukts betrug 8,1 g. Durch Destillation desselben im Hochvakuum über Natrium werden 4,6 g eines gelbbraunen Öls erhalten, das bei nochmaliger Fraktionierung unter 0,2 mm Druck folgende Fraktionen lieferte:

1. 60—70°, Spur; 2. 70—80°, 0,5 g eines bald erstarrenden Öls; 3. 85—95° (wovon die Hauptmenge bei 90—92°), 0,9 g; 4. Siedepunkt der Hauptmenge 105—108°, 1,75 g; 5. 120—130°, 0,7 g; 6. 130—140°, 0,25 g, erstarrt teilweise. Der Rückstand betrug 0,2 g.

Beim Stehen trüben sich die einzelnen Fraktionen von der Oberfläche her und nehmen eine rotbraune Farbe an. Die festen Anteile der Fraktion 2 wurden durch Aufstreichen auf Ton isoliert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe 97° liegt 2,7-Dimethyl-naphtalin vor.

3,542 mg Subst. gaben 11,95 mg CO₂ und 2,46 mg H₂O
 $C_{12}H_{12}$ Ber. C 92,25 H 7,75%
 Gef. „ 92,01 „ 7,77%

Das daraus hergestellte Pikrat schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 133—134° und erwies sich nach dem Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Pikrat des 2,7-Dimethyl-naphtalins.

3,880 mg Subst. gaben 7,96 mg CO₂ und 1,40 mg H₂O
 $C_{18}H_{16}O_7N_3$ Ber. C 56,09 H 3,94%
 Gef. „ 55,96 „ 4,04%

Der Schmelzpunkt des Styphnats liegt nach mehrmaligem Auflösen bei 159°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Styphnat des 2,7-Dimethyl-naphtalins zeigt keine Depression.

3,890 mg Subst. gaben 7,68 mg CO₂ und 1,39 mg H₂O
 $C_{18}H_{16}O_8N_3$ Ber. C 53,85 H 3,77%
 Gef. „ 53,85 „ 3,99%

Das aus der Fraktion 3 erhaltene Pikrat schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant bei 131° und erwies sich nach der Mischprobe als identisch mit dem Sapotalin-pikrat.

3,459 mg Subst. gaben 7,22 mg CO₂ und 1,30 mg H₂O
 $C_{19}H_{17}O_7N_3$ Ber. C 57,13 H 4,29%
 Gef. „ 56,93 „ 4,21%

Das aus der gleichen Fraktion bereitete Styphnat war nach Smp. 157° und Mischprobe identisch mit dem Styphnat des 2,7-Dimethyl-naphthalins. (Gef. C 53,00 und H 4,00%.)

Fraktion 4 lieferte ein Pikrat vom Smp. 130—131°, das nach dem Mischschmelzpunkt mit Sapotalin-pikrat identifiziert werden konnte. (Gef. C 57,38 und H 4,22%.) Das Styphnat schmolz bei 157—158° und gab mit Sapotalin-styphnat gemischt keine Depression.

4,090 mg Subst. gaben 8,21 mg CO₂ und 1,48 mg H₂O
 $C_{19}H_{17}O_8N_3$ Ber. C 54,92 H 4,13%
 Gef. „ 54,75 „ 4,05%

Das aus der Fraktion 5 gewonnene rote Pikrat konnte achtmal umkrystallisiert werden, wonach es bei 145—146° schmolz und der Analyse nach einem Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₆ entsprach.

3,054 mg Subst. gaben 6,49 mg CO₂ und 1,30 mg H₂O
 $C_{20}H_{19}O_7N_3$ Ber. C 58,09 H 4,63%
 Gef. „ 57,96 „ 4,76%

Wir müssen es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob bei weiterem Umlösen der Schmelzpunkt noch ansteigen würde, da das in einigen Fällen neben den anderen hier beschriebenen Pikraten gewonnene Pikrat der gleichen Zusammensetzung bei 156—157° schmolz.

Das aus derselben Fraktion hergestellte Styphnat schmolz bei 150—155° und stimmte der Analyse nach für einen Kohlenwasserstoff C₁₃H₁₄. Es lag also wohl nicht ganz reines Sapotalin-styphnat vor.

Der in der Fraktion 6 enthaltene feste Kohlenwasserstoff konnte nicht in reiner Form gewonnen werden.

Cyclamiretin.

7,3 g Cyclamiretin wurden mit 7,5 g Selen 45 Stunden auf 340° erhitzt. Das Dehydrierungsgemisch extrahierte man erschöpfend mit Äther. Nach fraktionierter Destillation der gewonnenen 3,9 g erhielt man 1,5 g bis 220° (12 mm) und 0,6 g bis 280° (0,3 mm) siedender Anteile. Die letztere Fraktion war zu gering zur Isolierung charakteristischer Produkte. Die erste lieferte über das Pikrat 1,0 g eines Kohlenwasserstoffgemisches, wovon nach der Destillation über Natrium 0,7 g bei etwa 95° (0,1 mm) sotten. Das daraus mit der berechneten Menge Pikrinsäure hergestellte Pikrat wurde einer fraktionierten Krystallisation unterzogen. Die Gewinnung reinen Sapotalin-pikrats ist dabei nicht gelungen. Aus einer Pikratfraktion, die aus dunkel orangeroten bei etwa 135° schmelzenden Nadelchen bestand und deren Analysenwerte auf

ein Gemisch von Pikraten der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{14}$ und $C_{14}H_{16}$ hinwies, wurde der Kohlenwasserstoff regeneriert. Derselbe war grösstenteils krystallisiert und konnte durch Umlösen aus Methylalkohol bis zu einem Smp. von 107° gebracht werden. Die feinen farblosen Nadeln hatten das Aussehen des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{16}$ und gaben mit einer bei 115° schmelzenden Probe des reinen Produkts einen Mischschmelzpunkt von etwa 110° . Das daraus bereitete Styphnat schmolz bei $163\text{--}164^{\circ}$ und zeigte mit dem reinen Styphnat des $C_{14}H_{16}$ (Smp. 165°) einen bei 164° liegenden Mischschmelzpunkt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen VIII¹⁾. Pollenin aus der Braunkohle des Geiseltales b. Halle a. S.

von Fritz Zetzsche und Oskar Kälin.

(16. II. 32.)

Die Möglichkeit, fossile Sporopollenine aus inkohlten Gesteinen in unverändertem Zustande zu isolieren, ist infolge der Beschaffenheit des Materials gering. Selbst solche Vorkommen, die reich an diesen Gebilden sind, lassen sich häufig trotz aller Bemühungen nicht einwandfrei verarbeiten. Zur Aufklärung des Inkohlungs Vorganges, zumindest der Polymer-Bitumina, ist es aber wichtig, über möglichst grosses Untersuchungsmaterial verschiedener Herkunft zu verfügen. Durch *F. Kirchheimer* erhielten wir nun eine Pollenkohle aus dem Geiseltal b. Halle a. S., zwar nicht in grossen Mengen, aber ausgezeichnet durch den hohen Gehalt an Pollenmembranen. Wir danken auch an dieser Stelle Hrn. *Kirchheimer* herzlichst.

Die Geiseltalkohle gehört zu den eozänen Braunkohlen und zeichnet sich durch den Reichtum an pflanzlichen und vor allem tierischen Petrefakten aus²⁾. Die lockere Beschaffenheit und die sich durch die nur hellbräunliche Farbe verratende Armut an Huminen erleichterten die Aufarbeitung so, dass es nicht schwer war, reines Pollenin zu isolieren³⁾.

Hierzu wurde die Kohle zerbröckelt und dünne Lagen brauner Humine herausgelesen. Dann wurde sie vorsichtig zerdrückt und

¹⁾ VII. Mittlg. „Braunkohle“ 1932.

²⁾ Vgl. „Die Wirbeltierfundstelle im Geiseltal“, 1931, Halle a. S.

³⁾ Eine ausführliche Beschreibung über Lagerbefund, botan. Zusammensetzung des Pollens usw. wird *F. Kirchheimer* bringen in „Chemie der Erde“, 1932.

ein Gemisch von Pikraten der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{14}$ und $C_{14}H_{16}$ hinwiesen, wurde der Kohlenwasserstoff regeneriert. Derselbe war grösstenteils krystallisiert und konnte durch Umlösen aus Methylalkohol bis zu einem Smp. von 107° gebracht werden. Die feinen farblosen Nadeln hatten das Aussehen des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{16}$ und gaben mit einer bei 115° schmelzenden Probe des reinen Produkts einen Mischschmelzpunkt von etwa 110° . Das daraus bereitete Styphnat schmolz bei 163 — 164° und zeigte mit dem reinen Styphnat des $C_{14}H_{16}$ (Smp. 165°) einen bei 164° liegenden Mischschmelzpunkt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen VIII¹⁾.
Pollenin aus der Braunkohle des Geiseltales b. Halle a. S.

von Fritz Zetzsche und Oskar Kälin.

(16. II. 32.)

Die Möglichkeit, fossile Sporopollenine aus inkohlten Gesteinen in unverändertem Zustande zu isolieren, ist infolge der Beschaffenheit des Materials gering. Selbst solche Vorkommen, die reich an diesen Gebilden sind, lassen sich häufig trotz aller Bemühungen nicht einwandfrei verarbeiten. Zur Aufklärung des Inkohlungs Vorganges, zumindest der Polymer-Bitumina, ist es aber wichtig, über möglichst grosses Untersuchungsmaterial verschiedener Herkunft zu verfügen. Durch *F. Kirchheimer* erhielten wir nun eine Pollenkohle aus dem Geiseltal b. Halle a. S., zwar nicht in grossen Mengen, aber ausgezeichnet durch den hohen Gehalt an Pollenmembranen. Wir danken auch an dieser Stelle Hrn. *Kirchheimer* herzlichst.

Die Geiseltalkohle gehört zu den eozänen Braunkohlen und zeichnet sich durch den Reichtum an pflanzlichen und vor allem tierischen Petrefakten aus²⁾. Die lockere Beschaffenheit und die sich durch die nur hellbräunliche Farbe verratende Armut an Huminen erleichterten die Aufarbeitung so, dass es nicht schwer war, reines Pollenin zu isolieren³⁾.

Hierzu wurde die Kohle zerbröckelt und dünne Lagen brauner Humine herausgelesen. Dann wurde sie vorsichtig zerdrückt und

¹⁾ VII. Mittlg. „Braunkohle“ 1932.

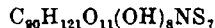
²⁾ Vgl. „Die Wirbeltierfundstelle im Geiseltal“, 1931, Halle a. S.

³⁾ Eine ausführliche Beschreibung über Lagerbefund, botan. Zusammensetzung des Pollens usw. wird *F. Kirchheimer* bringen in „Chemie der Erde“, 1932.

wiederholt jeweils mehrere Tage mit Pyridin auf dem Wasserbade extrahiert, bis die anfänglich bräunlichen Filtrate nur gelb waren. Hieran schloss sich eine mehrmalige Behandlung mit Eisessig, durch den hauptsächlich Calciumcarbonat, die einzige anorganische Verunreinigung der Kohle, entfernt wurde. Nach der Entfernung der Essigsäure durch Wasser wurde dreimal mit 1-proz. Kalilauge ausgezogen, das die Huminsäuren aufnahm. Dann wurde einmal mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser bis zur Säurefreiheit behandelt — alle Operationen bei Wasserbadtemperatur. Endlich wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Der Gewichtsverlust durch diese Behandlung betrug 14,7%, der Aschegehalt der ursprünglichen Kohle 5,0%. Die Asche löste sich bis auf einen unwägbaren Rest in Salzsäure.

Der erhaltene hellbraune Rückstand erwies sich unter dem Mikroskop als cellulose- und huminfrei und bestand nur aus den mehr oder weniger gut erhaltenen Exinen von Pollen. Das Pollenin ist schwefel- und stickstoffhaltig.

0,1664 g Subst. gaben 0,3758 g CO₂ und 0,1114 g H₂O
 0,1562 g Subst. gaben 0,3538 g CO₂ und 0,1066 g H₂O
 0,1700 g Subst. gaben 0,1552 g BaSO₄
 0,0977 g Subst. gaben 0,6 cm³ N₂ (17°, 721 mm)
 0,1580 g Subst. verbrauchten 6,4 cm³ 0,1-n. KOH
 0,2534 g Subst. verbrauchten 9,4 cm³ 0,1-n. KOH



Ber. C 61,63	H 7,43	N 0,80	S 12,81	Acetyl 16,5%
Gef. „ 61,58; 61,77	„ 7,43; 7,58	„ 0,65	„ 12,53	„ 17,4; 16,0%

Obwohl die mikroskopische Untersuchung des Pollens durch *Kirchheimer*¹⁾ ergeben hat, dass es sich bei diesem Pollen um ein Gemisch verschiedener Pollenarten und zwar ausschliesslich um Angiospermen-Pollen handelt, haben wir doch geglaubt, eine Durchschnittsformel aufstellen zu dürfen, da ja nach unsern Untersuchungen die Schwankungen in der Zusammensetzung der Sporopollenine nicht allzu gross sind. Am auffallendsten ist der hohe Schwefelgehalt. Dieses Geiseltal-Pollenin ist regelrecht vulkanisiert und verrät damit schon seine terpenoide Natur. Es reiht sich damit dem Kautschuk an, der auch in vulkanisierter Form in Gestalt der sogenannten Affenhaare ebenfalls in der Geiseltalkohle aufgefunden wurde²⁾. Dass die Sporopollenine im Naturgeschehen schwefelbar sind, hat schon das Bothrodendrin gezeigt, nur ist dessen Schwefelgehalt mit 0,3—0,5% wesentlich kleiner.

Ausser Schwefel ist aber auch Stickstoff im Laufe der Inkohlung aufgenommen worden. Wenn der Stickstoffgehalt auch klein ist, so beweist er doch, wie vielseitig die Sporopollenine im Fossilierungs-

¹⁾ In „Die Wirbeltierfundstelle im Geiseltal“ 1931, 75.

²⁾ *Kindscher*, B. 57, 1152 (1924).

gange verändert werden können, ohne dass ihr morphologischer Habitus deshalb grundlegende Änderungen erfahren muss.

An allen rezenten und fossilen Sporopolleninen ist festgestellt worden, dass ein Teil des vorhandenen Sauerstoffs in Form von Hydroxylgruppen vorliegt. Auch das Geiseltal-Pollenin hat noch einen erheblichen Hydroxylgehalt. Die Acetylierung und Acetylbestimmung erfolgte wie beim *Lange-Sporonin* beschrieben¹⁾

Die Durchschnittsformel des Geiseltal-Pollenins sagt nur etwas aus, wenn man sie mit rezenten und fossilen Sporopolleninen in Verbindung bringt. Da ein Gemisch von Angiospermen-Polleninen vorliegt, von denen noch nicht viel Vergleichsmaterial untersucht werden konnte — *Kirchheimer*²⁾ glaubt, einen grossen Teil des Gemisches auf eine fossile *Myrica*-Art zurückführen zu können — so haben wir als Basis für die folgenden Vergleiche die Durchschnittsformel aller bisher untersuchten Sporopollenine gewählt, die der des Pollenins von *Pinus sylv.* entspricht. Zieht man nur die C-, H- und O-Bilanz, so ergibt sich im Geiseltal-Pollenin ein Mindergehalt an H und OH im Verhältnis 1:1, d. h. es sind im Mittel 5 Molekeln Wasser abgespalten. Das Polleningemisch wurde also nur dehydratisiert und hierin unterscheidet es sich vom *Bothrodendrin*, das auch dehydriert wurde. Zu weiterem Vergleich werden im folgenden die Formeln der bisher bekannt gewordenen fossilen Sporopollenine zusammengestellt und mit dem *Pinus*-Pollenin verglichen:

- | | | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----------|------------------------------|
| 1. <i>Pinus</i> -Pollenin | $C_{90}H_{131}O_{11}(OH)_{13}$ | . . . | Rezent. |
| 2. Geiseltal-Pollenin . . . | $C_{90}H_{121}O_{11}(OH)_8NS_7$ | . . . | Braunkohle. Eozän. |
| 3. <i>Bothrodendrin</i> | $C_{90}H_{111}O_{12}(OH)_9(S)^3$ | . . . | Braunkohle. Unter. Karbon. |
| 4. <i>Lange</i> -Sporonin | $C_{90}H_{85}O_{15}(OH)_4N^4$ | . . . | Steinkohle. Produkt. Karbon. |
| 5. <i>Tasmanin</i> | $C_{90}H_{134}O_{15}(OH)_2$ | | Ölschiefer. Permo-Karbon. |

Es ist ersichtlich, dass die inkohlten Sporopollenine ganz dem Gange der Inkohlung des Trägergesteins folgen: je höher inkohlt dieses, um so höher inkohlt, d. h. im wesentlichen dehydratisiert und dehydriert ist das Sporopollenin. Der Übergang von 1 → 2 stellt eine Dehydratation vor; von 2 → 3 zeichnet sich nur eine Dehydrierung ab; der Übergang von 3 → 4 ist wieder mit einer Dehydratation ungefähr im Ausmass jener von 1 → 2 und 3 und einer erneuten Dehydrierung verbunden, deren Ausmass allerdings auch kleiner sein kann, als er sich aus obigen Formeln ergibt, da die Anzahl der H-Atome im *Lange*-Sporonin der unsicherste Bestandteil der Formel ist. Abweichend verhält sich das Ölschieferprodukt *Tasmanin*. Es hat

¹⁾ *Helv.* 15, 412 (1932).

²⁾ *Chemie der Erde* 1932.

³⁾ (S) soll andeuten, dass der S-Gehalt schwankt und im Mittel einem S-Atom entspricht.

⁴⁾ Wahrscheinliche Formel, vgl. *Helv.* 15, 416 (1932).

vornehmlich Hydroxyl verloren, aber im Endeffekt nicht allein durch Dehydratation, sondern durch Reduktion. Völlig passiv gegenüber den fossilierenden Vorgängen scheint sich der bisher nicht charakterisierbare Sauerstoff zu verhalten, den wir in Ätherbindung annehmen.

Die Abwandlung 1 → 2 und 1 → 5 stellen wir uns so vor, dass die primäre Einwirkung der Inkohlung und Saptopelierung, wohl auf biochemischer Grundlage, eine Dehydratisierung ist. Dadurch werden aktive Doppelbindungen geschaffen, die nun im Falle 1 → 5 teilweise durch die energische Reduktionswirkung des Faulschlammes hydriert werden, so dass das fossile Tasmanin trotz starken Wasserverlustes in der Hydrierungsstufe dem „rezenten“ Tasmanin wieder nahe gerückt wurde. Im Geiseltal-Pollenin sind nun die aktiven Doppelbindungen durch Schwefel abgesättigt worden: etwa 5 abgespaltenen H₂O-Molekeln steht eine Aufnahme von 7 S-Atomen gegenüber. Dieser so aufgenommene Schwefel ermöglicht nun eine nicht auf Dehydratation, sondern auf Abspaltung von Schwefelwasserstoff gegründete erneute Dehydrierung, ersichtlich am Übergang von 2 → 3. Das Bothrodendrin hat ungefähr soviel Wasserstoff verloren, als der Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus dem Geiseltal-Pollenin entsprechen würde. Als Schwefelwasserstoff-Akzeptor tritt wohl Eisen-ion auf, das dabei in Pyrit übergeht¹⁾. Das wäre sozusagen der einzige vorläufig feststellbare Vorgang, beim Übergang einer jungen in eine alte Braunkohle in einem Zeitraum Eozän → Unteres Karbon, ein für einen so gewaltigen Zeitraum geringer Effekt und ein Beweis dafür, dass ohne gewisse neue Bedingungen, wie höheren Druck und Temperatur, Änderung des p_H des Mediums, Auftreten neuer Katalysatoren usw. die Zeit eine geringe Rolle spielt, wenn sich in inkohlten Gestein ein gewisser Gleichgewichtszustand ausgebildet hat und erhalten bleibt. Es sei aber darauf hingewiesen, dass ein so hoher Schwefelgehalt, wie ihn das Geiseltal-Pollenin aufweist, nicht zur Regel erhoben werden darf. Der Schwefelungsgrad wird in weiten Grenzen schwanken und damit auch die weitere leichte Dehydrierbarkeit. Schwefelreiche Sporopollenine werden aber infolgedessen leichter weiter inkohlt werden können.

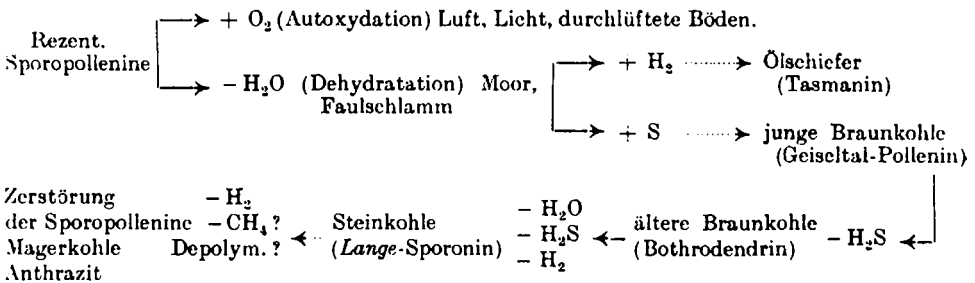
Der Übergang einer Braunkohle in Steinkohle würde durch 3 → 4 vorgestellt²⁾. Zwar hat eine neue Dehydratation und nahezu restlose Entschwefelung stattgefunden, aber der damit verbundene Wasserstoffverlust reicht bei weitem nicht aus, um den Gesamtverlust an Wasserstoff zu decken. Jedenfalls lässt auch die vor-

¹⁾ So haben *Bode* und *Feist* (Braunkohle 27, 1070 (1928)) festgestellt, dass der hohe S-Gehalt der Moskauer Braunkohle bereits hauptsächlich auf Pyrit-S beruht. Junge Braunkohlen enthalten dagegen den Schwefel in organischer Bindung.

²⁾ Ein solcher Übergang wird von einigen Forschern bestritten.

läufige Formel für das *Lange*-Sporonin erkennen, dass das Verhältnis von C : H in den Steinkohlen-Sporoninen um 1 : 1 liegt. Eine weitere Dehydrierung wird den bei diesem Verhältnis noch bestehenden bituminösen Charakter durch Übergang in das aromatische Sättigungsverhältnis, das bei polycyclischen Systemen unter 1 : 1 liegt, verlichten. Die Folge wird sein, dass derartige Sporopollenin sich chemisch nicht mehr genügend von den humitischen Substanzen unterscheidet, um mit den derzeitigen Mitteln isoliert werden zu können. Betrachtungen über die Ursache und den Verlauf des Wasserstoffverlustes bei der Steinkohlenbildung anzustellen, scheint uns ohne Kenntnis weiterer Steinkohlen-Sporonine verfrüht, so dass wir auch die Arbeiten von *Berl* und *Schmidt*¹⁾ nicht heranziehen wollen.

Schematisch stellen sich die besprochenen Erscheinungen folgendermassen dar, wobei wir, um das mögliche Schicksal der Sporopollenine im Naturgeschehen zu vervollständigen, noch die von uns festgestellte Autoxydation²⁾ einbeziehen:



Während sich die allgemeinen Eigenschaften des Geiseltal-Pollenins wie Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln und thermisches Verhalten nicht wesentlich von denen der rezenten und andern fossilen Sporopollenine unterscheidet — erwähnenswert ist nur, dass es bei ca. 180° Schwefelwasserstoff abspaltet —, ist auffällig, dass es besonders leicht oxydierbar ist. Z. B. zersetzen es konz. und rauchende Salpetersäure sofort. Selbst vorhergegangene Bromierung ändert dieses Verhalten ganz im Gegensatz zu den andern bisher untersuchten Sporopolleninen nicht wesentlich. Man kann es und wohl ähnlich gebaute andere Sporopollenine nicht nach den von uns beschriebenen Methoden³⁾ bestimmen oder isolieren.

Vergleicht man die Zusammensetzung der bekannten Sporopollenine mit ihrer Oxydierbarkeit, etwa durch konz. und rauchende Salpetersäure, so ergibt sich eine Abhängigkeit von vorläufig zwei konstitutionellen Faktoren. Erstens ist der Hydroxylgehalt oxyda-

¹⁾ A. 493, 97 (1932).
²⁾ V. Mittlg. Helv. 14, 517 (1931).
³⁾ VI. u. VII. Mittlg., l. c.

tionsfördernd, denn die OH-armen Substanzen: Tasmanin und *Lange-Sporonin* sind schwer oxydierbar (vgl. nachfolgende Übersicht). Innerhalb dieser Bedingtheit dürfte vielleicht noch die Hydrierungsstufe eine Rolle spielen, wenn man noch die besonders grosse Widerstandsfähigkeit des Tasmanins auswerten will.

Zweitens scheint der Schwefelgehalt von Bedeutung zu sein. Vom schwefelreichen Geiseltal-Pollenin bis zum schwefelfreien Tasmanin fällt die Oxydierbarkeit. Die Klärung dieser Fragen ist von Bedeutung für die Beurteilung der Schädigungen, die die Sporopollenine bei der Aufbereitung durch die Mazerationsmittel erleiden können, sowie für die bereits bei petrographischen Untersuchungen beobachtete Erscheinung, dass die Sporenmembranen gleicher Inkohlungsstufen ungleich erhalten sind und von den Mazerationsmitteln ungleich angegriffen werden¹⁾.

Wir haben von zwei Seiten diese Erscheinungen aufzuklären versucht, indem wir eine Anzahl fossiler Sporenmembranen, die nach der präparativen Methode erhalten waren und durch Auslesen vom Fusin abgetrennt waren, auf ihren Schwefelgehalt und ihr Verhalten in rauchender Salpetersäure untersuchten.

Die Möglichkeit, diesen Weg zu beschreiten, besteht deshalb, weil die nach unserer Methode isolierten Sporenmembranen noch schwefelhaltig sind²⁾. Wir haben uns vorläufig mit dem qualitativen Nachweis begnügt, und die Intensität der Natriumnitroprussiat-Reaktion bei Anwendung gleicher Mengen (je 0,05 g) zum Massstabe genommen.

Selbst dieser unvollkommene Vergleich lässt erkennen, dass einem höheren Schwefelgehalte eine leichtere Oxydierbarkeit entspricht, besonders sei auf Nr. 11—13 unter den Steinkohlen und Nr. 6 unter den Braunkohlen hingewiesen. Die Steinkohlen-Sporonine scheinen hiernach stets schwefelarm zu sein.

Weiter haben wir *Lycopodium-Sporonin* auf verschiedene Weise geschwefelt, einige dieser Präparate sind in umstehende Übersicht aufgenommen. Doch soll hier von einer ausführlichen Wiedergabe der Versuche abgesehen werden, da sie noch nicht abgeschlossen sind. Es sei nur gesagt, dass es uns geglückt ist, gegen Salpetersäure unbeständige Präparate zu erhalten, ohne dass das Ausmass des Geiseltal-Pollenins bisher erreicht wurde. Wir werden darüber gesondert berichten.

Das Verhalten des Geiseltal-Pollenins nach dem Erhitzen unterstützt obige Anschauungen:

Versucht man den Faktor des Geiseltal-Pollenins zu bestimmen, so erhält man eine Materialausbeute von nur 2,2%, d. h. dies Pollenin wird trotz der Bromierung praktisch

¹⁾ So ist auch beobachtet (*Th. Lange*), dass die Grosssporen weniger gut als die Kleinsporen innerhalb ein und derselben Kohle erhalten geblieben sind.

²⁾ Vgl. Mittlg. VII und VI.

völlig von rauchender Salpetersäure gelöst. Wird das Pollenin nun 5 Stunden mit Tetralin gekocht, also auf 205° erhitzt, so wird Wasser und Schwefelwasserstoff entbunden. Das so teilweise entschwefelte Produkt gibt nun unter den Bedingungen der Faktorbestimmung eine Materialausbeute von 34,1%. Es ist demnach merklich oxydationsbeständiger geworden.

Bezeichnung der Sporopollenine	Behandlung	Natrium-nitro-prussiat-Reaktion	Lösungszeit d. unbeh. Sporopollenine in rauch. HNO ₃
1. Geiseltal	unverändert	blau-violett	10 Min.
2. „	Br ₂ + HNO ₃ ¹⁾	rot-violett	
3. „	Tetralin ¹⁾ , + Br ₂ + HNO ₃	hell-weinrot	
4. Bothrodendrin ²⁾	unverändert	violett	1½ Tage
5. „	Br ₂ + HNO ₃	„	
6. Wetterau ³⁾	„	hellrot	2 Tage
7. „ -Kohle	extrahiert	weinrot	2 Tage
8. La Houve ³⁾	Br ₂ + HNO ₃	hellrot	14 Tage
9. Reden ³⁾	„	blassrot	14 Tage
10. Marie Valeska ³⁾	„	„	14 Tage
11. Brassert, Flöz 1 ³⁾	„	negativ	3½ Wochen
12. „ „ 33 ³⁾	„	„	3½ „
13. „ „ 36 ³⁾	„	Spuren	3½ „
14. Lange-Sporonin ³⁾	„	blassrot	14 Tage
16. Lycopodium-Sporonin ⁴⁾	H ₃ PO ₄ + S	tiefrot	?
17. „ „	Br ₂ + K ₂ S	tiefviolett	½ Tag
18. „ „	Br ₂ + K ₂ S + Br ₂ + HNO ₃	kirschrot	
19. „ „	Br ₂ + K ₂ S + KOH	kirschrot	2 Tage
20. „ „	Br ₂ + K ₂ S + KOH + Br ₂ + HNO ₃	hellrot	

Beachtenswert am Geiseltal-Pollenin ist das völlige Verschwinden der Elastizität. Es ist so spröde, dass es sich glatt pulvern lässt. Auch diese Erscheinung ist auf die Schwefelung zurückzuführen und war schon in geringerem Ausmasse beim Bothrodendrin beobachtet worden⁵⁾ Die gute Formerhaltung des Geiseltal-Pollens dürfte aber gerade auf diesen Elastizitätsverlust beruhen. So dünnwandige Gebilde — Wand-Durchmesser nach *Kirchheimer*⁶⁾ 2,5 μ — wären aus statischen Gründen schon durch einen geringen Gebirgsdruck im elastischen Zustande deformiert worden. Man kann sogar weiter gehen und aus diesem Grunde schliessen, dass der Pollen bereits kurz nach der Ablagerung, wohl auf biochemischem Wege, geschwefelt wurde.

1) Erhalten: s. w. u.

2) Erhalten: IV. Mttlg.

3) Vgl. Mittlg. VII und VI.

4) Vgl. w. u.

5) IV. Mittlg., *Helv.* 14, 67 (1931).

6) l. c.

Es ist zu erwarten, dass die Benutzung der Sporopollenine, gleichsam als chemische Leitfossilien, weiteren Einblick in den Inkohlungsprozess gewinnen lässt, da sie uns das einzige Material zu sein scheinen, das während der Inkohlung langsam genug verändert wird und durch die dabei gewährte Formerhaltung keinen Zweifel über seine Abstammung aufkommen lässt.

Bern, Institut für organische Chemie.

Recherches sur la graine de croton.

I. Sur le crotonoside (2-oxy-6-amino-purine-d-riboside)

par Emile Cherbullez et Karl Bernhard.

(17. II. 32.)

Lors d'une étude de la graine de croton¹⁾, nous avons constaté la présence, dans cette drogue, d'un glucoside nouveau, pour lequel nous proposerons le nom de crotonoside. Ce glucoside est intéressant parce qu'il dérive d'une oxy-amino-purine isomère de la guanine, isomère qu'on n'avait pas encore rencontré dans la nature: il s'agit de la 2-oxy-6-amino-purine, que nous désignerons par le terme d'isoguanine (la guanine étant la 2-amino-6-oxy-purine).

Le crotonoside.

Le crotonoside est assez facilement soluble dans l'eau chaude, et très peu soluble dans l'alcool, même à l'ébullition. Malgré ces solubilités, l'extraction du glucoside de la graine se fait très mal par l'eau; elle se fait par contre très bien par épuisement avec de l'alcool méthylique chaud. Comme la présence de l'écorce, qui ne contient pas de glucoside, ne gêne aucunement les opérations, il n'est pas nécessaire de décortiquer les graines, opération toujours assez désagréable avec cette denrée toxique et irritante.

On l'épuise par l'alcool méthylique au bain-marie dans un grand appareil du type *Soxhlet*. L'extraction de 1 kg de graine passée dans une machine à hâcher, par 1,5 l. d'alcool méthylique dure à peu près trois jours. A ce moment, le marc contient encore un peu d'huile grasse, mais ne fournit plus de glucoside.

L'extrait est constitué par un liquide foncé qui se sépare en deux couches (l'huile de croton peu soluble dans l'alcool méthylique, et le dissolvant), tenant en suspension un abondant précipité floconneux. On filtre, et on lave le précipité à l'alcool, puis à l'éther par digestions répétées, jusqu'à ce que l'éther ne se colore plus.

¹⁾ Graine de Croton Tiglium L.

Es ist zu erwarten, dass die Benutzung der Sporopollenine, gleichsam als chemische Leitfossilien, weiteren Einblick in den Inkohlungsprozess gewinnen lässt, da sie uns das einzige Material zu sein scheinen, das während der Inkohlung langsam genug verändert wird und durch die dabei gewährte Formerhaltung keinen Zweifel über seine Abstammung aufkommen lässt.

Bern, Institut für organische Chemie.

Recherches sur la graine de croton.

I. Sur le crotonoside (2-oxy-6-amino-purine-d-riboside)

par Emile Cherbullez et Karl Bernhard.

(17. II. 32.)

Lors d'une étude de la graine de croton¹⁾, nous avons constaté la présence, dans cette drogue, d'un glucoside nouveau, pour lequel nous proposerons le nom de crotonoside. Ce glucoside est intéressant parce qu'il dérive d'une oxy-amino-purine isomère de la guanine, isomère qu'on n'avait pas encore rencontré dans la nature: il s'agit de la 2-oxy-6-amino-purine, que nous désignerons par le terme d'isoguanine (la guanine étant la 2-amino-6-oxy-purine).

Le crotonoside.

Le crotonoside est assez facilement soluble dans l'eau chaude, et très peu soluble dans l'alcool, même à l'ébullition. Malgré ces solubilités, l'extraction du glucoside de la graine se fait très mal par l'eau; elle se fait par contre très bien par épuisement avec de l'alcool méthylique chaud. Comme la présence de l'écorce, qui ne contient pas de glucoside, ne gêne aucunement les opérations, il n'est pas nécessaire de décortiquer les graines, opération toujours assez désagréable avec cette denrée toxique et irritante.

On l'épuise par l'alcool méthylique au bain-marie dans un grand appareil du type *Soxhlet*. L'extraction de 1 kg de graine passée dans une machine à hâcher, par 1,5 l. d'alcool méthylique dure à peu près trois jours. A ce moment, le marc contient encore un peu d'huile grasse, mais ne fournit plus de glucoside.

L'extrait est constitué par un liquide foncé qui se sépare en deux couches (l'huile de croton peu soluble dans l'alcool méthylique, et le dissolvant), tenant en suspension un abondant précipité floconneux. On filtre, et on lave le précipité à l'alcool, puis à l'éther par digestions répétées, jusqu'à ce que l'éther ne se colore plus.

¹⁾ Graine de Croton Tiglium L.

A partir de 1 kg. de graine, on obtient de la sorte 20 à 30 gr. d'une masse brune, insoluble dans l'eau froide et les dissolvants organiques, soluble dans l'eau chaude; la solution aqueuse chaude gélatinise par refroidissement lorsqu'elle n'est pas très diluée. Au point de vue chimique, c'est un mélange très complexe, fournissant par hydrolyse entre autres du glucose et de l'acide phosphorique.

Pour en retirer le crotonoside, le mieux est d'éliminer la majeure partie des produits qui l'accompagnent, par précipitation d'une solution du produit brut dans de l'eau chaude, par l'acétate de cuivre ou le sous-acétate de plomb en excès. On filtre à chaud, précipite le métal lourd resté en solution par l'hydrogène sulfuré, et concentre dans le vide la solution très peu colorée obtenue de la sorte. Le glucoside se dépose alors généralement sous forme de dépôts granuleux, blancs, qui, vus au microscope, présentent une structure cristalline. Pour obtenir le produit tout à fait pur, il suffit alors de le recristalliser dans environ 35 parties d'eau chaude, en présence d'un peu de noir animal. Quelquefois on n'obtient que des dépôts gélatineux qui ne cristallisent que mal et incomplètement lors de la recristallisation; nous ne pouvons pas indiquer la cause de ces difficultés accidentelles.

La séparation du glucoside est très complète, comme le montre l'hydrolyse sulfurique de la fraction précipitée par le plomb ou par le cuivre. On n'y trouve pas, ou on n'y trouve que de très petites quantités, d'isoguanine, malgré la facilité avec laquelle on peut isoler le sulfate de cette base.

Notons encore que nous avons obtenu le crotonoside aussi par dialyse: la solution aqueuse du produit brut est dialysée dans un sac en collodion, au bain-marie; après quelques jours, il suffit de concentrer le dialysat pour obtenir une cristallisation de crotonoside déjà très pur; c'est donc un corps de poids moléculaire relativement faible. — La dialyse à travers une membrane en parchemin a fourni un corps beaucoup moins pur, qui n'a pas cristallisé et qui n'a pu être identifié que par ses produits d'hydrolyse.

Le glucoside constitue moins de un dixième du produit brut obtenu par extraction méthylique. Le rendement en crotonoside rapporté à la graine entière est assez variable; nos chiffres extrêmes ont été 0,7 et 2,65‰. Rapportés à la graine décortiquée (qui forme en moyenne 69% de la graine entière), ces chiffres correspondent à des rendements de 1—3,8‰.

Le crotonoside obtenu par cristallisation dans l'eau se présente sous forme d'aiguilles soyeuses incolores. Il fond en se décomposant entre 237° et 241°; chauffé très rapidement, il ne se décompose que vers 244° (248° corr.). Il contient 2 molécules d'eau qu'il perd facilement dans le vide à 100°. Il est peu soluble dans l'eau froide (moins de

0,5%), mais assez soluble dans l'eau chaude (au moins 3% à 90°). Il est insoluble dans les dissolvants organiques usuels, mais il est soluble dans le phénol, la résorcine et l'acétamide. Il se dissout dans les bases et les acides minéraux dilués. Sa solution aqueuse chauffée en présence d'acide donne les réactions des pentoses.

Picrate. D'une solution du glucoside dans de l'eau chaude additionnée d'acide picrique en solution aqueuse, le picrate cristallise par refroidissement en petites aiguilles jaunes, se décomposant lentement sans fondre, à partir de 210°

0,1973 gr., 0,1830 gr., 0,3245 gr. de subst. séchée à l'air ont perdu à 100°, dans le vide, 0,0215 gr., 0,0190 gr., 0,0370 gr.

3,661 mgr. de subst. anhydre ont donné 5,68 mgr. CO₂ et 1,63 mgr. H₂O

1,493 mgr., 1,005 mgr. de subst. anhydre ont donné 0,335 cm³ N₂ (23°, 726 mm.), 0,225 cm³ N₂ (23°, 726 mm.).

0,1169 gr. de subst. anhydre ont neutralisé 20,65 cm³ acide 0,1-n.

Calculé pour C₁₀H₁₃O₅N₅ + 2 H₂O H₂O 11,28%

Trouvé „ „ 10,21; 10,38; 11,40%

Calculé pour C₁₀H₁₃O₅N₅ C 42,40 H 4,59 N 24,73%

Trouvé „ 42,32 „ 4,98 „ 24,71; 24,66; 24,75%

0,4057 gr. de subst. anhydre dans NaOH 0,1-n. à 20 cm³

$$[\alpha]_{D,25} = \frac{-1^{\circ},225 \times 100}{1 \times 2,0285} = -60,939$$

0,2617 gr. de subst. anhydre dans NaOH 0,1-n. à 10 cm³

$$[\alpha]_{D,25} = \frac{-1^{\circ},58 \times 100}{1 \times 2,617} = -60,37$$

Comme le montre le petit tableau suivant, les propriétés générales du crotonoside le rapprochent énormément de la guanosine ou vernine, dont il possède la composition centésimale.

	Composition	$[\alpha]_D$ dans NaOH 0,1-n.	P. de f.	Picrate
Crotonoside	C ₁₀ H ₁₃ O ₅ N ₅ · 2 H ₂ O déshydraté à 100° dans le vide	- 60°,38	244° déc.	aig. jaunes déc. au-dessus 210°
Guanosine	idem ¹⁾	- 60°,52 ¹⁾	237° déc. ¹⁾ 241° déc. ²⁾	aig. jaunes p. f. 185° avec déc. ²⁾

Mais un examen attentif des produits d'hydrolyse montre qu'il ne s'agit pas du d-riboside de la guanine ou 2-amino-6-oxy-purine, mais bien du d-riboside de l'isoguanine, c'est-à-dire de la 2-oxy-6-amino-purine, base qui n'a pas été identifiée jusqu'à présent dans des produits naturels. Il est très intéressant de rappeler ici une opinion qu'*Emil Fischer* a émise il y a plus de trente ans, lors de la

¹⁾ P. A. Levene, W. A. Jacobs, B. 42, 2469 (1909).

²⁾ E. Schulze, G. Trier, Z. physiol. Ch. 70, 143 (1910—1911).

préparation synthétique de cet isomère de la guanine¹). *E. Fischer* fait remarquer que la 2-oxy-6-amino-purine peut être considérée comme un produit d'oxydation de la 6-amino-purine ou adénine, et qu'il lui semble très probable qu'elle se trouvera parmi les bases puriques naturelles; rappelons aussi qu'il a mis en garde à ce moment contre les confusions possibles — et peut-être déjà commises — de cet isomère de la guanine avec cette dernière, à laquelle elle ressemble beaucoup. En confirmant ces vues si perspicaces, nous pouvons ajouter que le danger d'une confusion est encore beaucoup plus grand pour les ribosides de ces deux purines que pour les bases elles-mêmes, et qu'il est fort possible que le crotonoside ait déjà été isolé, mais pris pour la guanosine.

Le sucre: d-ribose.

Pour étudier le sucre, nous avons fait une hydrolyse quantitative du crotonoside avec 100 parties d'acide sulfurique 0,1-n., pendant 4 heures, au bain-marie. Après refroidissement, le sulfate d'isoguanine cristallise presque quantitativement en beaux prismes. La solution filtrée est débarrassée des derniers restes de base purique par addition de sulfate d'argent et filtration après 48 heures à la glacière; la solution est débarrassée de l'argent par l'hydrogène sulfuré, et de l'acide sulfurique par le carbonate de baryum. La solution du sucre est concentrée dans le vide à un volume convenable, et polarisée; par évaporation et dessiccation à 50° sous 1 mm., on obtient le sucre comme un résidu presque incolore qui n'a pas encore cristallisé. Le pouvoir rotatoire est celui du d-ribose qu'on pouvait s'attendre à obtenir; les points de fusion de la phénylosazone et de la p-bromophényl-hydrazone confirment cette hypothèse. Si jusqu'à présent, le sucre n'a pas encore été identifié avec une certitude absolue, nous pensons néanmoins que ces données suffisent pour faire admettre comme extrêmement probable qu'il s'agit bien du d-ribose qui, associé aux dérivés puriques, joue un rôle biochimique si important.

1,520 gr. de crotonoside anhydre ont donné une solution de sucre, dont le pouvoir rotatoire, après décoloration au noir animal et concentration à 10 cm³, à 20°, dans un tube de 1 dm., a été de $\alpha_D = -1^{\circ},39$. Le résidu sec de cette solution a pesé 0,6552 gr. (théorie 0,8026 gr.).

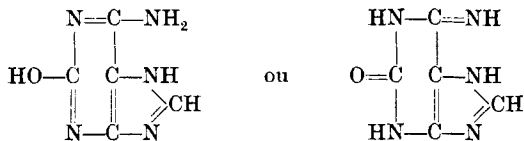
0,2 gr. de sucre, dans 4 cm³ d'eau, transformés en osazone avec 0,4 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine et 0,65 gr. d'acétate de sodium cristallisé au bain-marie, ont donné une osazone, qui recristallisée dans de l'eau, puis dans de l'alcool dilué, fond à 159—160°.

0,4 gr. de sucre, dans quelques cm³ d'alcool absolu, sont additionnés de 1 mol. de p-bromophénylhydrazine. Après 24 h. à 35°, on ajoute plusieurs volumes d'éther sec; l'hydrazone cristallise peu à peu à la glacière. Par recristallisation dans de l'alcool absolu, dans lequel l'hydrazone est peu soluble à froid, on obtient 0,22 gr. de très fines aiguilles incolores, dont le p. de f. 164° ne change plus par recristallisation.

¹) B. 30, 2245 (1897).

	$[\alpha]_D$	Phényl-osazone p. de f.	p-Bromophényl-hydrazone p. de f.
Sucre du crotonoside	- 21 ^o ,22	159—160 ^o	164 ^o
d-Ribose	- 21 ^o ,5 ¹⁾	160 ^o ²⁾ ; 166 ^o ³⁾	164 ^o ¹⁾ ; 164—165 ^o ⁴⁾ ; 170 ^o ⁵⁾

L'aglucone: isoguanine ou 2-oxy-6-amino-purine.



Pour obtenir l'aglucone, l'hydrolyse sulfurique se prête particulièrement bien, à cause de la très faible solubilité du sulfate d'isoguanine, qui cristallise avec un excellent rendement. Il suffit de chauffer quelques heures au bain-marie, avec de l'acide sulfurique à 5%, soit le glucoside, soit le produit brut tel que l'extraction méthylique le fournit, pour obtenir après refroidissement et repos de quelques heures des cristaux prismatiques très bien formés qui peuvent atteindre plusieurs mm. de longueur. On les obtient tout à fait purs par recristallisation dans l'acide sulfurique à 5% à l'ébullition (après décoloration par le noir animal lorsqu'il s'agit du sel obtenu par hydrolyse du produit brut).

La solution du sulfate dans de la soude caustique donne la base par précipitation avec de l'acide acétique dilué, dans lequel l'isoguanine est insoluble. La solubilité de la base dans l'eau, même en présence d'acide acétique dilué, est si faible, que cette opération peut même servir au dosage de la base dans ses sels.

L'isoguanine se présente sous forme d'un précipité blanc, amorphe, à peu près insoluble dans l'eau, même à l'ébullition, soluble dans les acides minéraux pas trop dilués, surtout à chaud, soluble dans la soude ou la potasse caustiques diluées, peu soluble dans l'ammoniaque aqueuse. Par refroidissement des solutions dans les acides minéraux, on obtient facilement les sels correspondants. La base ne présente pas de point de fusion, elle est carbonisée progressivement au-dessus de 250°. Elle est anhydre. Elle correspond d'ailleurs en tout point à la description que donne *E. Fischer*⁶⁾ de la 2-oxy-6-amino-purine.

¹⁾ *v. Ekenstein, Blanksma, Chem. Weekblad 10, 664 (1913).*

²⁾ *Wohl, B. 26, 735 (1893).*

³⁾ *Levene, La Forge, J. biol. Ch. 20, 429 (1915); point de fusion de l'osazone préparée à partir du l-arabinose.*

⁴⁾ *Fischer, Piloty, B. 24, 4214 (1891); p. de f. du dérivé du l-ribose.*

⁵⁾ *Levene, Jacobs, B. 42, 2706 (1909).*

⁶⁾ *B. 30, 2245 (1897).*

3,965 mgr. subst. ont donné 5,72 mgr. CO₂ et 1,32 mgr. H₂O
 2,880 mgr. subst. ont donné 1,150 cm³ N₂ (19°, 761 mm.)
 4,630 mgr. subst. ont neutralisé 15,35 cm³ acide 0,01-n.

Calculé pour C₅H₅ON₅ C 39,73 H 3,31 N 46,35%
 Trouvé „ 39,35 „ 3,73 „ 45,81; 46,41%

Sulfate. Préparé par l'hydrolyse sulfurique du glucoside ou par dissolution de l'isoguanine dans l'acide sulfurique à 5% chaud. Cristaux prismatiques ou quelques fois tabulaires, se décomposant sans fondre à partir de 230—250°, très peu solubles dans l'eau froide, qui les hydrolyse très lentement. Les cristaux séchés à l'air ne perdent pas de poids, même à 130° dans le vide.

0,4616 gr. ont donné 0,332 gr. de base et 0,2575 gr. BaSO₄
 0,2223 gr. ont donné 0,1241 gr. de BaSO₄

Calculé pour (C₅H₅ON₅)₂SO₄H₂ · H₂O base 72,24 SO₄H₂ 23,45%
 Trouvé „ 72,02 „ 23,40; 23,46%

De la solution de l'isoguanine dans les acides chlorhydrique et bromhydrique dilués bouillants il se dépose par refroidissement de belles aiguilles groupées en houpe, et représentant le mono-*chlorhydrate* et le mono-*bromhydrate*. Ces deux sels sont anhydres, et leur composition a été contrôlée par précipitation de la base, comme pour le sulfate, ainsi que par le dosage de l'ion halogène. Les deux sels sont décomposés par l'eau chaude; ils n'ont pas de point de fusion, mais se décomposent sans fondre, le chlorhydrate au-dessus de 250°, le bromhydrate au-dessus de 214°.

Nitrate. La base ne se dissout que difficilement dans l'acide nitrique à 25%, à l'ébullition. Par refroidissement, on obtient des cristaux qui se décomposent sans fondre au-dessus de 250°.

Picrate. Obtenu par précipitation d'une solution de la base dans l'acide chlorhydrique dilué, par l'acide picrique aqueux, le picrate se présente sous forme de flocons jaunes à structure cristalline à peine visible au microscope, se décomposant sans fondre à très haute température (brunissement à partir de 260°).

L'acide *métaphosphorique* précipite la base, même en présence d'un excès d'acide chlorhydrique dilué.

Malgré les ressemblances considérables de notre base et de ses sels avec la guanine et ses sels, on voit cependant nettement qu'il doit s'agir ici d'un autre corps, comme le montre le petit tableau suivant, dans lequel nous résumons les différences d'avec les sels de la guanine.

	Sulfate	Bromhydrate	Picrate
Isoguanine	C ₅ H ₅ ON ₅ · SO ₄ H ₂ · H ₂ O pas déshydraté à 130°, vide	C ₅ H ₅ ON ₅ · BrH déc. sans fondre au-dessus 214°	Flocons d'apparence amorphe; déc. au-dessus 260° sans fondre
Guanine	C ₅ H ₅ ON ₅ · SO ₄ H ₂ · 2 H ₂ O déshydraté à 100°, vide ¹⁾	C ₅ H ₅ ON ₅ · BrH · 2 ¹ / ₃ H ₂ O (d'eau) ²⁾ C ₅ H ₅ ON ₅ · BrH (d'alcool) p. de f. 218° ³⁾	Aiguilles soyeuses déc. au-dessus 190° ⁴⁾

¹⁾ E. Fischer, loc. cit.

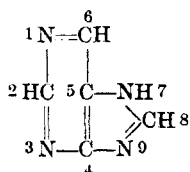
²⁾ Kerner, A. 103, 268 (1857).

³⁾ C. Neuberg, B. 35, 1470, note (1902).

⁴⁾ C. Wulff, Z. physiol. Ch. 17, 468 (1892).

Ce qui exclut absolument l'identité de notre base avec la guanine, c'est son comportement vis-à-vis du chlore naissant et de l'acide nitreux. Traitée par l'acide chlorhydrique et du chlorate, la guanine donne naissance, avec un bon rendement, à la guanidine¹⁾, tandis que notre base, détruite dans les mêmes conditions, ne donne pas de guanidine. La guanine est transformée facilement en xanthine (2,6-dioxy-purine) par action de l'acide nitreux sur sa solution chlorhydrique²⁾; nous n'avons pas pu réaliser une transformation analogue avec l'isoguanine.

Avant d'exposer les arguments qui nous font admettre pour notre isoguanine la formule d'une 2-oxy-6-amino-purine, rappelons le schéma habituel de numérotage de la purine :



Pour des raisons données plus loin, une substitution en 7 est exclue; il reste donc 6 possibilités pour la constitution d'une oxy-amino-purine:

2-oxy-6-amino ³⁾	2-amino-6-oxy (= guanine)
6-oxy-8-amino (inconnue)	6-amino-8-oxy ⁴⁾
2-oxy-8-amino (inconnue)	2-amino-8-oxy (inconnue)

Ce qui permet le mieux de distinguer la guanine de la 2-oxy-6-amino-purine synthétisée par *E. Fischer*, ce sont, d'après cet auteur, les sulfates. Celui de la guanine cristallise avec deux molécules d'eau et se déshydrate à 100° dans le vide, celui de l'autre base cristallise avec une molécule d'eau qu'on ne peut chasser, même à 130° dans le vide. Notre isoguanine présente précisément cette particularité; son comportement vis-à-vis du chlore naissant et de l'acide nitreux correspond également à ce que *E. Fischer* dit de la 2-oxy-6-amino-purine. La comparaison des sulfates permet non seulement de rapprocher notre isoguanine de la 2-oxy-6-amino-purine, mais elle permet d'autre part d'éliminer le troisième isomère connu, la 6-amino-8-oxy-purine, dont le sulfate cristallisé est anhydre. Mais ces arguments ne sauraient suffir à établir la constitution de notre base, puisque il y a encore trois autres oxy-amino-purines qu'on ne connaît pas encore. Ce qui permet d'éliminer ces trois isomères, c'est que notre base copule avec les diazoïques en milieu alcalin. Par réduction d'un colorant azoïque formé ainsi, on obtient une oxy-diamino-purine; cette dernière ne copule plus, mais

¹⁾ *E. Fischer*, loc. cit.

²⁾ *E. Fischer*, A. 215, 309 (1882).

³⁾ *E. Fischer*, loc. cit.

⁴⁾ *E. Fischer*, B. 30, 2215 (1897).

se laisse maintenant diazoter à son tour, en donnant un diazoïque copulant avec les phénols.

Le fait que de nombreux dérivés puriques copulent avec les diazoïques est bien connu; comme l'a montré notamment *H. Fischer*¹⁾, cette réaction se fait dans le noyau imidazolique, en 8; elle fait défaut dès que cette position, ou la position voisine 7, est substituée. Il ne reste donc pour notre base qu'une formule dans laquelle les deux positions 7 et 8 sont libres. Cette limitation conduit immédiatement à la formule de la 2-oxy-6-amino-purine, comme le montre l'inspection du tableau des isomères.

La copulation se faisant en 8, la réduction de l'azoïque doit conduire à la 2-oxy-6,8-diamino-purine; grâce à la fonction amino introduite en 8, cette nouvelle base ne copule plus, mais se laisse diazoter et donne un diazoïque copulant à son tour, comme *H. Fischer* l'a montré pour les 8-amino-purines substituées qu'il a obtenues par copulation et réduction des colorants azoïques de différents dérivés puriques.

En introduisant dans la solution de l'isoguanine dans de la soude caustique de 1,5% le diazoïque de la 2,4-dichloro-aniline, on obtient immédiatement un colorant rouge pourpre, très peu soluble dans l'eau. Le colorant filtré et lavé à l'eau, est suspendu dans de la soude caustique diluée. Cette suspension est réduite au bain-marie par addition d'hydrosulfite jusqu'à décoloration. La liqueur est filtrée et précipitée par l'acide acétique dilué. Le précipité floconneux abondant qui se forme, la 2-oxy-6,8-diamino-purine, est repris dans de l'acide sulfurique à 5% à l'ébullition. La solution sulfurique légèrement colorée est traitée par du noir animal, de la solution décolorée se déposent au repos des cristaux extraordinairement fins du sulfate de la nouvelle base. La 2-oxy-6,8-diamino-purine, que nous décrirons dans une prochaine note, ne copule pas avec les diazoïques, mais se laisse diazoter; son sel diazonium donne instantanément un colorant violet avec du sel R.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université,
Genève.

¹⁾ Z. physiol. Ch. **60**, 69 (1909).

Polyterpene und Polyterpenoide LXVI¹⁾.
Beiträge zur genauen Bestimmung der Bruttoformeln einiger
Triterpene und Triterpenoide von saurem Charakter

von L. Ruzicka und M. Furter.

(17. II. 32.)

Aus verschiedenen Gründen sahen wir uns veranlasst, die in der Literatur angegebenen Bruttoformeln von Triterpenen und Triterpenoiden²⁾ einer möglichst genauen Nachprüfung zu unterziehen³⁾. Unter denselben nehmen die Säuren eine wichtige Stelle ein, nicht nur weil sie weitaus an Zahl überwiegen, sondern auch infolge der Zugehörigkeit verschiedener Sapogenine zu dieser Körperklasse. Es handelt sich dabei zum grossen Teil um Verbindungen, für die Formeln mit 30 bzw. 29 oder 31 Kohlenstoffatomen⁴⁾ vorgeschlagen wurden. Vergleicht man die für die in Betracht kommenden Formeln berechneten Werte für C und H, so sieht man bald ein, dass es ausserordentlich schwierig ist, zuverlässige Entscheidungen allein durch Analysen zu treffen. Die Unterschiede zwischen den diskutierten Formeln fallen meistens innerhalb der Fehlergrenzen der Elementaranalyse. Orientierende Versuche haben uns gezeigt, dass bei sorgfältigem Arbeiten die Titration einen zuverlässigeren Entscheid erlaubt, da es sich bei der Entscheidung zwischen Homologen um Unterschiede im Molekulargewicht von 14 handelt, während die erreichbare Fehlergrenze etwa 3—4 beträgt⁵⁾. Es finden sich auch in der Literatur wohl vereinzelte Werte, die für die Entscheidung zwischen den diskutierten Formeln genügend wären, es wurde aber nie in systematischer Weise die Genauigkeit der ausgeführten Titrationsen geprüft.

Wir haben zur Kontrolle sowohl der Titrationsen wie auch der Elementaranalysen stets solche mit reinster Dextropimarsäure ausgeführte Bestimmungen eingeschaltet und verweisen wegen der weiteren Einzelheiten auf die Beschreibung unserer Arbeitsweise im Experi-

¹⁾ LXV. Mittlg. vgl. Helv. 15, 431 (1932).

²⁾ Als „Triterpenoide“ sollen Verbindungen verstanden werden, deren Kohlenstoffzahl nicht beträchtlich von 30 abweicht und deren Kohlenstoffgerüst dem der Triterpene ähnlich ist. Als Beispiele seien angeführt diejenigen Verbindungen, die beim Dehydrieren Sapotalin liefern (vgl. die Tabelle Helv. 15, 432 (1932) und ferner die Sterine.

³⁾ Vgl. dazu auch Helv. 15, 431 (1932).

⁴⁾ Vgl. die in Anm. 2 angegebene Literaturstelle.

⁵⁾ Die Genauigkeit der Methodik ist in Wirklichkeit etwa doppelt so gross; schwieriger scheint dagegen in manchen Fällen die Gewinnung genügend reiner Präparate zu sein.

mentellen Teil, und zwar besonders auf die bei der Siaresinolsäure gemachten Angaben. Als rein möchten wir auf Grund unserer Untersuchungen eine der im Titel genannten Verbindungen dann bezeichnen, wenn die Analysen innerhalb der üblichen Grenzen und die Titrationsen auf etwa 3 Einheiten mit der Theorie übereinstimmen. Es folgen hier Bemerkungen zu den einzelnen untersuchten Verbindungen.

Allgemein sei betont, dass im Gegensatz zu den kürzlichen Untersuchungen von A. Winterstein und Mitarbeitern (l. c.), die den Anschein erwecken, als würden die in Betracht kommenden Verbindungen durchweg 31 C-Atome aufweisen, in Wirklichkeit 30 C-Atome die Regel darstellen.

Siaresinolsäure und Sumaresinolsäure. Zinke und Lieb¹⁾ geben für beide Harzsäuren die Formel $C_{30}H_{48}O_4$ an, während A. Winterstein und R. Egli²⁾ die Formel $C_{31}H_{50}O_4$ vorziehen. Es sind hier die von diesen Autoren, sowie die von uns gefundenen Werte zusammengestellt.

Siaresinolsäure:

Zinke und Lieb ¹⁾	C 76,14—76,41 (5) ⁴⁾	H 10,02—10,41 (5)	Mol.-Gew. ⁵⁾
Winterstein und Egli	„ 76,31—76,67 (6)	„ 10,05—10,33 (5)	„ „
Ruzicka und Furter	„ 76,41—76,56 (4)	„ 10,10—10,18 (4)	„ „ 470,8—472,3 (3)

Sumaresinolsäure:

Lieb und Zinke ²⁾	C 76,14—76,21 (4)	H 10,04—10,24 (3)	
Winterstein und Egli	„ 76,66—76,88 (3)	„ 10,11—10,38 (3)	Mol.-Gew. 484, 488
Ruzicka und Furter	„ 76,18—76,28 (3)	„ 10,28—10,33 (3)	„ „ 470,1—473,3 (4)
$C_{30}H_{48}O_4$	Ber. „ 76,20	„ 10,24	„ „ 472,4
$C_{31}H_{50}O_4$	„ „ 76,48	„ 10,36	„ „ 486,4
$C_{30}H_{46}O_4$	„ „ 76,53	„ 9,86	„ „ 470,4

Für beide Säuren kommen nur die Formeln mit 30 C-Atomen in Betracht, und zwar für die Sumaresinolsäure $C_{30}H_{48}O_4$, während für die Siaresinolsäure die wasserstoffärmere $C_{30}H_{46}O_4$ wahrscheinlicher ist. Unerklärlich sind uns die hohen Werte von Winterstein und Egli für die Sumaresinolsäure, die zum Teil sogar über die Theorie für C_{31} hinausgehen.

α -Elemolsäure und δ -Elemisäure. H. Lieb und M. Mladenovic⁶⁾ haben festgestellt, dass die Analysenresultate einiger Derivate der α -Elemolsäure der Formel $C_{30}H_{48}O_3$ für die Säure entsprechen, im Gegensatz zu der früher von H. Lieb und D. Schwarzl aufgestellten

¹⁾ M. 39, 95 (1918).

²⁾ M. 39, 219 (1918).

³⁾ Z. physiol. Ch. 202, 207 (1931).

⁴⁾ Die in den Klammern angeführten Zahlen geben die Anzahl der Bestimmungen an, von denen wir hier nur den höchsten und tiefsten Wert anführen.

⁵⁾ Unter Mol.-Gew. sind hier die aus den Titrationsen sich ergebenden Werte angeführt.

⁶⁾ M. 58, 59 (1931), vgl. auch M. Mladenovic, M. 59, 7 (1932)

Formel $C_{27}H_{42}O_3$ ¹⁾. Für die α -Elemolsäure selbst wird dagegen kein analytisches Material gegeben. Auch in diesem Falle ist eine letzte Entscheidung zwischen der Formel mit 30 und 29 oder 31 C-Atomen in einwandfreier Weise nur mit Hilfe der Titration möglich²⁾. Durch sehr oft wiederholte fraktionierte Krystallisation des rohen Harzsäuregemisches aus dem Manila-elemi konnte gemeinsam mit *R. L. Wakeman*³⁾ neben der α -Elemolsäure noch eine zweite von uns als δ -Elemolsäure bezeichnete mit ungefähr gleichem Schmelzpunkt isoliert werden, die auf Grund der Analyse und Titration der Formel $C_{30}H_{46}O_3$ entspricht, während bei der reinen α -Elemolsäure die von *Lieb* und *Mladenovic* vorgeschlagene Formel bestätigt werden konnte.

α -Elemolsäure ⁴⁾	C	78,51—78,74 (4)	H	10,50—10,66	Mol.-Gew.	457,7—460,4 (5)
δ -Elemolsäure	„	79,11—79,18 (3)	„	10,19—10,23	„	452,7, 454,1
$C_{27}H_{42}O_3$	Ber.	78,21	„	10,22	„	414,3
$C_{30}H_{46}O_3$	„	78,88	„	10,60	„	456,4
$C_{30}H_{46}O_3$	„	79,23	„	10,21	„	454,4
$C_{30}H_{50}O_3$	„	78,53	„	11,00	„	458,4

Hederagenin. Aus folgender Zusammenstellung ist ersichtlich, dass unsere Befunde bei diesem Körper mit den Angaben der Literatur gut übereinstimmen⁵⁾, so dass die für denselben von *A. W. van der Haar*⁶⁾ aufgestellte Formel $C_{31}H_{50}O_4$ eine weitere Bestätigung erfährt. Da somit das Hederagenin die einzige Verbindung unter den bisher genauer untersuchten mit 31 C-Atomen wäre, so möchten wir die endgültige Entscheidung einer noch eingehenderen Prüfung vorbehalten.

<i>A. W. v. d. Haar</i> (aus Efeu-saponin)	C	76,57, 76,37	H	10,39, 10,25	Mol.-Gew.	485,4
<i>W. A. Jacobs</i> ⁷⁾ (aus <i>Sapindus saponaria</i>)	„	76,50, 76,20	„	10,14, 10,18	„	481,7
<i>Winterstein</i> ⁸⁾ und <i>Meyer</i> (aus <i>Sapind.</i>)	„	76,32—76,49 (3)	„	10,35—10,54 (3)	„	492,3, 495,9
<i>Ruzicka</i> und <i>Furter</i> (aus <i>Sapindus</i>)	„	76,43—76,44 (3)	„	10,30—10,46 (3)	„	479,8—485,5 (7)
$C_{31}H_{50}O_4$	Ber.	76,48	„	10,36	„	486,4

¹⁾ M. 45, 51 (1924), vgl. auch Helv. 14, 811 (1931).

²⁾ Ein von *Lieb* und *Mladenovic*, M. 58, 67, beschriebenes Bromderivat der α -Elemolsäure ist auch für die Entscheidung zugunsten der Formel $C_{30}H_{46}O_3$ brauchbar, da die Analysenwerte dabei genügend von denen der nächsten Homologen abweichen. Vgl. aber über Bromderivate weiter unten.

³⁾ Vgl. darüber eine spätere Mitteilung. Die von *Mladenovic* und *Lieb*, M. 58, 69 (1931), aufgefundene γ -Elemolsäure konnten wir dagegen nicht isolieren, ebenso wenig ist es gelungen, die Verbindung zu fassen, die bei der nicht weitgehend gereinigten α -Elemolsäure die Analysenwerte auf etwa C_{27} herunterdrückt.

⁴⁾ Die alten Analysenwerte, die auf die Formel C_{27} stimmten, seien hier übergangen; eine Titration wurde früher nicht angegeben.

⁵⁾ Bis auf die etwas zu weit abweichenden Werte der Titration von *Winterstein* und *Meyer*.

⁶⁾ Arch. Pharm. 250, 430 (1912), sowie *van der Haar* und *Tamburello*, B. 54, 3151 (1921).

⁷⁾ J. biol. Chem. 63, 624 (1925) und 64, 380 (1925).

⁸⁾ Z. physiol. Ch. 199, 41 (1931).

Oleanolsäure. Die bisher bekannt gewordenen 6 Vorkommen dieser Verbindung sind kürzlich von *A. Winterstein* und *G. Stein*¹⁾ zusammengestellt. Die verschiedenen Präparate sind von den betreffenden Autoren wohl durch Vergleich der Schmelzpunkte, Mischschmelzpunkte und Drehung verglichen und als identisch befunden worden, dagegen weichen die analytischen Daten relativ beträchtlich von einander ab, was zur Bevorzugung verschiedener Formeln führte. Es sind hier die von den betreffenden Forschern angenommenen Formeln besonders angegeben, ebenso auch die Herkunft des Präparates.

1) Aus Oliven:

Tutin und *Power*²⁾

(C₃₁H₅₀O₃) C 79,1, 79,1 H 10,7, 10,6 Mol.-Gew. —

2) Aus Gewürznelken:

*Fr. Dodge*³⁾

(C₃₀H₄₈O₃) . . . C — — H — — Mol.-Gew. 448,5, 455,2

*van der Haar*⁴⁾

(C₃₁H₅₀O₃) . . . „ 79,5 „ 10,63 „ „ —

3) Aus Zuckerrübensaponin:

*van der Haar*⁴⁾

(C₃₁H₅₀O₃) . . . C 79,36, 79,10 H 11,04, 11,14 Mol.-Gew. 458,6

*Rehorst*⁵⁾ (C₃₁H₄₈O₃) „ 79,25—79,46 (3) „ 10,09—10,59 (3) „ „ 464,0⁶⁾

Ruzicka und *Furter* „ 78,83, 78,95 „ 10,63, 10,58 „ „ 457,4, 457,9

4) Aus *Viscum album*:

Winterstein und *Häm-*

*merle*⁷⁾ (C₃₁H₅₀O₃) C 79,41—79,10 (6) H 10,40—10,83 (6) Mol.-Gew. 464, 469

Ruzicka und *Furter* „ 78,74—78,95 (3) „ 10,52—10,69 (3) „ „ 457,7—458,2 (3)

5) Aus Guajacsaponin:

Wedekind und *Schicke*⁸⁾

(C₃₀H₄₈O₃) . . . C 78,74, 78,77 H 10,45, 10,45 Mol.-Gew. 424 (!)

Winterstein und *Stein*⁹⁾

(C₃₁H₅₀O₃) . . . „ 79,04 79,16 „ 10,69, 10,79 „ „ —

6) Aus *Calendula*-saponin:

Winterstein und *Stein*¹⁰⁾

(C₃₁H₅₀O₃) . . . C 79,10, 79,31 H 10,49, 10,42 Mol.-Gew. —

C₃₀H₄₈O₃ Ber. „ 78,88 „ 10,60 „ „ 456,4

C₃₁H₄₈O₃ „ „ 79,42 „ 10,33 „ „ 468,4

C₃₁H₅₀O₃ „ „ 79,08 „ 10,71 „ „ 470,4

C₃₀H₅₀O₃ „ „ 78,53 „ 11,00 „ „ 458,4

C₃₀H₄₆O₃ „ „ 79,23 „ 10,21 „ „ 454,4

¹⁾ Z. physiol. Ch. **199**, 67 (1931). Verschiedene Einzelheiten sind daselbst ungenau. Vgl. daher die Angaben in der folgenden Zusammenstellung.

²⁾ Soc. **1908**, 896.

³⁾ Am. Soc. **40**, 1917 (1918).

⁴⁾ R. **46**, 794 (1927).

⁵⁾ B. **62**, 519 (1929).

⁶⁾ Es ist dies der Wert von der Titration in Pyridinlösung.

⁷⁾ Z. physiol. Ch. **199**, 60 (1931). ⁹⁾ Z. physiol. Ch. **199**, 69 (1931).

⁸⁾ Z. physiol. Ch. **195**, 137 (1931). ¹⁰⁾ Z. physiol. Ch. **199**, 72 (1931).

Aus dieser Zusammenstellung folgt, dass nur die unter 3 und 4 genannten Präparate eine vollständige analytische Bearbeitung fanden. Die bei den Präparaten 1, 2, 5 und 6 angeführten Formeln sind ungenügend begründet. Es folgt daraus ferner, dass der endgültigen Entscheidung über die Identität aller Präparate 1—6 noch eine etwas genauere analytische Bearbeitung vorauszugehen hat.

Es wäre natürlich möglich, die Arbeit zur Entscheidung zwischen Formeln von sehr ähnlicher Zusammensetzung durch die Herstellung geeigneter Derivate mit weiter auseinanderliegenden Analysenwerten zu erleichtern. Als solche kommen in erster Linie Bromderivate in Betracht, bei deren Verwertung jedoch grosse Vorsicht geboten ist. So waren z. B. die von *Winterstein*¹⁾ und Mitarbeitern hergestellten Bromlactone nicht geeignet zur Auffindung der richtigen Formeln. Eine Kontrolle der Einheitlichkeit solcher Verbindungen wird eben in den meisten Fällen sehr schwer sein.

Experimenteller Teil.

Siaresinolsäure.

Das von *R. Egli* hergestellte Präparat war durch 4-maliges Umkrystallisieren der Essigsäure-Additionsverbindung der Siaresinolsäure aus Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt war dabei mehrmals konstant bei 292° (korr.).

Trocknung. Die lufttrockene Substanz wurde eine Nacht über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator aufbewahrt und gewogen. Sie wurde dann bei 12 mm Druck über Pentoxyd und Kaliumhydroxyd auf 115° erhitzt und nach je 10 Stunden wieder gewogen. Der dabei beobachtete Gewichtsverlust betrug nach 30 Stunden nur 0,035%, wonach die Substanz gewichtskonstant war. Die Substanz war feinkristallinisch und wurde vor dem Trocknen nicht pulverisiert. Eine Probe dieses Präparats wurde unter den gleichen Bedingungen 10 Stunden auf 140° erhitzt. Es trat dabei deutliche Verfärbung ein, ohne wesentliche Gewichtsabnahme.

Analyse. Die in der gewöhnlichen *Pregl'schen* Apparatur ausgeführte Verbrennung wurde so geleitet, dass in den gleichen Zeiteinheiten gleiche, kleine Mengen der Substanz verbrannten, so dass in jedem Moment ein Überschuss an Sauerstoff gewährleistet war. Zur Prüfung der Apparatur wurde nach je 2—3 Verbrennungen eine Testanalyse mit reiner Dextro-primärsäure eingeschaltet. Irgendwelche Leerwerte wurden dabei nie beobachtet.

Dextro-pimarsäure.

3,731 mg Subst.	gaben 10,845 mg CO ₂ und 3,38 mg H ₂ O	
C ₂₀ H ₃₀ O ₂	Ber. C 79,39	H 10,00%
	Gef. „ 79,28	„ 10,14%
		Mol.-Gew. 302,2

¹⁾ Vgl. Z. physiol. Ch. 199, 43, 63, 202, 212, 216 (1931).

Siaresinolsäure.

3,367 mg Subst. gaben 9,44 mg CO₂ und 3,04 mg H₂O
 Gef. C 76,46 H 10,10%

Dextro-pimarsäure.

3,519 mg Subst. gaben 10,23 mg CO₂ und 3,10 mg H₂O
 Gef. C 79,29 H 9,86%

Siaresinolsäure.

3,198 mg Subst. gaben 8,96 mg CO₂ und 2,89 mg H₂O
 3,592 mg Subst. gaben 10,08 mg CO₂ und 3,24 mg H₂O
 3,484 mg Subst. gaben 9,78 mg CO₂ und 3,17 mg H₂O
 Gef. C 76,41; 76,53; 76,56 H 10,11; 10,10; 10,18%

C ₃₀ H ₄₆ O ₄	Ber. „ 76,53	„ 9,86%	Mol.-Gew. 470,4
C ₃₀ H ₄₈ O ₄	„ „ 76,20	„ 10,24%	„ „ 472,4
C ₃₁ H ₅₀ O ₄	„ „ 76,48	„ 10,36%	„ „ 486,4

Titration. Es wurde versucht, die Siaresinolsäure mit 0,01-n. Natronlauge zu titrieren. Durch das Verhältnis der Lösungsmittelmenge zu der Menge hinzukommender Lauge (etwa 3 : 4) wurde die Löslichkeit des entstehenden Natriumsalzes so weit herabgesetzt, dass schon in der Siedehitze Niederschlagbildung auftrat. Übereinstimmende Resultate waren so nicht zu erzielen. Erst nachdem die Titration in einer grösseren Menge Alkohol mit 0,02-n. Kalilauge ausgeführt wurde, war der Umschlagspunkt relativ scharf und die Werte lagen innerhalb enger Grenzen. Das End-Verhältnis Wasser zu Alkohol war in diesem Falle etwa 10 : 4. Die Titration wird so ausgeführt, dass, um grossen Laugeverbrauch zu veranlassen, mindestens 20 mg Substanz in einem *Erlenmeyer*-Kölbchen von 50 cm³ in 10 cm³ neutralem 96-proz. Alkohol durch Kochen gelöst werden. Es wurde heiss mit Phenolphthalein als Indikator titriert und vor dem Umschlagspunkt zur Fernhaltung von Kohlensäure 2- bis 3mal aufgekocht. Wenn sich eine Substanz in dieser Menge Alkohol nicht löste, so wurde sie während der Titration durch mehrmaliges Aufkochen und Ersetzen des verdampften Alkohols nach und nach in Lösung gebracht. Vor der Beendigung der Titration muss klare Lösung vorliegen. Als Testsubstanz wurde Dextro-pimarsäure verwendet und zwar so, dass nach jeder Titration der Siaresinolsäure eine solche der Dextro-pimarsäure eingeschaltet wurde. Der aus dem Mittel aller Titrations der Dextro-pimarsäure berechnete Laugefaktor wurde dann benützt, um die Äquivalentgewichte, die sich aus den einzelnen Titrations der beiden Säuren ergeben, zu berechnen. Die Bürette war in 0,01 cm³ eingeteilt, so dass man die 0,001 schätzen konnte. Ein Tropfen der Alkalilösung entspricht bei einer Einwage von etwa 40 mg einer Substanz vom Molekular-Gewicht 470 etwa 1. Die Bestimmungen können nur von einem sehr farbenempfindlichen Experimentator ausgeführt werden.

Dextro-pimarsäure	1) 19,50 mg Subst. verbrauchten 3,234 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Siare sinolsäure	1) 39,44 mg Subst. verbrauchten 4,189 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	2) 22,73 mg Subst. verbrauchten 3,773 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Siare sinolsäure	2) 39,345 mg Subst. verbrauchten 4,173 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	3) 24,49 mg Subst. verbrauchten 4,055 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Siare sinolsäure	3) 38,88 mg Subst. verbrauchten 4,116 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	4) 23,90 mg Subst. verbrauchten 3,938 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew. 1) 301,5, 2) 301,3, 3) 302,0, 4) 303,5
Siare sinolsäure	„ „ „ 1) 470,8, 2) 471,5, 3) 472,3

Sumaresinolsäure.

Die bei 298° (korr.) schmelzende Säure war von *H. Höpli* hergestellt.

Trocknung. Die Verhältnisse waren ganz analog wie bei der Siare sinolsäure. Die exsikkatortrockene Substanz verlor im Vakuum bei 115° nur ganz geringe Spuren an Gewicht.

Analyse.

Dextro-pimarsäure.

3,733 mg Subst. gaben 10,87 mg CO ₂ und 3,39 mg H ₂ O
C ₂₆ H ₃₀ O ₂ Ber. C 79,39 H 10,00% Mol.-Gew. 302,2
Gef. „ 79,41 „ 10,16%

Sumaresinolsäure.

3,332 mg Subst. gaben 9,32 mg CO ₂ und 3,06 mg H ₂ O
3,530 mg Subst. gaben 9,86 mg CO ₂ und 3,26 mg H ₂ O
3,393 mg Subst. gaben 9,49 mg CO ₂ und 3,12 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₄₈ O ₄ Ber. C 76,21 H 10,24% Mol.-Gew. 472,4
C ₃₁ H ₅₀ O ₄ „ „ 76,48 „ 10,36% „ „ 486,4
Gef. „ 76,28; 76,18; 76,28 „ 10,28; 10,33; 10,29%

Titrationen. Als Folge der relativ besseren Löslichkeit der Sumaresinolsäure und ihrer Alkalisalze bereitet deren Titration keine Schwierigkeiten.

Dextro-pimarsäure	1) 22,73 mg Subst. verbrauchten 3,773 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Sumaresinolsäure	1) 35,51 mg Subst. verbrauchten 3,777 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	2) 24,00 mg Subst. verbrauchten 3,982 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Sumaresinolsäure	2) 31,44 mg Subst. verbrauchten 3,334 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew. 1) 301,3, 2) 301,4
Sumaresinolsäure	„ „ „ 1) 470,1, 2) 471,5

Ein 3 Stunden bei 200° (12 mm) getrocknetes Präparat der Sumaresinolsäure, das dabei ganz schwach verfärbt wurde, ohne allerdings merklich an Gewicht zu verlieren, gab bei der Analyse und Titration folgende Resultate:

Analyse.

3,899 mg Subst. gaben 10,87 mg CO ₂ und 3,55 mg H ₂ O
Gef. C 76,04 H 10,19%

Titrationen.

Dextro-pimarsäure	1) 25,938 mg Subst. verbrauchten 8,554 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
Sumaresinolsäure	1) 44,260 mg Subst. verbrauchten 9,357 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
Dextro-pimarsäure	2) 27,278 mg Subst. verbrauchten 9,114 cm ³ 0,01-n. Natronlauge

Sumaresinolsäure	2) 45,953 mg Subst. verbrauchten 9,754 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
Dextro-pimarsäure	3) 26,744 mg Subst. verbrauchten 8,847 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew. 1) 303,2, 2) 299,3, 3) 301,3
Sumaresinolsäure	„ „ „ 1) 473,0, 2) 473,3

α-Elemolsäure.

Über die von *R. L. Wakeman* durchgeführte Reinigung der rohen *α-Elemolsäure* wird demnächst berichtet. Der Schmelzpunkt lag bei 217—219° (n. k.).

Trocknung. Die im Vakuumexsikkator vorgetrocknete Substanz verliert beim Trocknen bei 115° (12 mm) nur noch 0,3% an Gewicht. Die Substanz ist schon nach 10 Stunden praktisch gewichtskonstant.

Analysen.

	3,329 mg Subst. gaben	9,61 mg CO ₂ und	3,17 mg H ₂ O
	3,570 mg Subst. gaben	10,29 mg CO ₂ und	3,35 mg H ₂ O
	3,651 mg Subst. gaben	10,54 mg CO ₂ und	3,48 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Ber. C 78,88	H 10,80%	Mol.-Gew. 456,4
C ₂₇ H ₄₂ O ₃	„ „ 78,21	„ 10,22%	„ „ 414,3
	Gef. „ 78,73; 78,51; 78,74	„ 10,65; 10,50; 10,66%	

Titrationen.

Dextro-pimarsäure	1) 22,28 mg Subst. verbrauchten 7,387 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
<i>α-Elemolsäure</i>	1) 31,71 mg Subst. verbrauchten 3,446 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
<i>α-Elemolsäure</i>	2) 38,57 mg Subst. verbrauchten 8,378 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
Dextro-pimarsäure	2) 23,85 mg Subst. verbrauchten 7,876 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
<i>α-Elemolsäure</i>	3) 41,08 mg Subst. verbrauchten 4,509 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	3) 26,68 mg Subst. verbrauchten 4,402 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	4) 26,439 mg Subst. verbrauchten 8,725 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
<i>α-Elemolsäure</i>	4) 33,79 mg Subst. verbrauchten 3,692 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	5) 26,310 mg Subst. verbrauchten 8,724 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
<i>α-Elemolsäure</i>	5) 34,85 mg Subst. verbrauchten 3,793 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	6) 26,35 mg Subst. verbrauchten 4,342 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew. 1) 301,7, 2) 302,8, 3) 303,0, 4) 303,0, 5) 301,6 6) 303,4
<i>α-Elemolsäure</i>	„ „ „ 1) 460,3, 2) 460,4, 3) 460,5 4) 457,7 5) 459,3

δ-Elemisäure.

Die von *R. L. Wakeman* aus Manila-elemi isolierte neue Säure schmolz bei 216—218° (n. k.) und gab mit der *α-Säure* gemischt einen Mischschmelzpunkt von etwa 200°. Zur Analyse wurde die Substanz wie die *α-Säure* getrocknet, wobei sie sich genau gleich verhielt.

Analysen.

Dextro-pimarsäure.

3,078 mg Subst. gaben	8,95 mg CO ₂ und	2,76 mg H ₂ O
	Gef. C 79,30	H 10,03%

δ -Elemisäure.

3,394 mg Subst.	gaben 9,845 mg CO ₂ und 3,10 mg H ₂ O	
3,229 mg Subst.	gaben 9,375 mg CO ₂ und 2,94 mg H ₂ O	
3,040 mg Subst.	gaben 8,82 mg CO ₂ und 2,78 mg H ₂ O	
C ₃₀ H ₄₆ O ₃	Ber. C 79,23	H 10,21% Mol.-Gew. 454,4
C ₃₀ H ₄₈ O ₃	„ „ 78,88	„ 10,60% „ „ 456,4
Gef. „	79,11; 79,18 79,13	„ 10,22; 10,19; 10,23%

Titrationen.

Dextro-pimarsäure	1) 23,62 mg Subst. verbrauchten 3,891 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
δ -Elemisäure	1) 40,12 mg Subst. verbrauchten 4,431 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
δ -Elemisäure	2) 39,32 mg Subst. verbrauchten 4,330 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	2) 25,83 mg Subst. verbrauchten 4,291 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew. 1) 303,5, 2) 301,0
δ -Elemisäure	„ „ „ 1) 452,7, 2) 454,1

Hederagenin.

Das aus dem Sapindus-saponin von *L. Ehmann* hergestellte Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Dioxan bei 212—314° (nicht korr.). Die im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz verlor bei 10-stündigem Erhitzen auf 115° (12 mm) nur 0,05% ihres Gewichts, ohne dabei irgendeine äussere Änderung zu zeigen.

Analysen.

Dextro-pimarsäure.

3,078 mg Subst.	gaben 8,95 mg CO ₂ und 2,76 mg H ₂ O	
Gef. C	79,30	H 10,03%

Hederagenin.

3,113 mg Subst.	gaben 8,725 mg CO ₂ und 2,91 mg H ₂ O	
3,293 mg Subst.	gaben 9,23 mg CO ₂ und 3,03 mg H ₂ O	
3,420 mg Subst.	gaben 9,585 mg CO ₂ und 3,16 mg H ₂ O	
C ₃₁ H ₅₀ O ₄	Ber. C 76,48	H 10,36% Mol.-Gew. 486,4
C ₃₀ H ₄₈ O ₄	„ „ 76,21	„ 10,24% „ „ 472,4
Gef. „	76,44; 76,44; 76,43	„ 10,46; 10,30; 10,34%

Titrationen. Infolge der Schwerlöslichkeit des Hederagenins muss während der Titration längere Zeit gekocht werden.

Dextro-pimarsäure	1) 21,075 mg Subst. verbrauchten 3,486 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Hederagenin	1) 39,76 mg Subst. verbrauchten 4,109 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Hederagenin	2) 42,91 mg Subst. verbrauchten 4,438 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	2) 24,51 mg Subst. verbrauchten 4,027 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew. 1) 302,2, 2) 304,3
Hederagenin	„ „ „ 1) 485,5 2) 483,5

Es wurde noch eine neue Reihe von Titrationen ausgeführt, wobei die Substanz durch genau 5 Minuten langes Kochen in 15 cm³ Alkohol gelöst wurde. Die Vergleichstitrationen mit Dextro-pimarsäure wurden genau gleich ausgeführt. Während der Titration wurde die Lösung dauernd in der Siedehitze gehalten.

Dextro-pimarsäure	1)	25,48 mg Subst. verbrauchten	4,215 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Hederagenin	1)	45,22 mg Subst. verbrauchten	4,708 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	2)	26,58 mg Subst. verbrauchten	4,386 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Hederagenin	2)	43,24 mg Subst. verbrauchten	4,506 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	3)	26,89 mg Subst. verbrauchten	4,473 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Hederagenin	3)	42,83 mg Subst. verbrauchten	4,440 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	4)	25,28 mg Subst. verbrauchten	4,159 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Hederagenin	4)	44,64 mg Subst. verbrauchten	4,620 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Hederagenin	5)	42,46 mg Subst. verbrauchten	4,392 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	5)	27,43 mg Subst. verbrauchten	4,538 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew.	1) 302,3, 2) 303,0, 3) 300,6, 4) 303,9, 5) 302,3	
Hederagenin	„ „ „	1) 480,2, 2) 479,8, 3) 482,2, 4) 483,1, 5) 483,4	

Oleanolsäure (aus Zuckerrüben-Saponin).

Das von *A. W. van der Haar* stammende Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 305—307° (korr.).

Trocknung. Die fein gepulverte Substanz wurde im Vakuum-exsikkator vorgetrocknet. Bei 10-stündigem Erhitzen auf 115° (12 mm) war Gewichtskonstanz erreicht, wobei 8,94% Abnahme eintrat. Für 1 Mol C₂H₅OH auf C₃₀H₄₈O₄ berechnet sich 9,17%.

Analysen.

	3,010 mg Subst. gaben	8,70 mg CO ₂ und	2,86 mg H ₂ O
	3,311 mg Subst. gaben	9,585 mg CO ₂ und	3,13 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Ber. C	78,88	H 10,60%
C ₃₁ H ₅₀ O ₃	„ „	79,08	„ 10,71%
	Gef. „	78,83; 78,95	„ 10,63; 10,58%

Titrationen.

Dextro-pimarsäure	1)	24,00 mg Subst. verbrauchten	3,994 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Oleanolsäure	1)	40,02 mg Subst. verbrauchten	4,373 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Oleanolsäure	2)	35,885 mg Subst. verbrauchten	3,909 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	2)	22,70 mg Subst. verbrauchten	3,735 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew.	1) 300,5, 2) 303,8	
Oleanolsäure	„ „ „	1) 457,4, 2) 457,9	

Oleanolsäure (aus *Viscum album*).

Das von *L. Ehmann* bereitete Präparat schmolz bei 304—306° (korr.) und verlor bei 115° (12 mm) 8,64% (ber. für 1 Mol C₂H₅OH = 9,17%).

Analysen.

Dextro-pimarsäure (diese Analyse wurde zwischen denen der Oleanolsäure aus Zuckerrüben-Saponin und der aus *Viscum album* ausgeführt.)

3,223 mg Subst. gaben	9,385 mg CO ₂ und	2,90 mg H ₂ O
	Gef. C	79,42 H 10,07%

Oleanolsäure.

3,086 mg Subst. gaben	8,91 mg CO ₂ und	2,90 mg H ₂ O
3,009 mg Subst. gaben	8,71 mg CO ₂ und	2,85 mg H ₂ O
3,298 mg Subst. gaben	9,53 mg CO ₂ und	3,15 mg H ₂ O
	Gef. C	78,74; 78,95; 78,81 H 10,52; 10,60; 10,69%

Titrationen.

Dextro-pimarsäure	1) 24,51 mg Subst. verbrauchten 4,024 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Oleanolsäure	1) 42,61 mg Subst. verbrauchten 4,650 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Oleanolsäure	2) 40,71 mg Subst. verbrauchten 4,447 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	2) 25,78 mg Subst. verbrauchten 4,250 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Oleanolsäure	3) 40,80 mg Subst. verbrauchten 4,455 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	3) 25,48 mg Subst. verbrauchten 4,215 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew. 1) 301,1, 2) 303,3, 3) 302,3
Oleanolsäure	„ „ „ 1) 458,2, 2) 457,7, 3) 457,9

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LXVII¹⁾.

Beiträge zur Ermittlung der Zahl der Doppelbindungen
bei den Amyrinen

von L. Ruzicka, H. Silbermann und M. Furter²⁾.

(17. II. 32.)

Ruzicka, Huyser, Pfeiffer und *Seidel*³⁾ hatten auf Grund der starken Gelbfärbung des α - und des β -Amyrins mit Tetranitromethan auf die Anwesenheit von mindestens einer Doppelbindung bei diesen Triterpenalkoholen geschlossen, obwohl es nicht möglich war, dieselben katalytisch zu hydrieren. Eine weitere Bestätigung fand diese Annahme durch die Bestimmung der Molekularrefraktion der aus den beiden Amyrinen nach *Vesterberg* und *Westerlind* hergestellten Wasserabspaltungsprodukte, der beiden Amyrilene. Da der Schmelzpunkt dieser Kohlenwasserstoffe bei 134° bzw. 174° liegt, so war es uns damals nicht möglich, die Mol.-Refraktion bei den kristallisierten Körpern zu ermitteln, sondern wir führten die Bestimmungen der Dichte und Lichtbrechung bei Präparaten aus, die durch Destillation im Hochvakuum hergestellt waren und auch bei Zimmertemperatur amorph blieben. Die bei diesen Präparaten gefundenen Mol.-Refraktionen entsprachen ungefähr der für 3 Doppelbindungen berechneten (siehe die Werte bei 38° in der Tabelle). Wir haben aber wegen der Unsicherheit, die dem Arbeiten mit den amorphen Kohlenwasserstoffen anhaftet, daraus nur die Schlussfolgerung auf die Anwesenheit von mindestens einer Doppelbindung bei den Amyrinen selbst gezogen⁴⁾.

¹⁾ LXVI. Mitt. siehe Helv. 15, 472 (1932).

²⁾ *M. Furter* führte die Bestimmungen der Mol.-Refr. und die Mikroanalysen aus.

³⁾ A. 471, 21 (1929).

⁴⁾ Man sieht auch aus den bei höherer Temperatur erhaltenen Werten, dass die Bestimmung der Mol.-Refraktion im glasigen Zustande bei 38° tatsächlich zu hohe Resultate lieferte.

Titrationen.

Dextro-pimarsäure	1) 24,51 mg Subst. verbrauchten 4,024 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Oleanolsäure	1) 42,61 mg Subst. verbrauchten 4,650 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Oleanolsäure	2) 40,71 mg Subst. verbrauchten 4,447 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	2) 25,78 mg Subst. verbrauchten 4,250 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Oleanolsäure	3) 40,80 mg Subst. verbrauchten 4,455 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	3) 25,48 mg Subst. verbrauchten 4,215 cm ³ 0,02-n. Kalilauge
Dextro-pimarsäure	Gef. Mol.-Gew. 1) 301,1, 2) 303,3, 3) 302,3
Oleanolsäure	„ „ „ 1) 458,2, 2) 457,7, 3) 457,9

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LXVII¹⁾.

Beiträge zur Ermittlung der Zahl der Doppelbindungen
bei den Amyrinen

von L. Ruzicka, H. Silbermann und M. Furter²⁾.

(17. II. 32.)

Ruzicka, Huyser, Pfeiffer und *Seidel*³⁾ hatten auf Grund der starken Gelbfärbung des α - und des β -Amyrins mit Tetranitromethan auf die Anwesenheit von mindestens einer Doppelbindung bei diesen Triterpenalkoholen geschlossen, obwohl es nicht möglich war, dieselben katalytisch zu hydrieren. Eine weitere Bestätigung fand diese Annahme durch die Bestimmung der Molekularrefraktion der aus den beiden Amyrinen nach *Vesterberg* und *Westerlind* hergestellten Wasserabspaltungsprodukte, der beiden Amyrilene. Da der Schmelzpunkt dieser Kohlenwasserstoffe bei 134° bzw. 174° liegt, so war es uns damals nicht möglich, die Mol.-Refraktion bei den kristallisierten Körpern zu ermitteln, sondern wir führten die Bestimmungen der Dichte und Lichtbrechung bei Präparaten aus, die durch Destillation im Hochvakuum hergestellt waren und auch bei Zimmertemperatur amorph blieben. Die bei diesen Präparaten gefundenen Mol.-Refraktionen entsprachen ungefähr der für 3 Doppelbindungen berechneten (siehe die Werte bei 38° in der Tabelle). Wir haben aber wegen der Unsicherheit, die dem Arbeiten mit den amorphen Kohlenwasserstoffen anhaftet, daraus nur die Schlussfolgerung auf die Anwesenheit von mindestens einer Doppelbindung bei den Amyrinen selbst gezogen⁴⁾.

¹⁾ LXVI. Mitt. siehe Helv. 15, 472 (1932).

²⁾ *M. Furter* führte die Bestimmungen der Mol.-Refr. und die Mikroanalysen aus.

³⁾ A. 471, 21 (1929).

⁴⁾ Man sieht auch aus den bei höherer Temperatur erhaltenen Werten, dass die Bestimmung der Mol.-Refraktion im glasigen Zustande bei 38° tatsächlich zu hohe Resultate lieferte.

Da jetzt eine geeignete Apparatur zur Bestimmung der Mol.-Refraktion bei höheren Temperaturen zur Verfügung steht¹⁾, haben wir diese Arbeit wieder aufgenommen und die Mol.-Refraktion nicht nur bei den beiden Amyrilen, sondern auch bei deren Dihydroprodukten, die wir durch katalytische Hydrierung gewonnen haben, bestimmt. Die gefundenen Werte der Mol.-Refraktion sind in der Tabelle I unter Beifügung der Temperatur zusammengestellt. Die des β -Amyrilens, wie auch die des Dihydro- α -amyrilens stimmen innerhalb 0,2 auf die Anwesenheit von einer Kohlenstoffdoppelbindung bei α - und β -Amyrin, während der Wert beim Dihydro- β -amyrilen darüber hinaus eine Exaltation von etwa + 0,6 aufweist und beim Dextro- α -amyrilen eine solche von - 0,5. Die Werte (93—177°) bei den β -Derivaten sind also um 0,4 bis 0,7 höher als die der entsprechenden α -Verbindungen. Bei der katalytischen Hydrierung der Amyrile war also diese Doppelbindung ebensowenig angreifbar wie bei den Amyrinen selbst.

Tabelle I.
Molekularrefraktionen.

Dextro- α -Amyrilen	β -Amyrilen Smp. 174°	Dihydro-dextro- α -amyrilen Smp. 85°	Dihydro- β -amyrilen Smp. 84°
38°: 130,5	38°: 130,8	—	—
—	—	93°: 129,26	90°: 129,98
137°: 128,30	—	127°: 129,40	127°: 129,82
—	173°: 129,01	174°: 129,32	177°: 129,92
M_D ber. für $C_{30}H_{48}$ $\overline{2} = 128,80$		M_D ber. für $C_{30}H_{50}$ $\overline{1} = 129,27$	
M_D „ „ $C_{30}H_{48}$ $\overline{3} = 130,53$		M_D „ „ $C_{30}H_{50}$ $\overline{2} = 131,00$	

Es wurde daher versucht diese reaktionsträge Doppelbindung durch Oxydation mit Benzopersäure nachzuweisen. *Ruzicka* und *Huyser* (l. c.) fanden bei einem Gemisch der beiden Amyrine durch Einwirkung von Benzopersäure eine Sauerstoffzahl von 0,4. Wir haben nun die Bestimmungen bei den reinen Vertretern der α - und β -Reihe ausgeführt und dabei folgende Sauerstoffzahlen beobachtet:

	α	β
Amyrin	0,2	1,0
Amyrilen	1,2	2,0
Dihydro-amyrilen	0,2	1,2

Man sieht also, dass alle β -Verbindungen eine um ungefähr 1 höhere Sauerstoffzahl zeigen, wonach also die Doppelbindung des β -Amyrins doch etwas reaktionsfähiger wäre als die des α -Amyrins.

¹⁾ Die Apparatur ist von *M. Furter* konstruiert und er wird darüber später ausführlicher berichten.

Wir sind damit beschäftigt, alle diese Oxyde, deren Entstehung durch eine Sauerstoffzahl angedeutet ist, in reiner Form zu isolieren. Vorläufig konnten beim Dextro- α -amyriken zwei verschiedene Monoxyde und beim β -Amyriken auch nur ein Monoxyd in reiner Form isoliert werden. Beim β -Amyrin liess sich dagegen ein Monoxyd, wenn auch nur in unreiner Form, fassen. Man sieht also, dass zur Beurteilung der Zahl der Doppelbindungen die Sauerstoffzahl ungenügend ist, wenn man nicht auch die Oxyde selbst isoliert.

Während somit die Anwesenheit einer Doppelbindung im β -Amyrin ziemlich sichergestellt ist, beruht die Annahme einer solchen beim α -Amyrin lediglich auf der Gelbfärbung desselben wie auch des Dihydro- α -amyriken mit Tetranitromethan sowie auf der Bestimmung der Molekularrefraktion. Wir haben daher die weitere Prüfung des ungesättigten Charakters der α -Amyrine und anderer Körper mit reaktionsträger Doppelbindung mit Hilfe des Raman-Spektrums in Aussicht genommen.

Experimenteller Teil.

Zur Trennung des Gemisches von α - und β -Amyrin-benzoat

Das Gemisch wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Vesterberg* und *Westerlind* mit Äther fraktioniert extrahiert und der höher als 215—220° schmelzende Anteil abweichend von den Angaben dieser Autoren nicht sofort aus Ligroin, sondern zuerst 2—3 mal aus Benzol umkrystallisiert, wobei man rascher zu einem ziemlich reinen β -Benzoat vom Smp. 228—230° gelangt. Zur völligen Reinigung wurde das Produkt noch 2—3 mal aus Ligroin (Sdp. 80—120°) umgelöst, wonach der konstant bleibende Schmelzpunkt von 232 bis 233° (unkorr.) erreicht wird.

Auch bei der Gewinnung des α -Benzoats erweist es sich als vorteilhaft, die unter 185° schmelzenden Anteile zuerst durch 2 bis 3-maliges Umlösen aus Benzol, worin die Substanz ziemlich leicht löslich ist, vorzureinigen. Man erhält so leicht ein bei 189—191° schmelzendes Präparat, das nach 2- bis 3-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 193—194° schmolz.

Im *Reichert*'schen Fluoreszenzmikroskop bewirkt das reine α - und β -Amyrin-benzoat völlige Auslöschung des Lichtes, während das Gemisch oder unreine Präparate ein Aufleuchten bewirken.

Die vollständige Verseifung der Benzoate wurde durch 20-stündiges Kochen mit 10-proz. aldehydfreier alkoholischer Kalilauge bewirkt. Die Schmelzpunkte der reinen Amyrine lagen entsprechend den Angaben der oben genannten Autoren bei 176—177° (unkorr.) fürs α - und bei 192—193° (unkorr.) fürs β -Derivat.

Darstellung von Dextro- α -Amyriken.

Zur Erzielung guter Ausbeuten an krystallisiertem Produkt ist es nötig, die Angaben von *Vesterberg* und *Westerlind* genau einzuhalten, die im folgenden in einigen

Einzelheiten noch weiter ergänzt seien. Zu einem Gemisch von 12,8 g Phosphorpentachlorid und 150 cm³ Petroläther vom Sdp. 30—40° wurden 25 g α -Amyrin in kleinen Portionen im Laufe von 4 Stunden eingetragen. Wir erhitzen noch 30 Minuten zum gelinden Sieden, wonach sofort durch etwa 10-maliges gründliches Schütteln mit Wasser aufgearbeitet wurde. Die Hauptmenge des Petroläthers verdampften wir im Vakuum und liessen dann die Lösung offen verdunsten. Man liess den Rückstand stehen, bis die Menge der sich bald abscheidenden Krystalle nicht mehr zunahm, befreite diese von anhaftenden amorphen Anteilen durch Verreiben mit wenig Petroläther und erhielt so 18 g festes Rohprodukt. Durch Auflösen in heissem Äther und Versetzen mit Alkohol wurde dasselbe 3—4 mal umkrystallisiert, wonach der angegebene Schmelzpunkt von 134° (unkorr.) erreicht wurde. Zur Kontrolle der Reinheit wurde eine Analyse ausgeführt, wozu man bei 80° im Vakuum trocknete.

3,280 mg Subst. gaben 10,615 mg CO₂ und 3,48 mg H₂O
 $C_{30}H_{48}$ Ber. C 88,21 H 11,79%
 Gef. „ 88,26 „ 11,87%

Darstellung von β -Amyrilen.

Gearbeitet wurde wie bei der α -Verbindung, nur muss wegen der geringeren Löslichkeit des β -Amyrins die dreifache Menge Petroläther genommen werden. Das β -Amyrilen wurde aus Essigester umkrystallisiert, wobei es sich in derben langen Prismen abscheidet, die an Phtalsäure-anhydrid erinnern. Der Schmelzpunkt war 173 bis 175° (unkorr.). Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

3,409 mg Subst. gaben 11,04 mg CO₂ und 3,62 mg H₂O
 $C_{30}H_{48}$ Ber. C 88,21 H 11,79%
 Gef. „ 88,32 „ 11,88%

Dihydro-dextro- α -amyrilen.

2 g wiederholt aus sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln umkrystallisiertes Dextro- α -Amyrilen wurden in einem Gemisch von 50 cm³ Essigester und 25 cm³ Eisessig in Gegenwart von 0,2 g Platinoxydkatalysator nach Adams bei etwa 40—50° hydriert. Innerhalb 8 Stunden war etwas mehr als 1 1/4 Mol Wasserstoff aufgenommen¹⁾. Zugabe von frischem Platinoxid bewirkte keine weitergehende Hydrierung. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel im Vakuum erstarrt der Rückstand bald krystallinisch und schmilzt bei etwa 74—77°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol steigt der Schmelzpunkt langsam auf 84—85° und lässt sich dann nicht weiter erhöhen.

3,088 mg Subst. gaben 9,915 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O
 3,372 mg Subst. gaben 10,83 mg CO₂ und 3,695 mg H₂O
 $C_{30}H_{50}$ Ber. C 87,72 H 12,28%
 Gef. „ 87,57, 87,60 „ 12,32, 12,28%

0,1828 g Subst. in 1,748 g Benzol zeigten $d_4^{20} = 0,841$ und $\alpha_D = + 4,79^\circ$ ($l = 5$ cm),
 $[\alpha]_D = + 120,2^\circ$

¹⁾ Für je 0,1 g Platinoxydkatalysator wurden 30 cm³ Wasserstoff (0°, 760 mm) in Abzug gebracht.

In Chloroformlösung gibt die Substanz mit Tetranitromethan eine schöne Gelbfärbung, die jedoch nicht so intensiv ist wie die orange-braune des Dextro- α -amyriens.

Aus der Mutterlauge gewonnene Anteile schmelzen zwischen 74 und 80°. Es konnte daraus aber bisher keine zweite Substanz in reiner Form isoliert werden.

Dihydro- β -amyriren.

Das β -Amyriren wurde unter den gleichen Bedingungen wie das α -Derivat katalytisch hydriert. 2,0 g Substanz nahmen dabei 170 cm³ Wasserstoff auf (0°, 760 mm), während für 1 Mol 110 cm³ berechnet sind. Die weitere Verarbeitung war die gleiche wie oben beim α -Amyriren beschrieben ist. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag bei 72—74° und stieg nach dem Umkrystallisieren bis auf 83 bis 85°. Eine Mischprobe mit dem α -Dihydro-derivat schmolz etwa 8° tiefer und sehr unscharf.

3,459 mg Subst. gaben	11,10 mg CO ₂	und	3,87 mg H ₂ O
3,213 mg Subst. gaben	10,30 mg CO ₂	und	3,57 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₅₀	Ber. C 87,72		H 12,28%
C ₃₀ H ₅₂ 87,30		.. 12,70%
Gef. ..	87,52; 87,43		.. 12,52; 12,43%

0,1782 g Subst. in 1,748 g Benzol zeigten $d_4^{20} = 0,846$ und $\alpha_D = 5,15^\circ$ ($l = 5$ cm),
 $[\alpha]_D = + 131,5^\circ$.

In Chloroformlösung gab die Substanz mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung im Gegensatz zur orange-braunen des nicht hydrierten Produkts.

Oxydation von Dextro- α -amyriren mit Benzopersäure.

3,38 g Dextro- α -amyriren wurden in 140 cm³ einer 0,248-n. Benzopersäurelösung in Chloroform 24 Stunden bei 10—12° im Dunkeln stehen gelassen, wonach man mit überschüssigem Kaliumjodid versetzte und mit Thiosulfat zurücktitrierte. Es zeigte sich ein Verbrauch von 1,12 Mol Sauerstoff. Man schüttelte die Chloroformlösung wiederholt mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser und verdunstete die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung im Vakuum. Die zurückbleibende zähe farblose Masse wird beim Verreiben mit etwas Alkohol fest. Nach dem Filtrieren und Waschen mit wenig Alkohol werden 3,2 g eines farblosen Pulvers erhalten, das bei etwa 160° unscharf schmolz. In der Mutterlauge war eine geringe Menge schmieriger Anteile gelöst. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schliesslich bei 172—173° schmelzende farblose Nadeln, die in Äther und Chloroform leicht, in Eisessig und Alkohol weniger gut löslich sind.

3,142 mg Subst. gaben	9,78 mg CO ₂	und	3,195 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₄₈ O	Ber. C 84,82		H 11,41%
Gef. ..	84,89		.. 11,38%

Aus den Mutterlaugen des beschriebenen Oxyds lässt sich beim Einengen eine in drusenförmig verwachsenen Nadelchen krystallisierende Substanz gewinnen, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol auf 133° stieg.

3,149 mg Subst. gaben 9,86 mg CO₂ und 3,215 mg H₂O
Gef. C 84,88 H 11,42%

Beide Oxyde geben mit Tetranitromethan in Chloroformlösung eine deutliche Gelbfärbung. Nach Zerewitinoff wird bei beiden kein Methan entwickelt.

Oxydation von β-Myrilen- mit Benzopersäure.

β-Myrilen wurde mit überschüssiger Benzopersäurelösung, ähnlich wie es oben für die Gewinnung des α-Myrilenoxyds beschrieben ist, stehen gelassen. Nach 4 Tagen wurde die Chloroformlösung erschöpfend mit ganz verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum verdunstet. Die erhaltene zähe farblose Masse gibt beim Verreiben mit Alkohol ein weisses Krystallpulver, wobei geringe Mengen eines amorphen Anteils in Lösung gehen. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 162—163°. Das Produkt ist in Äther, Chloroform, Petroläther und Aceton gut löslich. Aus der Mutterlauge wurde noch ein bei 153—156° und ein leichter lösliches bei 108—114° schmelzendes Präparat isoliert. Alle Präparate gaben mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung.

162—163°.	2,961 mg Subst. gaben 9,255 mg CO ₂ und 2,91 mg H ₂ O
	2,985 mg Subst. gaben 9,34 mg CO ₂ und 2,95 mg H ₂ O
153—156°.	3,118 mg Subst. gaben 9,73 mg CO ₂ und 3,195 mg H ₂ O
	2,877 mg Subst. gaben 8,98 mg CO ₂ und 2,91 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₄₈ O	Ber. C 85,23 H 10,98%
C ₃₀ H ₄₈ O	„ „ 84,82 „ 11,40%
	Gef. „ 85,34; 85,25; 85,11; 85,13 „ 11,00; 11,06; 11,47; 11,32%

Es muss dahingestellt bleiben, ob hier Monoxyde C₃₀H₄₈O vorliegen, oder aber Dehydro-derivate.

Das bei 108—114° schmelzende Präparat zeigt C 83,8 und H 10,9% (C₃₀H₄₈O₂ Ber. C 81,75, H 10,98%).

Bestimmung der Sauerstoffzahl mit Benzopersäure.

Die Lösungen wurden vor direktem Tageslicht geschützt und bei 10—13° stehen gelassen. Von den in den Tabellen angegebenen Zahlen sind die aus den in allen Fällen gleichzeitig ausgeführten Blindversuchen sich ergebenden Korrekturen schon in Abzug gebracht. Die cm³ verbrauchter Thiosulfatlösung sind jeweils in Atome Sauerstoff umgerechnet. (Vgl. Tabelle II, III und IV).

Tabelle II.

	α -Amyrin		β -Amyrin	
	a) 1,0694 g	b) 0,5638 g	a) 1,0716 g	b) 1,0775 g
Einwage . . .				
cm ³ zugesetzter Benzopersäurelösung	80 cm ³ 0,251-n.	25 cm ³ 0,248-n.	80 cm ³ 0,251-n.	30 cm ³ 0,336-n.
Für 1 Atom zu verbrauchende Menge cm ³ 0,1-n. Thiosulfatlösg.	50,19 cm ³	26,47 cm ³	50,26 cm ³	50,58 cm ³
Verbraucht nach 6 Stunden	cm ³ Atom 5,28 = 0,1	cm ³ Atom 0,0 = 0,0	cm ³ Atom 26,9 = 0,53	cm ³ Atom 20,9 = 0,41
do. 24 do.	5,30 = 0,1	2,5 = 0,09	43,21 = 0,86	37,8 = 0,78
do. 48 do.	7,52 = 0,15	4,2 = 0,15	49,50 = 0,98	45,8 = 0,91
do. 72 do.	8,16 = 0,16	4,5 = 0,16	50,00 = 0,99	48,4 = 0,96
do. 96 do.	10,9 = 0,21	5,3 = 0,20	50,20 = 1,01	49,5 = 0,98

Tabelle III.

	α -Amyrilen		β -Amyrilen	
	a) 1,0014 g	b) 1,002 g	a) 1,003 g	b) 0,9979 g
Einwage . . .				
cm ³ zugesetzter Benzopersäurelösung	120 cm ³ 0,251-n.	60 cm ³ 0,336-n.	80 cm ³ 0,248-n.	60 cm ³ 0,336-n.
Für 1 Atom zu verbrauchende Menge cm ³ 0,1-n. Thiosulfatlösg.	49,11 cm ³	49,15 cm ³	49,16 cm ³	48,92 cm ³
Verbraucht nach 6 Stunden	cm ³ Atom 61,00 = 1,24	cm ³ Atom 58 = 1,2	cm ³ Atom 66,88 = 1,37	cm ³ Atom 72,00 = 1,47
do. 24 do.	59,05 = 1,20	56,4 = 1,14	85,28 = 1,72	83,88 = 1,71
do. 48 do.	59,10 = 1,20	57,5 = 1,17	98,40 = 2,00	92,70 = 1,90
do. 72 do.	64,2 = 1,30	57,2 = 1,16	100,0 = 2,03	95,40 = 1,95
do. 96 do.	66,2 = 1,35	56,5 = 1,15	100,8 = 2,04	98,70 = 2,02

Oxydation von β -Amyrin mit Benzopersäure.

Die Lösungen von den beiden Titrationsen des β -Amyrins mit Benzopersäure wurden genau nach der bei der Oxydation des β -Amyrilens mit Benzopersäure gegebenen Vorschrift aufgearbeitet. Der nach dem Verdampfen des Chloroforms gewonnene Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wonach das erhaltene farblose Pulver bei 162° schmilzt, bei höherem Erhitzen zunächst fest wird, um dann bei 191—193° von neuem zu schmelzen. Weiteres Umlösen aus Alkohol änderte an diesem Verhalten nichts. Nach 10-stündigem Trocknen im Vakuum bei 100° schmilzt die Substanz erst bei 191—193°. Die Analyse ergab C 80,0 und H 10,9% (Ber. für C₃₀H₅₀O₂ C 81,37, H 11,39%).

Tabelle IV.

	Dihydro- α -amyrilen ¹⁾	Dihydro- β -amyrilen ¹⁾
Einwage . . .	0,5035 g	0,5233 g
cm ³ zugesetzter Benzopersäurelösung	25 cm ³ 0,248-n.	20 cm ³ 0,336-n.
Für 1 Atom zu verbrauchende Menge cm ³ 0,1-n. Thiosulfatlösg.	24,56 cm ³	25,53 cm ³
Verbraucht nach 6 Stunden	cm ³ Atom 3,15 = 0,12	cm ³ Atom 13,6 = 0,53
do. 24 do.	4,25 = 0,17	23,8 = 0,93
do. 48 do.	5,75 = 0,23	29,2 = 1,14
do. 72 do.	5,60 = 0,22	30,3 = 1,18
do. 96 do.	5,60 = 0,22	30,8 = 1,20

Molekularrefractionen.

Dihydro-dextro- α -amyrilen.

$$d_4^{92,8} = 0,9492, \quad d_4^{127,2} = 0,9298, \quad d_4^{174,5} = 0,9064, \quad \text{daraus berechnet:}$$

Temperaturkoeffizient für d von 90 – 127° = 0,00056 und von 127 – 175° = 0,00050 pro 1°.

$$\text{Bei } 92^\circ: n_r = 1,50590, \quad n_D = 1,50916^2), \quad n_{gr} = 1,51465$$

$$\text{Bei } 126^\circ: n_r = 1,49539, \quad n_D = 1,49852, \quad n_{gr} = 1,50393$$

$$\text{Bei } 171,3^\circ: n_r = 1,48106, \quad n_D = 1,48404, \quad n_{gr} = 1,48929$$

Daraus berechnet Temperaturkoeffizient für n = 0,000317 pro 1° über den ganzen Temperaturbereich konstant:

$$\text{Ber. } M_D \text{ für } C_{30}H_{50} \quad \overline{M} = 129,27, \quad \text{Gef.}^3) M_D^{92,8} = 129,26, \quad M_D^{127,2} = 129,40,$$

$$M_D^{174,5} = 129,32.$$

Da bei den Dichtebestimmungen mit etwa 20 mg Subst. gearbeitet wurde, sind die Werte für d auf mindestens 0,001 genau.

Dihydro- β -amyrilen.

$$d_4^{89,7} = 0,9438, \quad d_4^{127,2} = 0,9237, \quad d_4^{177,1} = 0,8990, \quad \text{daraus berechnet:}$$

Temperaturkoeffizient für d von 90 – 127° = 0,00053 und von 127 – 177° = 0,00049 pro 1°.

$$\text{Bei } 90,2^\circ: n_r = 1,50326, \quad n_D = 1,50763, \quad n_{gr} = 1,51314$$

$$\text{Bei } 126,7^\circ: n_r = 1,49210, \quad n_D = 1,49599, \quad n_{gr} = 1,50140$$

$$\text{Bei } 173^\circ: n_r = 1,47803, \quad n_D = 1,48117, \quad n_{gr} = 1,48644$$

¹⁾ Auch hier wurden Kontrollbestimmungen ausgeführt, die bei der α -Verbindung bis 0,1 und bei der β -Verbindung bis 10 Atom Sauerstoff ergaben.

²⁾ Bestimmt wurden die Indices für die rote, die gelbe und die grüne Heliumlinie. Als n_D ist der Index der gelben Linie ohne weitere Korrektur angegeben, da deren Unterschied von der gelben Natriumlinie ungefähr innerhalb der Fehlergrenzen der Methode fällt.

³⁾ Die Werte von d und n_D sind natürlich auf die gleiche Temperatur umgerechnet unter Zuhilfenahme der angegebenen Koeffizienten.

Daraus berechnet Temperaturkoeffizient für $n = 0,00032$ pro 1° für den ganzen Temperaturbereich:

$$\text{Ber. } M_D \text{ für } C_{30}H_{50} \quad [\bar{1}] = 129,27, \quad \text{Gef. } M_D^{80,7} = 129,98, \quad M_D^{127,2} = 129,82, \\ M_D^{177,1} = 129,92.$$

Dextro- α -amyrlen.

Die Bestimmungen mit den beiden Amyrilen müssen möglichst rasch und nur $0,5^\circ$ oberhalb des Schmelzpunktes ausgeführt werden, da sich die Substanzen sonst nach einiger Zeit unter schwacher Blasenbildung zu zersetzen beginnen.

$$d_4^{137,0} = 0,9532, \quad n_D^{137,0} = 1,5107, \quad n_D^{140} = 1,50955, \quad \text{daraus ber. Temperaturkoeffizient} \\ \text{für } n = 0,000315, \quad M_D \text{ ber. für } C_{30}H_{48} \quad [\bar{2}] = 128,80, \quad \text{gef. } M_D^{137,0} = 128,30.$$

β -Amyrlen.

$$d_4^{173,2} = 0,9268, \quad n_D^{173,5} = 1,4973, \quad M_D \text{ ber. für } C_{30}H_{48} \quad [\bar{2}] = 128,80, \\ \text{gef. } M_D^{173,2} = 129,01.$$

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

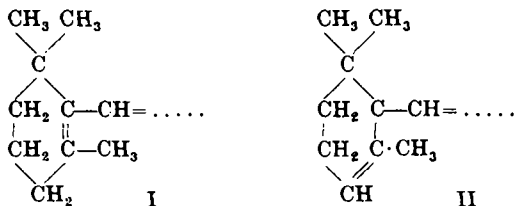
Pflanzenfarbstoffe XXXIX ¹⁾.

Vermischte Beobachtungen über Carotinoide (α -Carotin, Zeaxanthin, Carotinoide aus Kaki-früchten)

von P. Karrer, R. Morf, E. v. Krauss und A. Zubrys.

(27. I. 32.)

In Ergänzung früherer Versuche haben wir neuerdings ein reines Präparat von α -Carotin, welches durch Fullererde nach *Kuhn* und *Brockmann*²⁾ von β -Carotin getrennt und auf die spezifische Drehung $[\alpha]_{643,5} = +330^\circ$ (Benzol; Bestimmung des Drehwertes im Polariometer von *Schmidt* und *Haensch*) gebracht worden war, dem Abbau mit Ozon unterworfen. Dabei entstand weder Geronsäure noch Isogeronsäure. Die Formulierungen I und II scheiden daher für die Kohlenstoffringsysteme des α -Carotins definitiv aus; um so wahrscheinlicher werden für die α -Form des Farbstoffes die von uns schon mehrfach vorgeschlagenen Formeln III oder IV:



¹⁾ XXXVIII, *Helv.* 15, 18 (1932).

²⁾ *Z. physiol. Ch.* 200, 255 (1931).

Daraus berechnet Temperaturkoeffizient für $n = 0,00032$ pro 1° für den ganzen Temperaturbereich:

$$\text{Ber. } M_D \text{ für } C_{30}H_{50} \quad [\bar{1}] = 129,27, \quad \text{Gef. } M_D^{80,7} = 129,98, \quad M_D^{127,2} = 129,82, \\ M_D^{177,1} = 129,92.$$

Dextro- α -amyrlen.

Die Bestimmungen mit den beiden Amyrlen müssen möglichst rasch und nur $0,5^\circ$ oberhalb des Schmelzpunktes ausgeführt werden, da sich die Substanzen sonst nach einiger Zeit unter schwacher Blasenbildung zu zersetzen beginnen.

$$d_4^{137,0} = 0,9532, \quad n_D^{137,0} = 1,5107, \quad n_D^{140} = 1,50955, \quad \text{daraus ber. Temperaturkoeffizient} \\ \text{für } n = 0,000315, \quad M_D \text{ ber. für } C_{30}H_{48} \quad [\bar{2}] = 128,80, \quad \text{gef. } M_D^{137,0} = 128,30.$$

β -Amyrlen.

$$d_4^{173,2} = 0,9268, \quad n_D^{173,5} = 1,4973, \quad M_D \text{ ber. für } C_{30}H_{48} \quad [\bar{2}] = 128,80, \\ \text{gef. } M_D^{173,2} = 129,01.$$

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

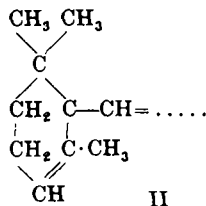
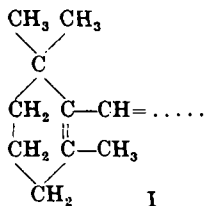
Pflanzenfarbstoffe XXXIX ¹⁾.

Vermischte Beobachtungen über Carotinoide (α -Carotin, Zeaxanthin, Carotinoide aus Kaki-früchten)

von P. Karrer, R. Morf, E. v. Krauss und A. Zubrys.

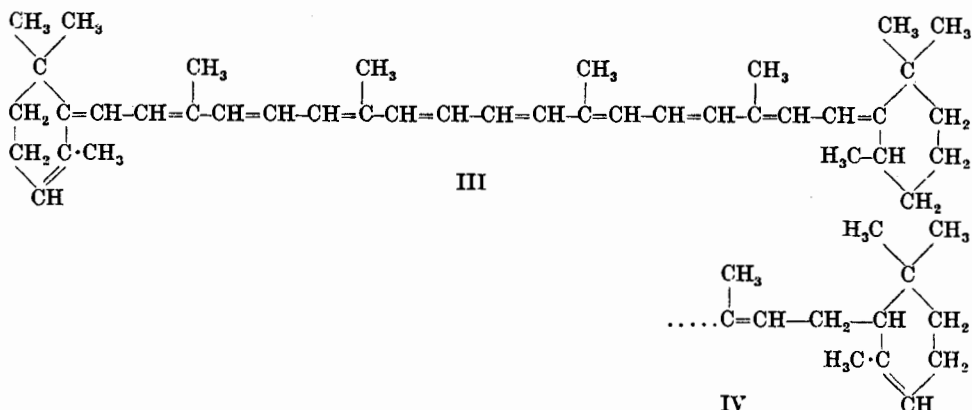
(27. I. 32.)

In Ergänzung früherer Versuche haben wir neuerdings ein reines Präparat von α -Carotin, welches durch Fullererde nach *Kuhn* und *Brockmann*²⁾ von β -Carotin getrennt und auf die spezifische Drehung $[\alpha]_{643,5} = +330^\circ$ (Benzol; Bestimmung des Drehwertes im Polariometer von *Schmidt* und *Haensch*) gebracht worden war, dem Abbau mit Ozon unterworfen. Dabei entstand weder Geronsäure noch Isogeronsäure. Die Formulierungen I und II scheiden daher für die Kohlenstoffringsysteme des α -Carotins definitiv aus; um so wahrscheinlicher werden für die α -Form des Farbstoffes die von uns schon mehrfach vorgeschlagenen Formeln III oder IV:



¹⁾ XXXVIII, *Helv.* 15, 18 (1932).

²⁾ *Z. physiol. Ch.* 200, 255 (1931).



Die fraktionierte Adsorption des Rohcarotins an Fullererde ist für die Gewinnung der α -Form, welche weniger leicht vom Adsorbens aufgenommen wird, eine brauchbare, wenn auch keineswegs ideale Arbeitsmethode. Der Nachteil liegt in der Acidität des Adsorptionsmittels, welche genügt, um einen grossen Teil des Carotins, insbesondere die adsorbierte β -Form, tiefgreifend zu verändern bzw. zu zersetzen.

Auf das Vorkommen des α -Carotins im Palmfett, welches sich neben anderen Ausgangsmaterialien für die Darstellung dieser Carotin-form eignet, ist erstmals von *P. Karrer, H. v. Euler* und *H. Hellström* hingewiesen worden¹⁾; die Abhandlung von *R. Kuhn* und *H. Brockmann*²⁾ über α -Carotin aus Palmöl brachte eine Bestätigung dafür.

In den roten Kaki-Früchten, *Diospyros Kaki*, welche in den letzten Jahren auch auf hiesigen Märkten mehr und mehr auftreten, sind verschiedene Carotinoide enthalten. Wir isolierten krystallisiert Zeaxanthin (welches aber in verestertem Zustand in der Frucht vorkommt) sowie etwas Lycopin; wahrscheinlich kommt ausserdem etwas Carotin darin vor.

Absorptionspektren des isolierten Zeaxanthins und Lycopins:

Absorptionsmaxima

Zeaxanthin in CS ₂	515	483	451
„ in C ₂ H ₅ OH	483	452	422
Lycopin in CS ₂	545	506	

R. Nilsson und *P. Karrer*³⁾ haben kürzlich aus Blattxanthophyll (*Brennesseln*) über das Perhydro-xanthophyll und sein Dibromid

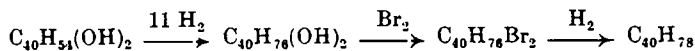
¹⁾ Arkiv för Kemi, **10**, No. 15 (8. April 1931).

²⁾ Z. physiol. Ch. **200**, 255 (21. Juli 1931).

³⁾ Helv. **14**, 843 (1931).

den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{78}$ hergestellt und ihn schwach rechtsdrehend gefunden. Daraus konnte geschlossen werden, dass sich das Xanthophyll der Brennesselblätter von dem optisch aktiven α -Carotin ableitet.

In analoger Weise haben wir jetzt Zeaxanthin aus Physalien (Physalis) zum Kohlenwasserstoff abgebaut:



Die Analysen dieses Kohlenwasserstoffes stimmten allerdings nicht genau auf die Formel $C_{40}H_{78}$, der Kohlenstoffgehalt ist etwas hoch, der Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig.

$C_{40}H_{78}$	Ber. C 85,93	H 14,0%
	Gef. „ 86,42; 86,43	„ 13,56; 13,51%

Obwohl die Substanz Permanganat in der Kälte nicht reduziert und Wasserstoff beim Schütteln mit Platin nicht aufnimmt, scheint sie doch noch nicht ganz gesättigt zu sein, da sie sich in Tetranitromethan mit tieforanger Farbe löst. Vermutlich liegt also eine schwer reagierende Doppelbindung vor, wie sie z. B. in den Saponinen usw. häufig vorkommt, und der erhöhte Kohlenstoff- und der erniedrigte Wasserstoffgehalt der Substanz finden darin ihre Erklärung.

Der Kohlenwasserstoff ist ein dickes, fast farbloses Öl, das beim Erkalten teilweise in Nadeln krystallisiert. Sdp. _{0,06} 226—229°. 3,33 g Substanz in 9,5 cm³ Lösung (Äther) liessen keine optische Drehung erkennen. Die Substanz scheint daher optisch inaktiv zu sein, oder die spez. Drehung ist jedenfalls kleiner als $\pm 0,05^\circ$. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass Zeaxanthin aus Physalis ein Derivat des optisch inaktiven β -Carotins ist. Auf die Möglichkeit, dass der Unterschied zwischen Xanthophyll und Zeaxanthin auf verschiedener Lage der Doppelbindungen beruht (ähnlich wie bei α - und β -Carotin) hat der eine von uns (P. K.) schon vor einem Jahre hingewiesen¹⁾.

Die Beziehungen des Zeaxanthins zum Blattxanthophyll sind damit aber noch nicht vollständig geklärt. Einerseits bleibt die Möglichkeit, dass sich Blattxanthophyll von α - und β -Carotin herleitet, nach wie vor bestehen, andererseits könnten die Unterschiede zwischen den beiden Isomeren nicht nur durch die andere Lage des Systems von Doppelbindungen, sondern auch durch verschiedene Konfiguration der die OH-Gruppen tragenden Kohlenstoffatome oder durch cis-trans-Isomerie mitbedingt sein.

Nun sind allerdings die Verschiebungen der Absorptionsbanden zwischen β -Carotin und Zeaxanthin einerseits, α -Carotin und Blattxanthophyll andererseits praktisch gleich gross, so dass sich zwei analoge Paare ergeben:

¹⁾ Helv. 14, 620 (1931).

Absorptionsbanden in CS ₂						
β -Carotin . .	520	485	450	α -Carotin	511	478 448 m μ
Zeaxanthin .	516	482	450	Blattxanthophyll	508	475 445 m μ

Dieser Umstand sowie die relativ starke optische Aktivität des gesättigten Kohlenwasserstoffs aus Blattxanthophyll vom Smp. 192⁰ machen es wahrscheinlich, dass letzteres (mit dem Smp. 192⁰) ganz oder in überwiegender Menge ein α -Carotinderivat ist. Diese Frage wird auf anderem Wege weiter verfolgt.

Vor kurzem ist ein Hydrierungsprodukt des Lycopins (Dihydro-lycopin) beschrieben worden, welches allerdings wegen seiner ausserordentlichen Unbeständigkeit nicht rein dargestellt werden konnte. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung haben ergeben, dass je nach der Natur und der Menge der verwendeten amalgamierten Aluminiumspäne verschiedene Reduktionsprodukte aufzutreten scheinen, die sich im Absorptionsspektrum, den Schmelzpunkten und der Zusammensetzung unterscheiden. So wurde beispielsweise neuerdings ein krystallisiertes Reduktionsprodukt gefasst, welches in Schwefelkohlenstoff und Petroläther folgende Maxima der Absorptionsbanden hatte:

CS ₂ :	453
Petroläther:	470 446

Diese Substanz ist jedoch kein Kohlenwasserstoff mehr, sondern enthält, wie die Analysen zeigten, ca. 6% Sauerstoff. Wahrscheinlich hat somit während des Reduktionsvorganges gleichzeitig eine Wasseranlagerung stattgefunden.

Die Unbeständigkeit der Hydrierungsprodukte des Lycopins setzt ihrer Reindarstellung grosse Schwierigkeiten entgegen. Die Verhältnisse liegen wie beim sogenannten Dihydro-carotin, welches, wie wir früher hervorhoben, zweifellos eine Mischung verschiedener Reduktionsprodukte darstellt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Lovibondwerte der Leberöle verschiedener Tiere und über Zuwachswirkung verschiedener Vitamin-Präparate

von P. Karrer, H. v. Euler und K. Schöpp.

(27. I. 32.)

Lovibond-Wertbestimmungen sind bisher insbesondere von Leberölen von Fischen, Vögeln und einigen Säugetieren bekannt geworden.

Durch das Entgegenkommen der Zoologischen Gärten von Basel und insbesondere von Zürich, denen wir hierfür unseren besten Dank aussprechen, waren wir in der Lage, die Leberöle zahlreicher Tiere, die den verschiedensten Klassen angehören, hinsichtlich der

Absorptionsbanden in CS ₂						
β -Carotin . .	520	485	450	α -Carotin	511	478 448 m μ
Zeaxanthin .	516	482	450	Blattxanthophyll	508	475 445 m μ

Dieser Umstand sowie die relativ starke optische Aktivität des gesättigten Kohlenwasserstoffs aus Blattxanthophyll vom Smp. 192^o machen es wahrscheinlich, dass letzteres (mit dem Smp. 192^o) ganz oder in überwiegender Menge ein α -Carotinderivat ist. Diese Frage wird auf anderem Wege weiter verfolgt.

Vor kurzem ist ein Hydrierungsprodukt des Lycopins (Dihydro-lycopin) beschrieben worden, welches allerdings wegen seiner ausserordentlichen Unbeständigkeit nicht rein dargestellt werden konnte. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung haben ergeben, dass je nach der Natur und der Menge der verwendeten amalgamierten Aluminiumspäne verschiedene Reduktionsprodukte aufzutreten scheinen, die sich im Absorptionsspektrum, den Schmelzpunkten und der Zusammensetzung unterscheiden. So wurde beispielsweise neuerdings ein krystallisiertes Reduktionsprodukt gefasst, welches in Schwefelkohlenstoff und Petroläther folgende Maxima der Absorptionsbanden hatte:

CS ₂ :	453
Petroläther:	470 446

Diese Substanz ist jedoch kein Kohlenwasserstoff mehr, sondern enthält, wie die Analysen zeigten, ca. 6% Sauerstoff. Wahrscheinlich hat somit während des Reduktionsvorganges gleichzeitig eine Wasseranlagerung stattgefunden.

Die Unbeständigkeit der Hydrierungsprodukte des Lycopins setzt ihrer Reindarstellung grosse Schwierigkeiten entgegen. Die Verhältnisse liegen wie beim sogenannten Dihydro-carotin, welches, wie wir früher hervorhoben, zweifellos eine Mischung verschiedener Reduktionsprodukte darstellt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Lovibondwerte der Leberöle verschiedener Tiere und über Zuwachswirkung verschiedener Vitamin-Präparate

von P. Karrer, H. v. Euler und K. Schöpp.

(27. I. 32.)

Lovibond-Wertbestimmungen sind bisher insbesondere von Leberölen von Fischen, Vögeln und einigen Säugetieren bekannt geworden.

Durch das Entgegenkommen der Zoologischen Gärten von Basel und insbesondere von Zürich, denen wir hierfür unseren besten Dank aussprechen, waren wir in der Lage, die Leberöle zahlreicher Tiere, die den verschiedensten Klassen angehören, hinsichtlich der

Carr-Price-Reaktion zu untersuchen. Bekanntlich geht letztere dem Vitamin-A-Gehalt solcher Öle annähernd parallel.

Das Ergebnis dieser Prüfungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Leberöle der verschiedenen Tierarten ausserordentlich grosse Unterschiede in den *Lovibond*-Zahlen aufweisen. Neben solchen, bei denen sich eine Blaufärbung nach dem Zusatz der Antimontrichloridlösung überhaupt nicht nachweisen liess, gibt es Leberextrakte, deren C. L. O.-Zahl gegen 3000 liegt, also 1000 bis 3000 mal höher als bei mittleren Dorschlebertranen.

Das uns zur Verfügung stehende Tiermaterial bestand fast ausschliesslich aus eingegangenen Tieren, und es ist möglich, dass im einen oder anderen Fall der Vitamin-A-Gehalt der Leber durch eine Krankheit des Tieres eine Modifikation erfuhr. Häufig sind solche Einflüsse allerdings kaum anzunehmen. Klare Beziehungen zwischen *Lovibond*-Zahlen und Art der Tiere oder der natürlichen Ernährungsweise derselben lässt das bisher gesammelte Material noch nicht erkennen. Sehr hohe *Lovibond*-Zahlen werden bei einzelnen Fischen, aber auch bei manchen Vögeln und Reptilien getroffen. Bemerkenswert ist die Vitamin-A-Armut der Leberöle der reinen Carnivoren unter den Säugern (Löwe, Tiger, Seehund). Ferner erscheint es auffallend, dass Tiere, welche ganz oder grösstenteils von den Vitamin-A-reichen Fischen leben, selber sehr wenig dieses Vitamins in ihrer Leber enthalten können (z. B. Seehund, Kormoran). Bekanntermassen hängt der Vitamin-A-Gehalt der Tierlebern sehr stark von der Ernährung der Tiere ab, so dass bei der gleichen Spezies grosse Unterschiede vorkommen können.

Säugetiere:

Bengalischer Tiger	(<i>Felis tigris</i>)	0
Männlicher Löwe	(<i>Felis leo</i>)	0
Junger männlicher Löwe	(<i>Felis leo</i>)	0
Krabbenwaschbär	(<i>Procyon cancrivorus</i>)	0
Seehund	(<i>Phoca vitulina</i>)	0
Bär	(<i>Ursus arctus</i>)	Spuren
Mongozaffe	(<i>Lemur mongoz</i>)	45
Zebra	(<i>Equus zebra</i>)	53
Meerschweinchen	(<i>Cavia porcellus</i>)	5
Klippschliefer	(<i>Hyrax abyssinicus</i>)	25
Löwenaffe	(<i>Hapale rosalia</i>)	85,0

Vögel:

Kormoran	(<i>Phalacrocorax carbo</i>)	0
Kampfläufer	(<i>Pavoncella pugnax</i>)	200
Storch	(<i>Ciconia ciconia</i>)	10,5
Huhn (Normalfutter)	(<i>Gallus</i>)	75
Gans (Normalfutter)	(<i>Anser</i>)	60
Huhn nach Mastung mit Gras und Carotin	Gras und Carotin	400—500
Tukan	(<i>Rhamphastos</i>)	67

Fische:

Binnenseehecht	(<i>Esox lucius</i>)	30
Süsswasserbarsch	(<i>Perca fluviatilis</i>)	29

Plötze	(<i>Leuciscus rutilus</i>)	27
Seezunge	(<i>Solea solea</i>)	350
Lachs	(<i>Salmo salar</i>)	143
Heilbutt	(<i>Hippoglossus hippoglossus</i> ¹⁾)	200
Makrelenhecht	<i>Scombrosox saurus</i> ¹⁾	500
Steinbutt	<i>Rhombus maximus</i> ¹⁾	800
<i>Stereolepis ischinagi</i> ²⁾		ca. 3000
Reptilien:		
Leopardennatter	(<i>Coluber quadrilineatus</i>)	0
Ameivaeidechse		45
Kielschwanzidechse	(<i>Psammotromus algirus</i>)	70
Perleidechse	(<i>Lacerta ocellata</i>)	200
Kronenbasilisk	(<i>Basiliscus americanus</i>)	440
Amphibien:		
Axolotl	(<i>Amblystoma</i>)	0

Im Anschluss an die vorstehenden *Lovibond*-Messungen führen wir die Ergebnisse der biologischen Prüfung verschiedener Vitamin-A-Präparate und Vitamin-A-Ester an. Die betreffenden Präparate und Verbindungen wurden bereits beschrieben³⁾. Die nachfolgend aufgeführten Gewichtszunahmen sind die Mittelwerte von 4 bis 6 Versuchen, von denen sich jeder auf 40 Tage erstreckte.

	C.L.O. ⁴⁾	Tagesdosis	Gewichtszunahme per Tag
Vitamin A aus <i>Scombrosox saurus</i> , regeneriert aus dem p-Nitro-benzoesäureester	8000	1,2 γ	0,45 g
Vitamin-A-Stearat aus <i>Scombrosox saurus</i>	3000	4 γ	0,5 g
Vitamin-A-Acetat aus <i>Scombrosox saurus</i>	7000	2 γ	0,70 g
Vitamin A aus <i>Hippoglossus hippoglossus</i>	8800	1 γ	0,4 g
Vitamin A aus Steinbutt	9800	0,5 γ	0,9 g
„ A „ „	9800	0,3 γ	0,55 g
Nach der fraktionierten Adsorption an Kaolin von dem Adsorbens nicht adsorbierter Anteil von <i>Hippoglossus hippoglossus</i> -Vitamin-A	8000	1 γ	0,8 g
do.	8000	0,5 γ	0,5 g

Chemische Institute der Universitäten Stockholm und Zürich.

¹⁾ Vgl. hierzu die Abhandlungen von *H. v. Euler*, *P. Karrer* und Mitarbeitern, *Helv.* **14**, 1036, 1040, 1431 (1931).

²⁾ Diesen Tran verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. *Tsujimoto* in Tokio. P. K.

³⁾ *Helv.* **14**, 1036, 1040, 1431 (1931).

⁴⁾ Diese C.L.O.-Bestimmungen wurden nach der Formel

$$\frac{20 \times \text{abgelesener Blauwert}}{\text{mg Substanz per cm}^3}$$

berechnet (Pharmacopoeia Commission Reports, Report of Cod-liver oil colour test sub-committee, March 1931, London), während den früheren Angaben die an sich genauere Formel

$$\frac{22 \times \text{abgelesener Blauwert}}{\text{mg Substanz per cm}^3}$$

zu Grunde gelegt worden war.

Zur Kenntnis der Carr-Price-Reaktion an Carotinoiden

von Beth v. Euler und P. Karrer.

(27. I. 32.)

Da an denselben Carotinoïd-Präparaten bei der Untersuchung der Blaufärbung mit Antimontrichlorid nach *Carr* und *Price* oft wechselnde Resultate erhalten wurden, haben wir in Stockholm und Zürich Neubestimmungen der Blauwerte einiger Carotinoïde ausgeführt, wobei die gleichen, von *P. Karrer* hergestellten Präparate untersucht wurden.

Wir führen die Messungen in folgender Weise aus:

Zu 0,2 cm³ der Lösung der zu untersuchenden Substanz in Chloroform werden 2 cm³ einer Antimontrichloridlösung bestimmter Konzentration aus einer Mikrobürette zugefügt und die Farbe wird in einem Tintometer nach *Lovibond* bei 10 mm Schichtdicke bestimmt. Wenn eine besonders schnelle Mischung wünschenswert ist, messen wir die 2 cm³ SbCl₃-Lösung in einem kleinen Gefäss ab und giessen sie dann zu der Probe, die schon im Tintometergefäss abgemessen ist.

Zur Herstellung der Antimontrichloridlösung wird Chloroform gewaschen, getrocknet und destilliert und dann bei 20° mit getrocknetem und mit Chloroform gewaschenem Antimontrichlorid gesättigt.

Die Berechnung der C.L.O.-Werte (cod-liver oil-Werte¹⁾) geschieht nach folgender Formel:

$$\text{C.L.O.} = \frac{20 \times \text{abgelesener Blauwert}}{\text{mg Substanz per cm}^3}$$

Die in Zürich erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die in Stockholm gemessenen in Tabelle 2.

Die Werte der letzten Spalte von Tabelle 2 sind der Tabelle 1 entnommen.

Wie man sieht, sind die Differenzen der C.L.O.-Werte der beiden Beobachter bei den untersuchten Carotinoiden verschieden gross. Über die einzelnen Carotinoïde sind folgende Angaben zu machen.

¹⁾ Pharmacopoeia Commission Reports, Report of Cod-liver oil colour test subcommittee, March 1931. London.

Tabellø 1.

	Eingewogene Menge in mg, in 25 cm ³ CHCl ₃	mg per cm ³	Sekunden	blau	gelb	C.L.O.
Carotin	4,42	0,177	10	4,5	1,6 (0,8 rot)	508,
			60	4,1	1,4 (0,8 rot)	463
			120	3,8	1,3 (0,8 rot)	429
			180	3,2	1,1 (0,8 rot)	361
Lycopin	5,2 (geløst in 20 cm ³)	0,26	30	2,3	1,4	177
			60	3,0	1,5	231
			120	3,3	1,7	253
			180	3,7	1,7	284
Xanthophyll	5,9	0,236	30	4,5	1,5	381
			60	4,9	1,7	415
			120	5,1	1,9	432
			30	4,1	1,6	347
			60	5,0	1,9	423
			120	5,0	1,9	423
Zeaxanthin	4,6	0,184	30	4,3	1,6	467
			60	4,5	1,6	489
			120	4,6	1,6	500
			30	4,2	1,6	456
			60	4,4	1,6	478
			120	4,6	1,6	500
Capsanthin	5,4	0,216	60	3,5	1,1 (0,2 rot)	324
			120	3,5	1,3 (0,3 rot)	324
			180	3,4	1,3 (0,3 rot)	314
			60	3,3	1,2 (0,3 rot)	305
			120	3,5	1,2 (0,3 rot)	324
			180	3,5	1,2 (0,3 rot)	324
			300	3,7	1,2 (0,6 rot)	342
Bixin	2,1	0,084	30	5,4	2,3	1285
			60	6,3	2,5	1500
			120	6,0	1,4	1428
			30	5,0	2,3	1190
			60	6,2	4,0	1476
			120	5,9	4,0	1405
			180	5,2	4,0	1238
Dihydro-bixin- methylester	4,2	0,168	30	6,0	2,4	714
			60	5,5	2,4	654
			120	5,4	2,4	643
	3,9	0,156	30	5,4	2,3	692
			60	5,2	2,3	666
			120	5,1	2,3	653
Dihydro-bixin . . .	3,727 (in 50 cm ³ CHCl ₃)	0,0745	10	4,5	1,6	1207
			60	3,8	1,3	1019

Tabelle 2.

Substanz	Eingewog. Menge in 25cm ³ , mg	mg per cm ³	Sekunden	Blau	Gelb	Rot	C. L. O. <i>Euler</i>	C. L. O. <i>Karrer</i>
β -Carotin .	4,3	0,1720	5—10	3,9	0,9	—	453	508
Lycopin . .	4,95	0,198	30	2,8	1,4	0,1	283	177
			60	3,0	1,4	—		231
			120	3,4	1,4		343	253
			300	3,9	1,4		400	
Xanthophyll	4,12	0,1648	60 max.	3,3	1,4		405	419
Zeaxanthin.	4,5	0,180	10	3,1	1,0	0,2		
			30	3,8	1,0	0,1		467
			60	3,8	1,1	—	427	489
			90	3,6	1,1			
Capsanthin .	7,9	0,316	10	3,4	2,0	8,2	215	
			60	3,7	2,0	2,3	235	324
			120	3,9	2,0	1,0	247	324
Bixin . . .	1,98	0,079	10	3,9	1,4	0,2		
			30	4,2	1,4	0,2	1068	1190
			60	4,0	1,4	0,2		1476
Dihydro- bixin . .	2,75	0,110	10	5,2	1,2	—		
			30	5,2	1,2	—		
			60	5,2	1,2	—	950	
			120	5,0	1,2	—		
	1,375	0,055	10	3,1	1,1		1127	1207
			30	3,2	1,0		1164	
			120	3,1	1,0			
γ -Crocetin	4,15	0,166	100	5,7	6,2	0,2	686	
			180	5,5	3,7	—		
			270	4,7	3,7			

β -Carotin. Die Abweichung von 10% zwischen unseren Resultaten ist grösser als der Ablesungsfehler bei der Bestimmung der Farbe im Tintometer bei gleicher Beleuchtung. Die verschiedenen Ablesungen bei einer Blaufärbung von 3—4 *Lovibond*-Einheiten (Glas-Standard) stimmen auf 0,1 Einheit genau, also auf rund 3%. Die Grösse der Ablesungsfehler bei den verschiedenen Konzentrationen hängt von der Stärke der Beleuchtung ab. Die Übereinstimmung der C.L.O.-Werte für die verschiedenen Konzentrationen bei den Versuchen von *B. v. E.* ist aus Fig. 1 zu ersehen. Die Ablesungen für Konzentrationen 0,3—0,1 mg per cm³ geben also den gleichen C.L.O.-Wert.

Nach *Heilbron, Gillam* und *Morton*¹⁾ wird die Intensität der einen Absorptionsbande der blauen Lösung von Vitamin A + SbCl₃

¹⁾ *Heilbron, Gillam* und *Morton*, *Biochem. J.* **25**, 1352 (1931).

Blaufärbung des β -Carotins als Konz.-Funktion.

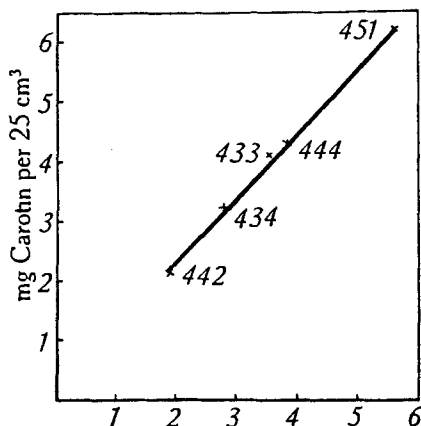


Fig. 1.

Lovibond-Einheiten der Blaufärbung.

Für jeden Versuchspunkt sind die C.L.O.-Einheiten angegeben.

(600—620 $m\mu$) bedeutend reduziert, wenn man zuerst ein wenig und dann mehr der Antimontrichloridlösung zugibt. Da *B. v. E.* an gewissen Carotinoiden, z. B. Bixin, ein ähnliches Verhalten bemerkt hat, nämlich, dass Spuren von Antimontrichlorid, welche sich vor Einführung der Carotinoidlösung im Reaktionsgefäß befinden, die Farbenintensität und vor allem die Zeit bis zum Eintritt der maximalen Farbe beeinflussen, wurde in Stockholm Carotin in dieser Hinsicht untersucht.

- a) 0,2 cm³ der Carotinslösung (0,172 mg per cm³) + 0,22 cm³ SbCl₃-Lösung + (nach 20'') 1,78 cm³ SbCl₃-Lösung:
sofort nach dem letzten Zusatz 2,9 Blau, 1,0 Gelb, C.L.O. = 337
- b) 0,2 cm³ SbCl₃-Lösung + 0,2 cm³ der Carotinslösung + 1,8 cm³ der SbCl₃-Lösung
sofort 3,9 Blau, 1,0 Gelb C. L. O. = 453.
- c) Schnelle Mischung von vorher abgemessenen Quantitäten:
5'' 3,8 Blau, 1,0 Gelb C. L. O. = 442
- d) Allmähliches Zufließen der SbCl₃-Lösung aus der Bürette:
5—10'' 3,9 Blau, 1,0 Gelb C. L. O. = 453.

Nur im Fall a) wurde ein abweichender Wert erhalten, was darauf beruht, dass eine Zeit von 30—40'' seit dem ersten Zusatz verfloßen war, und somit das Maximum der Farbenintensität schon überschritten gewesen sein dürfte.

Die Veränderung der Farbe als Funktion der Zeit ist aus Fig. 2 zu sehen. Da die Farbenintensität ein scharfes Maximum innerhalb des Zeitraumes von 10'' hat, so dürfte dieses Maximum als die charakteristische Farbe für Carotin + SbCl₃ angesehen werden.

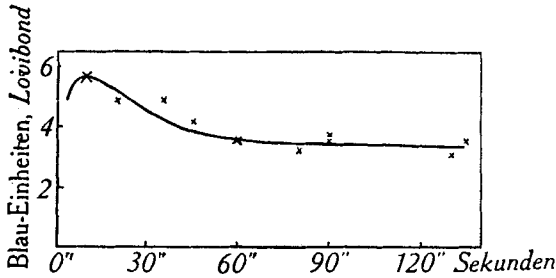


Fig. 2.
 β -Carotin 0,248 mg/cm³
 Änderung der Blaufärbung mit der Zeit.

Da Carotin relativ beständig ist, so dass die Chloroformlösung sich sogar innerhalb einiger Tage nicht verändert, ein deutliches Maximum der blauen Farbe in 5—10'' zeigt und da das Maximum der Farbe unabhängig von der Art der Mischung ist, wenn man das Maximum nur nicht übersieht, und da also die Messung des C.L.O.-Wertes bei Carotin keine besonderen Schwierigkeiten bietet, so sehen wir die über 3% hinausgehenden Abweichungen der beiden Beobachter als eine Folge der Verschiedenheit der Lichtquellen an. Um einheitliche Resultate zu gewährleisten, wäre es deshalb notwendig, eine zweckmässige künstliche Beleuchtungsquelle festzustellen. Gegenwärtig wird in Stockholm gegen ein Pergamentpapier beobachtet, welches das diffuse Tageslicht von Westen durchlässt, während in die Zürcher-Apparatur diffuses Tageslicht von Süden einfällt. Gibt man dem β -Carotin die C.L.O.-Zahl ca. 500 (497 Messung P. K.), so ist diejenige der besten Vitamin-A-Präparate aus Fischtranen, gemessen in derselben Apparatur unter analogen äusseren Bedingungen, 18—19mal höher.

Lycopin. Die Änderung der blauen Farbe mit der Zeit ist aus der Fig. 3 ersichtlich. Der allmählich steigende Verlauf der

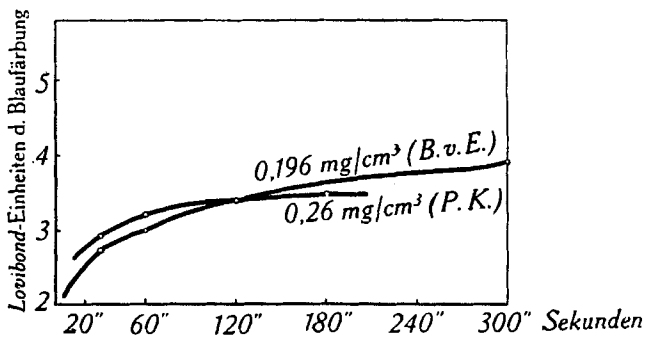


Fig. 3.
 Blaufärbung von Lycopin + SbCl₃ als Funktion der Reaktionszeit.

Kurve zeigt sich, wie schnell auch die Reaktionslösungen gemischt wurden und wie verschieden innerhalb gewisser Grenzen auch die Konzentrationen waren (0,4 bis 0,13 mg/cm³).

Die Fig. 4 zeigt die Unabhängigkeit der C.L.O.-Werte des Xanthophylls von der Konzentration. Die gleichen C.L.O.-Werte wurden erhalten, unabhängig von der Art der Mischung der Reaktionslösungen.

Blaufärbung Xanthophyll + SbCl₃ als Konzentrationsfunktion.

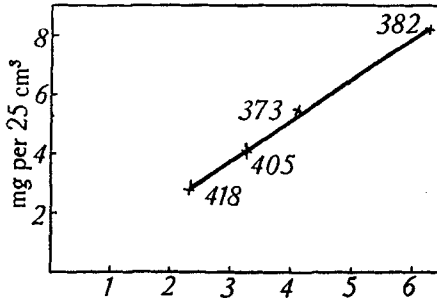


Fig. 4.

Lovibond-Einheiten der Blaufärbung.

Die in der Figur angegebenen Zahlen bedeuten C.L.O.-Einh.

Dihydro-bixin sowie Bixin sind hinsichtlich ihrer Blaufärbung gegen die Art und Weise ihrer Mischung mit Antimontrichlorid-Lösung sehr empfindlich. Man muss das Tintometergefäß zwischen jeder Messung von den geringsten Spuren von Antimontrichlorid-Lösung reinigen und die Mischung möglichst rasch ausführen. Ohne besondere diesbezügliche Vorsichtsmassregeln sind in Stockholm folgende C.L.O.-Werte mit der in der Tabelle angegebenen Lösung von Dihydro-bixin erhalten worden:

	30''	60''	120''	
Blau	2,6	2,8	2,9	Hieraus C.L.O. (60'') = 511
Gelb	0,9	0,9	0,9	

Die in der Tabelle 2 aufgenommenen Werte 950 und 1127 wurden in einem genau gereinigten Gefäß erhalten, wobei im voraus abgemessene Quantitäten der Reaktionslösungen rasch gemischt wurden. Für zwei verschiedene Konzentrationen wurden verschiedene C.L.O.-Werte erhalten; zur Aufstellung einer Konzentrationskurve hat das Präparat nicht ausgereicht.

Bei Bixin ist der Einfluss der Mischungsart noch ausgeprägter. Ohne Einhaltung der oben erwähnten Vorsichtsmassregeln erhielt *B. v. E.* mit einer Lösung von 0,158 mg Bixin per cm³ Blauwerte, die aus der Kurve der Fig. 5 ersichtlich sind, wobei darauf aufmerksam

gemacht werden muss, dass die Zeiten in Minuten und nicht in Sekunden ausgedrückt sind.

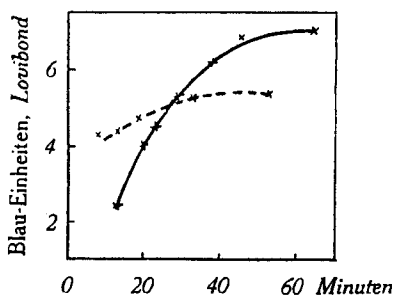


Fig. 5.

Bixin. Änderung der Blaufärbung mit der Zeit.

— unbelichtet

-x-x-x- 60'' in 20 cm Abstand mit Quarzlampe belichtet.

Die Farbe tritt also in diesem Falle ausserordentlich langsam hervor. Die Reaktion kann durch Bestrahlung mit einer Quarzlampe beschleunigt werden. Das Maximum der Blaufärbung ist dann aber bedeutend niedriger.

Zusammenfassung.

Die *Carr-Price*-Reaktionen verschiedener Carotinoide sind von der Reaktionszeit, der Mischungsart usw. verschieden abhängig. Einen gewissen Einfluss scheint ausserdem die Beleuchtung der Apparatur zu haben.

Wenn bei der *Carr-Price*-Reaktion die Blaufärbung ein Maximum innerhalb der drei ersten Minuten aufweist, wird diese Blaufärbung geeignet zur Berechnung des C.L.O.-Wertes verwendet.

Die Genauigkeit der C.L.O.-Bestimmung der Carotinoide nach der oben angegebenen Methode schätzen wir zu etwa 10%.

Chemische Institute der Universitäten Stockholm u. Zürich.

Spektrometrische Messungen an Carotinoiden

von H. v. Euler, P. Karrer, E. Klusmann und R. Morf.

(27. I. 32.)

Im Anschluss an eine quantitative Untersuchung über die *Carr-Price*-Reaktion verschiedener Carotinoide sind die Absorptionsmaxima der Mischungen der Carotinoide mit Antimontrichlorid in Chloroform spektrometrisch gemessen worden.

gemacht werden muss, dass die Zeiten in Minuten und nicht in Sekunden ausgedrückt sind.

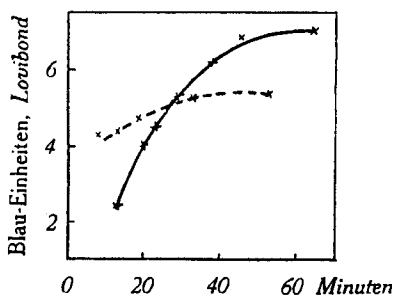


Fig. 5.

Bixin. Änderung der Blaufärbung mit der Zeit.

— unbelichtet

x-x-x-x-x 60'' in 20 cm Abstand mit Quarzlampe belichtet.

Die Farbe tritt also in diesem Falle ausserordentlich langsam hervor. Die Reaktion kann durch Bestrahlung mit einer Quarzlampe beschleunigt werden. Das Maximum der Blaufärbung ist dann aber bedeutend niedriger.

Zusammenfassung.

Die *Carr-Price*-Reaktionen verschiedener Carotinoide sind von der Reaktionszeit, der Mischungsart usw. verschieden abhängig. Einen gewissen Einfluss scheint ausserdem die Beleuchtung der Apparatur zu haben.

Wenn bei der *Carr-Price*-Reaktion die Blaufärbung ein Maximum innerhalb der drei ersten Minuten aufweist, wird diese Blaufärbung geeignet zur Berechnung des C.L.O.-Wertes verwendet.

Die Genauigkeit der C.L.O.-Bestimmung der Carotinoide nach der oben angegebenen Methode schätzen wir zu etwa 10%.

Chemische Institute der Universitäten Stockholm u. Zürich.

Spektrometrische Messungen an Carotinoiden

von H. v. Euler, P. Karrer, E. Klusmann und R. Morf.

(27. I. 32.)

Im Anschluss an eine quantitative Untersuchung über die *Carr-Price*-Reaktion verschiedener Carotinoide sind die Absorptionsmaxima der Mischungen der Carotinoide mit Antimontrichlorid in Chloroform spektrometrisch gemessen worden.

Die Konzentration der Lösungen betrug 1 mg Carotinoid per 20 cm³ Chloroform.

Alle Experimentatoren auf diesem Gebiet kennen die raschen Farbenveränderungen, die bei Zusatz von Antimontrichlorid-Lösungen zu Carotinoiden auftreten, und die Schwierigkeiten, welche bei Versuchen zu quantitativen Messungen daraus erwachsen.

Wir stellen die beobachteten Absorptionsmaxima in folgender Tabelle zusammen (Schichtdicke 13 mm).

Carotinoid	Absorptionsmaxima nach Mischung mit SbCl ₃ , m μ
β -Carotin	590, 542
Capsanthin	Allgemeine Absorption in Rot
Zeaxanthin	590, Allgemeine Absorption in Rot
Xanthophyll.	586, „ „ „ „
Fucoxanthin.	Allgemeine Absorption in Rot
Bixin	526, 489 „ „ „
Dihydro-bixin	457 „ „ „
Dihydro- α -Crocetin . .	605, 550, 490
Lycopin.	Allgemeine Absorption in Rot

Man bemerkt, dass die Carotinoide mit Carotinstruktur: Carotin, Zeaxanthin, Blatt-Xanthophyll, Lutein hinsichtlich des Absorptions-Maximums 590—586 übereinstimmen¹⁾.

Die Antimontrichlorid-Reaktion ist für die Vitamin-A-Bestimmung in Leberölen ausgearbeitet und an Tranen auch am meisten studiert worden. Die Absorptionsmaxima der blauen Chloroform-Lösungen der Trane nach Antimontrichlorid-Zusatz sind im Gebiet 620—610 m μ und 574—570 m μ gefunden worden:

Es seien hier einige unserer Werte angegeben:

Präparat	Absorptions-Maxima mit SbCl ₃
Unverseiftes Extrakt von Hühnerleber	620, 574 m μ
Makrelentran-Vitamin A (Präp. v. P. K.)	620, 574 m μ
Steinbuttentran-Vitamin A (Präp. v. P. K.)	620, 573 m μ

Über die Zusammengehörigkeit der Banden 620 m μ und 574 bis 570 m μ wollen wir uns hier noch nicht aussprechen²⁾.

An den oben erwähnten Carotinoiden sind auch die Absorptions-Maxima der reinen Chloroform-Lösungen untersucht worden, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

¹⁾ Siehe hierzu *Gillam und Morton*, *Biochem. J.* **25**, 1346 (1931).
²⁾ Siehe hierzu *Morton, Heilbron und Thompson*, *Biochem. J.* **25**, 20 (1931); *Gillam und Morton*, *Biochem. J.* **25**, 1346 (1931).

Carotinoid	Schichtdicke in mm	Absorptionsmaxima
β -Carotin	3,16	497, 466 m μ
Capsantin	3,16	491, 455 m μ
Zeaxantin	1,26	494, 462, 429 m μ
Xanthophyll.	1,26	487, 456, 428 m μ
Bixin	1,26	502, 470, 439 m μ
Dihydro-bixin	7,93—1	431, 407, 387 m μ
Dihydro- α -crocetin	12,64—3,16	386, 365, 347 m μ
Lycopin.	7,93	517, 480, 453 m μ
γ -Crocetin	1,26	464, 437 m μ
Fucoxanthin.	2,0	492, 457 m μ
Vitamin-A-Präp.	12,64—3,16	328 m μ

Bei Dihydro-bixin, Dihydro- α -crocetin und Vitamin A wurde beim Photographieren die Schichtdicke zwischen den in Spalte 2 angegebenen Schichtdicken variiert.

Da Vitamin A im Ultraviolett eine charakteristische Absorptionsbande zeigt, haben wir versucht, diese den Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung des Vitamins dienstbar zu machen.

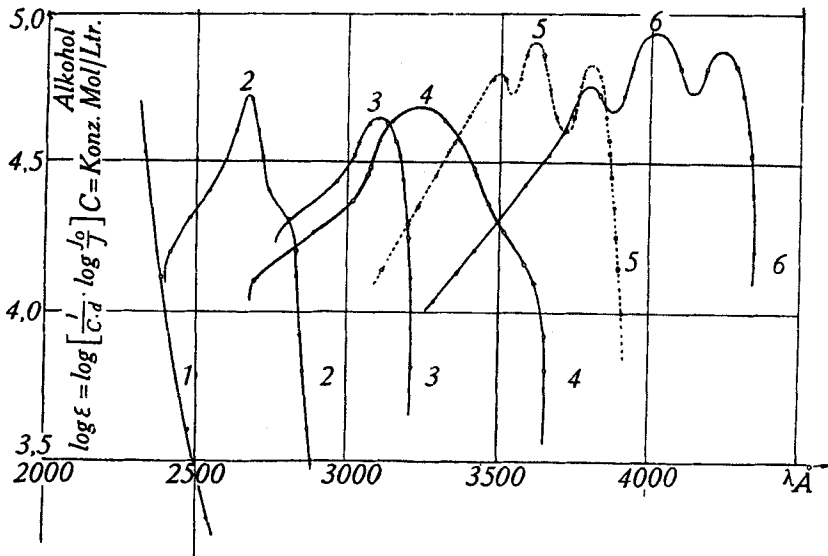


Fig. 1.

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Sorbinalkohol, 2 |⁻;
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Octatrienol, 3 |⁻;
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Decatetraenol, 4 |⁻;
4. Vitamin A;
5. Dihydro-crocetin, 6 |⁻;
6. Dihydro-bixin-methylester, 8 |⁻.

Zu diesem Zweck wurden die folgenden sechs Substanzen, die sich durch steigende Anzahl konjugierter Doppelbindungen unterscheiden, bezüglich ihres Absorptionsspektrums in Äthylalkohol verglichen

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	Sorbinalkohol ¹⁾	2 [—]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	Octatrienol ¹⁾	3 [—]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	Decatetraenol ¹⁾	4 [—]
Vitamin A		
Dihydro-croctetin		6 [—]
Dihydro-bixin-methylester		8 [—]

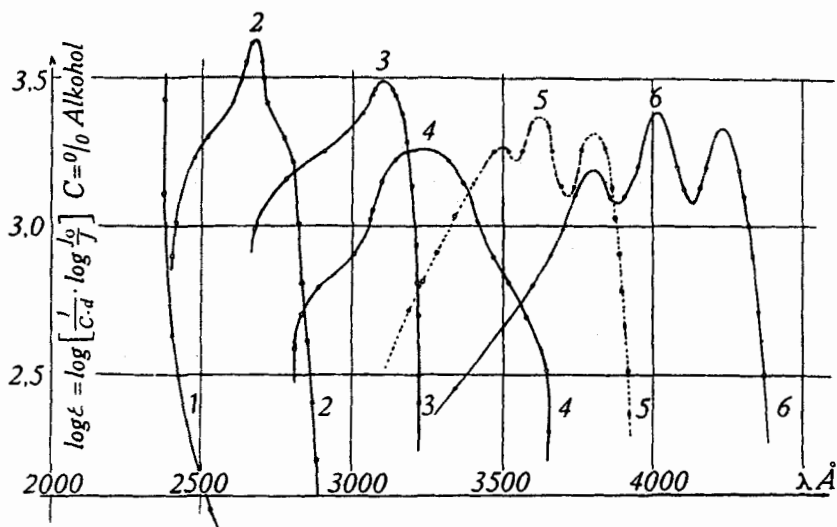


Fig. 2.

1. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Sorbinalkohol, 2 |[—];
2. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Octatrienol, 3 |[—];
3. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Decatetraenol, 4 |[—];
4. Vitamin A;
5. Dihydro-croctetin, 6 |[—];
6. Dihydro-bixin-methylester, 8 |[—]

Aus den vorstehenden Absorptionskurven geht hervor, dass die Absorptionsbanden der genannten Verbindungen mit zunehmender Anzahl konjugierter Äthylendoppelbindungen in der Richtung der zunehmenden Wellenlängen verschoben werden²⁾. Das Absorptionsmaximum des Vitamins A kommt hierbei zwischen diejenigen des Decatetraenols mit 4, und des Dihydro-croctetins mit 6 konjugierten

¹⁾ Ich erhielt diese 3 Alkohole von Herrn Privat-Dozent Dr. Reichstein, Zürich, dem ich dafür bestens danke.
P. Karrer.

²⁾ Vergleiche hierzu die Messungen der Absorptionskurven der Diphenyl-poly-ene und verwandter Substanzen durch Dan Radulescu (B. 64, 2225 (1931) u. a. a. O.), die zu ähnlichen Ergebnissen führten.

Äthylendoppelbindungen zu liegen. Dies scheint uns darauf hinzuweisen, dass Vitamin A 5 Doppelbindungen enthält, wie dies in der Vitamin-A-Formel, die der eine von uns zur Diskussion gestellt hat¹⁾, zum Ausdruck kommt. Dihydro-crocetin und Dihydro-bixin enthalten allerdings ausser ihren 6 bzw. 8 konjugierten Äthylenbindungen noch zwei Carboxyle; indessen stehen diese mit den Äthylendoppelbindungen nicht in Konjugation und ausserdem absorbiert die Carboxylgruppe im kurzwelligen Ultraviolett, so dass ihr Einfluss auf die Absorptionsbanden in unseren Verbindungen vermutlich gering sein dürfte. Auch ohne diese beiden Vergleichsobjekte bleibt die Tatsache bestehen, dass die Absorptionsbande des Vitamins A gegenüber derjenigen des Tetraenols verschoben ist. Diese Verschiebung ist vielleicht nicht so gross, dass die Lage des Vitamin-A-Absorptionsmaximums mit vier Doppelbindungen unvereinbar wäre; gegen das Vorkommen von nur 4 konjugierten Doppelbindungen in Vitamin-A spricht aber die gelbe Farbe, die allgemein erst mit 5 Doppelbindungen auftritt; auch Decatetraenol ist farblos.

Von Interesse ist sodann, dass von den 3 Absorptionsmaxima, die beim Dihydro-crocetin, Dihydro-bixin und allen höheren Carotinoiden bzw. Poly-enen ausgeprägt vorkommen, beim Octatrienol, Decatetraenol und Vitamin-A neben dem Hauptmaximum mindestens noch ein zweites in der Absorptionskurve angedeutet erscheint.

Einfluss der Temperatur auf die Absorption der β -Carotin-Antimontrichlorid-Lösungen.

Schon in einer der ersten Arbeiten, welche den Zusammenhang zwischen Vitamin A und Carotin klarlegten, wurde versucht, die Farbenreaktion des Carotins mit Antimontrichlorid quantitativ zu messen, und in Untersuchungen von *Karrer* und *Euler* wurden die damals bekannten Carotinoide hinsichtlich der gleichen Reaktion vergleichend untersucht.

Seither haben wir die Blaufärbung der Carotinoide mit Antimontrichlorid, welche aus einem ziemlich verwickelten Vorgang resultiert, weiter studiert, so dass nunmehr genauere Angaben über die kolorimetrisch messbaren Farbenveränderungen bei der Mischung der Carotinoide mit Antimontrichlorid vorliegen. Die Teilvorgänge dieser Reaktion sind noch nicht aufgeklärt. Es handelt sich um die Bildung von leicht dissoziierbaren Molekularverbindungen und gleichzeitige Veränderung des Carotinoids. Aus der Verbindung mit letzterem lässt sich das Antimonsalz durch Chloroform zum grossen Teil wieder auswaschen. Durch Wasser werden diese Verbindungen hydrolysiert.

¹⁾ Helv. 14, 1434 (1931). Die zweite Formel mit 6 konjugierten Doppelbindungen, die noch als möglich diskutiert worden ist, kommt auf Grund des Ultraviolett-Absorptionsspektrums des Vitamins-A und neuerer präparativer Resultate kaum noch in Betracht.

Die Temperatur übt auf die *Carr-Price*-Reaktion einen zweifachen Einfluss aus. Erstens tritt, wie immer, mit steigender Temperatur eine Reaktionsbeschleunigung ein, und zweitens eine Verschiebung des Endzustandes, und zwar vermutlich nicht nur eine Änderung des Dissoziationsgrades, sondern auch ein Wechsel der Bindungsstellen.

Wir haben an einem (fast reinen) β -Carotin orientierende Versuche angestellt und folgende Absorptionsmaxima erhalten:

Mischung: 1 mg Carotin + 2 cm³ gesättigte SbCl₃-Lösung

0°	587	535	488	460 m μ
10°	590	540	493	460 m μ
65°	604		498	m μ

Wir finden also im Endzustand eine mit steigender Temperatur zunehmende Verschiebung gegen Rot.

In diesem Zusammenhang mag auch erwähnt werden, dass die Absorptionsmaxima der reinen Carotin-Lösungen (in Chloroform) sich im Gegenteil mit steigender Temperatur gegen Blau verschieben.

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der Universitäten.

Pflanzenfarbstoffe XL.

Zur Kenntnis des oxydativen Abbaus der Anthocyane.

Konstitution des Malvons

von P. Karrer und G. de Meuron.

(29. I. 32.)

In einer einige Jahre zurückliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die natürlich vorkommenden Anthocyanfarbstoffe durch Wasserstoffperoxyd oxydativ abbauen lassen¹⁾. In einem Fall, nämlich beim Malvin, gelang es, ein Zwischenprodukt dieses Abbaus, das schön krystallisierende Malvon, zu fassen, dessen eingehenderes Studium schon deswegen wichtig schien, weil es Aufschlüsse über den Mechanismus des oxydativen Abbaus der Anthocyane unter der Einwirkung von Perhydrol versprach.

Malvon spaltet, wie wir s. Zt. festgestellt haben, überaus leicht Syringasäure ab; diese Zersetzung beobachtet man schon beim Erhitzen der Verbindung in Wasser; noch leichter erfolgt sie bei Anwesenheit von etwas Alkali oder Säure. Eine zweite bemerkens-

¹⁾ P. Karrer, R. Widmer, A. Helfenstein, W. Hürlimann, O. Nievergelt und P. Monsarrat-Thoms, *Helv.* **10**, 729 (1927).

Die Temperatur übt auf die *Carr-Price*-Reaktion einen zweifachen Einfluss aus. Erstens tritt, wie immer, mit steigender Temperatur eine Reaktionsbeschleunigung ein, und zweitens eine Verschiebung des Endzustandes, und zwar vermutlich nicht nur eine Änderung des Dissoziationsgrades, sondern auch ein Wechsel der Bindungsstellen.

Wir haben an einem (fast reinen) β -Carotin orientierende Versuche angestellt und folgende Absorptionsmaxima erhalten:

Mischung: 1 mg Carotin + 2 cm³ gesättigte SbCl₃-Lösung

0°	587	535	488	460 m μ
10°	590	540	493	460 m μ
65°	604		498	m μ

Wir finden also im Endzustand eine mit steigender Temperatur zunehmende Verschiebung gegen Rot.

In diesem Zusammenhang mag auch erwähnt werden, dass die Absorptionsmaxima der reinen Carotin-Lösungen (in Chloroform) sich im Gegenteil mit steigender Temperatur gegen Blau verschieben.

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der Universitäten.

Pflanzenfarbstoffe XL.

Zur Kenntnis des oxydativen Abbaus der Anthocyane.

Konstitution des Malvons

von P. Karrer und G. de Meuron.

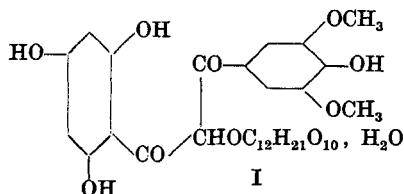
(29. I. 32.)

In einer einige Jahre zurückliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die natürlich vorkommenden Anthocyanfarbstoffe durch Wasserstoffperoxyd oxydativ abbauen lassen¹⁾. In einem Fall, nämlich beim Malvin, gelang es, ein Zwischenprodukt dieses Abbaus, das schön krystallisierende Malvon, zu fassen, dessen eingehenderes Studium schon deswegen wichtig schien, weil es Aufschlüsse über den Mechanismus des oxydativen Abbaus der Anthocyane unter der Einwirkung von Perhydrol versprach.

Malvon spaltet, wie wir s. Zt. festgestellt haben, überaus leicht Syringasäure ab; diese Zersetzung beobachtet man schon beim Erhitzen der Verbindung in Wasser; noch leichter erfolgt sie bei Anwesenheit von etwas Alkali oder Säure. Eine zweite bemerkens-

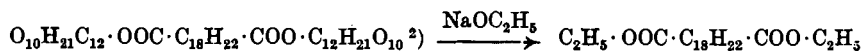
¹⁾ P. Karrer, R. Widmer, A. Helfenstein, W. Hürlimann, O. Nievergelt und P. Monsarrat-Thoms, *Helv.* **10**, 729 (1927).

werte Eigenschaft des Malvons wurde in seiner Fähigkeit, in wässriger Lösung mit Phenylhydrazin zu reagieren, gefunden; gleichzeitig spaltet sich von den 2 in der Molekel des Malvons enthaltenen Glucoseresten einer ab. Die leicht verlaufende Verseifung zu Syringasäure und die Bildung der Phenylhydrazinverbindung liessen die Vermutung zu, dass im Malvon ein β -Diketon vorliege, für welches unter ausdrücklichem Vorbehalt die Formel I diskutiert worden ist:

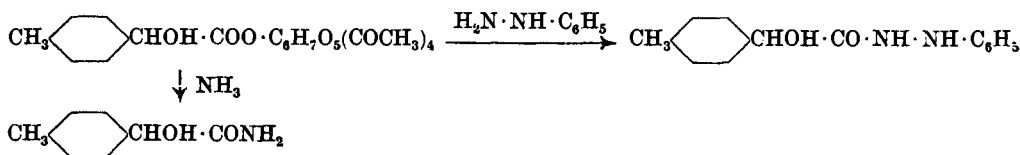


Beobachtungen, die wir am Crocin, dem α -Crocetin-digentiobioseester, gemacht haben¹⁾, waren der erste Anstoss, die Malvonformel einer Revision zu unterziehen.

Im Crocin lässt sich nämlich der esterartig gebundene Zucker überaus leicht abspalten; wählt man hierfür verdünnte alkoholische Natronlauge, so bildet sich infolge eines Umesterungsprozesses in vorzüglicher Ausbeute Crocetin-diäthylester; bei Verwendung von methylalkoholischem Alkali Crocetin-dimethylester.



Mit anderen Zuckerestern lassen sich ähnliche Austauschreaktionen mit bemerkenswerter Leichtigkeit vollziehen. Erhitzt man z. B. den Tetracetyl-glucoseester der p-Methyl-mandelsäure in wässrig-alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin, so gewinnt man in guter Ausbeute das Phenylhydrazid, mit Ammoniak das Amid dieser Säure:



Dies brachte uns zuerst auf den Gedanken, dass im Malvon nicht ein Keton, sondern ein Zuckerester vorliegen könnte und dass das mit Phenylhydrazin daraus entstehende Produkt nicht ein Ketonphenylhydrazon, sondern das Hydrazid einer Säure ist. Das übrige Verhalten des Malvons lässt sich mit dieser neuen Auffassung besser

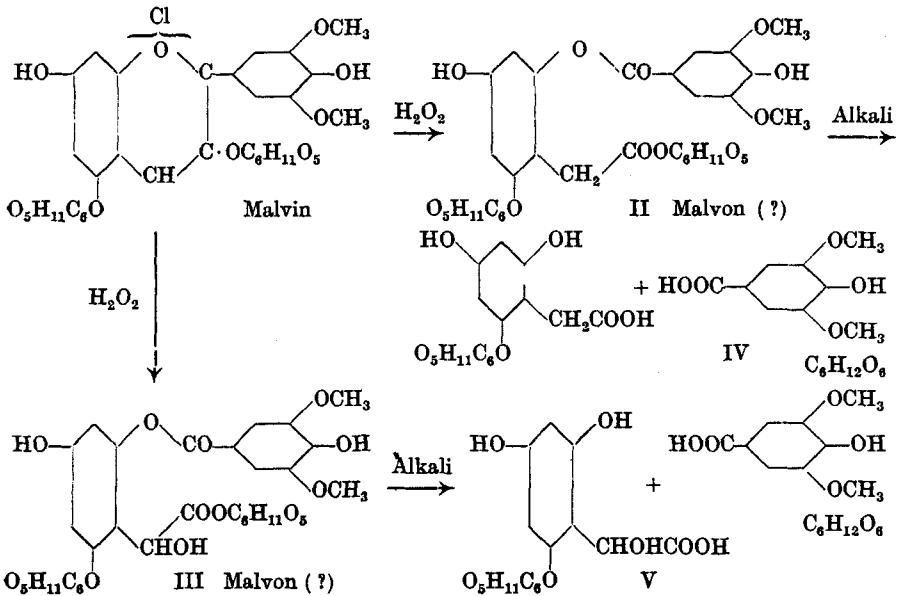
¹⁾ Helv. 13, 392 (1930).

²⁾ Wir verwenden hier für Crocetin die von R. Kuhn und L'Orsa kürzlich (B. 64, 1732 (1931)) neu vorgeschlagene Formulierung $\text{C}_{18}\text{H}_{22}(\text{COOH})_2$, die um CH_2 reicher ist als die alte, womit wir indessen diese Frage nicht als abgeschlossen betrachten möchten.

vereinen als mit der alten. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Malvon beim Behandeln mit 2-n. NaOH schon bei Zimmertemperatur den Syringasäurerest quantitativ abspaltet und gleichzeitig wird 1 Mol Glucose entfernt. Die Leichtigkeit und Vollständigkeit dieser Hydrolyse lässt sich mit der Auffassung, dass ein β -Diketon im Sinne der Formel I zersetzt wurde, nicht gut erklären. Verständlicher wird der Vorgang, wenn es sich um eine Esterspaltung handelt, wobei die esterartig gebundene Syringasäure und eine esterartig gebundene Glucosegruppe der Hydrolyse verfallen. Auch der Verlauf der Reaktion des Malvons mit Phenylhydrazin, welche zur Eliminierung eines Traubenzuckerrestes und zu dessen Ersatz durch die Phenylhydrazingruppe führt, fügt sich zwanglos in dieses Bild ein.

Des ferneren haben wir gefunden, dass beim Einleiten von Ammoniak-Gas in eine eiskalte, absolut alkoholische Lösung von Malvon innert kurzer Zeit ein Mol Glucose abgespalten wird; diese bleibt in Lösung und kann als Phenylglucosazon daraus isoliert werden, während das zweite Spaltprodukt, wohl im wesentlichen das dem Phenylhydrazid VI entsprechende Amid, als amorphes, farbloses Niederschlag ausfällt. Durch Säuren lässt sich das zweite Mol Zucker daraus entfernen (Bestimmt nach *Bertrand* 77% der Theorie an Glucose).

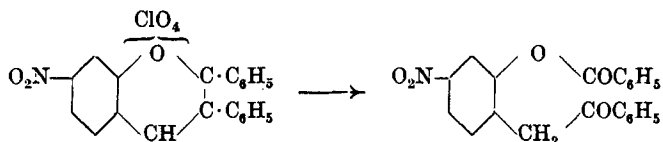
Für Malvon kommen nach unserer Meinung daher in erster Linie die Formeln II oder III in Betracht¹⁾. III ($C_{29}H_{36}O_{20}$) entspricht



¹⁾ Dabei lassen wir die Frage offen, ob der zweite Glucoserest am Hydroxyl 5 oder 7 haftet. *E. Robinson* bevorzugte zuerst (*Soc.* 1931, 2672) die Annahme eines 3,5-, neuerdings (briefliche Mitteilung) diejenige eines 3,7-Diglucosids.

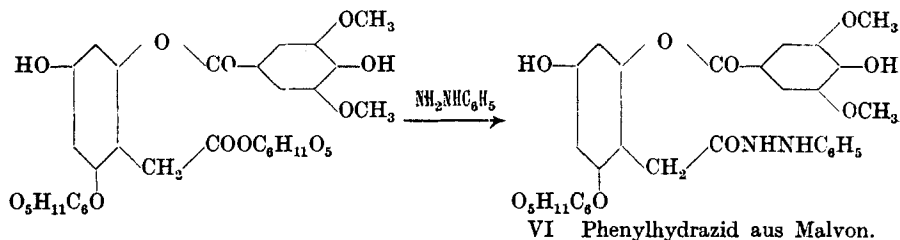
der empirischen Zusammensetzung des Malvons bzw. steht mit den Analyseergebnissen in Einklang, II enthält 1 Mol Sauerstoff weniger, und man müsste in diesem Fall die Annahme machen, dass die Substanz 1 Mol fest gebundenes Krystallwasser enthält. Eine Entscheidung zwischen den beiden Strukturbildern wird erst nach der Isolierung des bei der Verseifung entstehenden dritten Spaltstückes, der Phloroglucinkomponente, möglich sein. Bisher ist es nicht geglückt, dieses in krystallisierter Form zu fassen; zu erwarten ist entweder Phloroglucyl-essigsäure-glucosid IV oder Trioxymandel-säure-glucosid V.

Der Verlauf des oxydativen Malvonabbaues, wie er hier angenommen wird, ist analog demjenigen, welchen *W. Diltthey* und *F. Quint*¹⁾ bei der Oxydation synthetischer Pyryliumverbindungen mit Perhydrol feststellten, z. B.



In beiden Fällen erfolgt Sprengung des Pyryliumkernes zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3; die Unterschiede in der Natur der Oxydationsprodukte ergeben sich zwanglos aus der besonderen Konstitution des Malvins einerseits, der synthetischen Pyryliumfarbstoffe andererseits.

Bei der neuen Formulierung des Malvins und Malvons schliessen wir uns der Annahme von *R. Robinson*²⁾ an, dass die beiden Hexose-reste des Malvins nicht als Disaccharidgruppe, sondern in Form zweier Monosaccharidreste 2 Hydroxyle verschliessen. Der Umstand, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Ammoniak auf Malvon nur 1 Mol Glucose abgespalten wird, bildet eine der stärksten Stützen für die Unabhängigkeit der beiden Traubenzuckergruppen im Farbstoff.



Dass Hydroxyl 3 in allen natürlichen Anthocyanen durch Zuckerreste verschlossen ist, haben wir früher in verschiedener

¹⁾ J. pr. [2] 131, 1 (1931).

²⁾ Léon, Robertson, Robinson und Seshadri, Soc. 1931, 2672.

Weise sichergestellt¹⁾; andererseits hat *Robinson* aus Farbenreaktionen überzeugende Argumente dafür beigebracht, dass daneben auch ein zweites Hydroxyl der Anthocyanidinmolekel glucosidifiziert sein kann.

Malvon kann, wie die vorstehenden Formeln erkennen lassen, als Glucosid eines Didepsid-zuckeresters aufgefasst werden. Hier öffnet sich somit eine neue Beziehung zwischen Anthocyanen und Gerbstoffen bzw. Polydepsiden.

Experimenteller Teil.

Alkalische Verseifung des Malvons.

Die Herstellung des Malvons geschah entsprechend unseren früheren Angaben²⁾. Bei der Oxydation des Malvons kann man auch mit verdünnteren Lösungen von Wasserstoffperoxyd ebenso gute Ausbeuten an Malvon erhalten.

Zur quantitativen Bestimmung der Menge Syringasäure, die bei der alkalischen Hydrolyse aus Malvon frei wird, lösten wir 0,5064 g Malvon in 10 cm³ 2-n. NaOH und liessen die Lösung 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wurde mit Salzsäure leicht angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug hinterliess 0,1403 g krystallisierte Syringasäure entsprechend einer Ausbeute von 98,8% der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser war die Verbindung rein.

Die den Phloroglucinrest enthaltende 2. Komponente des Malvons geht nicht in Äther über, woraus der Schluss zu ziehen ist, dass sie noch einen Zuckerrest enthält. Wir haben letzteren teils durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, teils durch Einwirkung von Ferment (Hepatopankreas-Saft der Weinbergschnecke) abgespalten, worauf sich der zuckerfreie Anteil ebenfalls mit Äther extrahieren liess. Er hinterblieb in Form eines hellbräunlichen Öles, welches bisher nur teilweise krystallisierte. Die Reindarstellung dieser Komponente ist daher noch nicht geglückt. Es handelt sich um eine Säure, die in Bicarbonat löslich ist. Die Versuche werden fortgesetzt.

Alkalische Verseifung des Phenylhydrazids VI, welches bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Malvon entsteht.

0,4026 g des Phenylhydrazids, dessen Darstellung aus Malvon früher beschrieben worden ist³⁾, wurden in 10 cm³ 1,5-n. NaOH gelöst und die Flüssigkeit 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Nach dem Ansäuern entzog Äther 0,1172 g krystallisierte Syringasäure, d. h. 91,9 % der Theorie. Schmelzpunkt der Syringasäure nach 1-maligem Umkrystallisieren 203°.

¹⁾ Helv. 10, 729 (1927).

²⁾ Helv. 10, 744 (1927).

³⁾ Helv. 10, 744 (1927).

Auch hier hatten Versuche, die phloroglucinhaltige 2. Komponente rein darzustellen, bislang keinen Erfolg. Die erhaltenen Präparate zeigten wenig Neigung zur Krystallisation.

Darstellung des Phenylhydrazids aus p-Methylmandelsäure-tetracetyl-glucose-ester.

0,4 g des genannten Esters wurden in 8 cm³ 50-proz. Alkohol gelöst und hierauf mit einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin-chlorhydrat und 1 g Natriumacetat versetzt. Beim Erwärmen dieser Lösung auf dem Wasserbad bildete sich nach und nach ein bräunliches Öl, welches beim Erkalten der Lösung fest wird. Nach 2-stündigem Erhitzen haben wir den Niederschlag abgetrennt und zweimal aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag hierauf bei 172°. Die Substanz, das Phenylhydrazid der p-Methylmandelsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bildet stark glänzende Blättchen und gab folgendes Analysenresultat:

3,146 mg Subst. gaben 0,345 cm³ N₂ (22°, 723 mm).
C₁₅H₁₆O₂N₂ Ber. N 10,94 Gef. N 11,12%

Einwirkung von Ammoniak auf den Tetracetyl-glucose-ester der p-Methylmandelsäure.

0,8 g des genannten Esters wurden mit 10 cm³ gesättigtem alkoholischem Ammoniak übergossen. Es trat in kurzer Zeit Lösung ein. Die Flüssigkeit blieb 3 1/2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde nachher im Vakuum zur Trockene gebracht.

Den Rückstand extrahierten wir durch siedenden Essigsäure-äthylester, wobei ein Teil der Substanz in Lösung ging. Nach dem Einengen des Essigesterextraktes krystallisierte beim Erkalten das Amid der Methylmandelsäure aus, welches zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert worden ist. Smp. 153°.

3,875 mg Subst. gaben 0,287 cm³ N₂ (20°, 735 mm)
C₉H₁₁O₂N Ber. N 8,48 Gef. N 8,35%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Conseil de la chimie suisse.

Séance du 31 octobre 1931, à Berne.

Présidence: M. *Fichter*, président; sont présents MM. *Briner*, *Bosshard*, *Engi*, *Rehsteiner*, *Tschumi*, *Waser* et *Werder*.

Le procès-verbal de la séance du 13 juin 1931 est lu et adopté. Bien qu'il s'agisse d'une séance extraordinaire, le conseil décide, après discussion, d'en faire paraître un extrait dans les *Helvetica Chimica Acta* et dans les *Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène*.

Le président donne lecture de son rapport d'activité de 1930 qui sera publié, comme d'habitude, dans les Actes de la Société helvétique des Sciences naturelles.

La révision des statuts du conseil est rapidement menée, grâce à l'excellent travail préparatoire exécuté par M. le président; le projet est adopté après quelques légères modifications rédactionnelles. Pour gagner du temps, les comités des trois sociétés seront compétents pour les accepter, sans avoir recours aux assemblées générales de leurs sociétés. Ils seront publiés dans les deux langues et paraîtront dans le prochain fascicule des « *Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène* »; il en sera édité un nombre suffisant de tirages à part pour que chaque société puisse en avoir en réserve.

Congrès de Madrid en 1932: M. *Fichter*, président, est désigné comme délégué du conseil; M. *Bosshard* est proposé comme délégué de la Société suisse des Industries chimiques. Divers orateurs soulignent la nécessité de déléguer un nombre important de congressistes à Madrid, vu la conférence prévue en Suisse en 1934.

On apporte quelques modifications à la composition des comités désignés pour la conférence de Lucerne en 1934: Madame *Fichter* a été désignée comme présidente du comité des dames; M. *Dutoit* assumera les fonctions de président de la commission des vivres et liquides et s'ajoutera comme représentant local M. *Meyer*, chimiste cantonal à Lucerne.

Sont désignés pour le comité d'honneur: Président, M. le Président de la Confédération; membres: M. le Chef du Département fédéral de l'Intérieur, MM. *Chuard*, ancien Conseiller fédéral, *Ruebel*, président du comité central de la Société helvétique des sciences naturelles, *Piclet*, *Dutoit*, anciens présidents du conseil, et *Werder* comme représentant des chimistes analystes.

Par un vote unanime les présidents des trois sociétés des groupements feront partie du comité d'organisation.

La liste des industriels appelés à faire partie du comité d'honneur ne sera publiée qu'après avoir été complétée.

A l'avenir, chaque membre du conseil recevra un exemplaire des procès-verbaux de la dernière séance, après l'approbation du président.

M. le président donne connaissance d'une lettre du Secrétariat général de l'Union internationale de chimie, annonçant que le „Conseil international des Recherches“ a été transformé en „Conseil international des Unions scientifiques“ et que les statuts de ce dernier sont conformes au désir exprimé par l'Union internationale de chimie.

Ainsi les conditions auxquelles le « Verband deutscher chemischer Vereine » avait subordonné son adhésion définitive à l'Union internationale de chimie, se trouvent donc réalisées et M. le prof. Dr. *Haber* a accepté le mandat de vice-président, que l'Union internationale lui avait réservé.

Bâle, le 22 décembre 1931.

Lausanne, le 21 décembre 1931.

Le président:

Fr. Fichter.

Le secrétaire:

L. Tschumi.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1931.

Septembre.

201. *Baillard (Emile)*. Recherches sur la décomposition de l'hydrosulfite de sodium. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
202. *Baur (Emil)*. Über die Aminolyse des Alanins. Zürich, Techn. Hochschule. — Z. physikal. Ch. **1931**, 162.
203. *Benvegnin (L.)*. Du dosage de la nicotine par la méthode au silicotungstate. Lausanne. Station féd. d'essais viticoles. — Mitt. **22**, 217.
204. *Casparis (P.)* und *Haas (K.)*. Equisetonin, das Saponin aus Equisetum arvense. Basel. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **6**, 181.
205. *Feer (Robert)*. Zur Kenntnis des meta-Toluidins und einiger daraus hergestellter Triphenylmethanfarbstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
206. *Fellenberg (Th. von)*. Mikrobestimmungen von Glycerin, 2,3-Butylenglycol und Milchsäure in Wein durch Verdampfen bzw. durch Dampfdestillation. Bern. — Mitt. **6**, 231.
207. *Fierz-David (H. E.)*. Die Anthrachinonsulfosäuren. Zürich. Org.-techn. Lab. der T. H. — J. pr. **131**, 373.
208. *Friese (Hermann)*. Zur Kenntnis des Lignins. Über Sulfonierung in der hydroaromatischen Reihe, insbesondere Darstellung der o-Cyclohexanol-sulfonsäure. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — B. **64**, 2103.
209. *Gandillon (Jacques)*. Recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes alcool méthylique-ammoniac. Thèse. Genève (Prof. Briner).
210. *Kohlschütter (V.)* und *Nitschmann (H.)*. Beobachtungen am Kupfervitriol. Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. physikal. Ch. **1931**, 494.
211. *L'Orsa (Fortunat)*. Über die Oxydation organischer Verbindungen mit Chromsäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).
212. *Lutz (Hermann E. W.)*. Über Fagopyrismus. Über den Safranbitterstoff Pikrocrocine. Diss. Univ. Zürich (Prof. E. Winterstein und R. Kuhn).
213. *Ott (E.)*. Gasnormung. Zürich. Gaswerk.
214. *Perrochon (Paul)*. Sur l'adsorption des liquides purs par les solides. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).

Ainsi les conditions auxquelles le « Verband deutscher chemischer Vereine » avait subordonné son adhésion définitive à l'Union internationale de chimie, se trouvent donc réalisées et M. le prof. Dr. *Haber* a accepté le mandat de vice-président, que l'Union internationale lui avait réservé.

Bâle, le 22 décembre 1931.

Lausanne, le 21 décembre 1931.

Le président:

Fr. Fichter.

Le secrétaire:

L. Tschumi.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1931.

Septembre.

201. *Baillard (Emile)*. Recherches sur la décomposition de l'hydrosulfite de sodium. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
202. *Baur (Emil)*. Über die Aminolyse des Alanins. Zürich, Techn. Hochschule. — Z. physikal. Ch. **1931**, 162.
203. *Benvegnin (L.)*. Du dosage de la nicotine par la méthode au silicotungstate. Lausanne. Station féd. d'essais viticoles. — Mitt. **22**, 217.
204. *Casparis (P.)* und *Haas (K.)*. Equisetonin, das Saponin aus Equisetum arvense. Basel. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **6**, 181.
205. *Feer (Robert)*. Zur Kenntnis des meta-Toluidins und einiger daraus hergestellter Triphenylmethanfarbstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
206. *Fellenberg (Th. von)*. Mikrobestimmungen von Glycerin, 2,3-Butylenglycol und Milchsäure in Wein durch Verdampfen bzw. durch Dampfdestillation. Bern. — Mitt. **6**, 231.
207. *Fierz-David (H. E.)*. Die Anthrachinonsulfosäuren. Zürich. Org.-techn. Lab. der T. H. — J. pr. **131**, 373.
208. *Friese (Hermann)*. Zur Kenntnis des Lignins. Über Sulfonierung in der hydroaromatischen Reihe, insbesondere Darstellung der o-Cyclohexanol-sulfonsäure. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — B. **64**, 2103.
209. *Gandillon (Jacques)*. Recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes alcool méthylique-ammoniac. Thèse. Genève (Prof. Briner).
210. *Kohlschütter (V.)* und *Nitschmann (H.)*. Beobachtungen am Kupfervitriol. Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. physikal. Ch. **1931**, 494.
211. *L'Orsa (Fortunat)*. Über die Oxydation organischer Verbindungen mit Chromsäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).
212. *Lutz (Hermann E. W.)*. Über Fagopyrismus. Über den Safranbitterstoff Pikrocrocine. Diss. Univ. Zürich (Prof. E. Winterstein und R. Kuhn).
213. *Ott (E.)*. Gasnormung. Zürich. Gaswerk.
214. *Perrochon (Paul)*. Sur l'adsorption des liquides purs par les solides. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).

215. *Rosenthaler (L.)*. Ökonomische Arzneimittelprüfung. Bern. — Pharm. Acta Helv. **6**, 179.
216. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen. Bern. — Pharmazeut. Ztg. **76**, 524, 653, 775.
217. *Ruffy (J.)*. Contribution à l'analyse du lait. Berne. Lab. du service féd. de l'Hygiène publique. — Mitt. **22**, 211.
218. *Scheidegger (Jakob)*. Studien über den Acetylierungsverlauf von nativer und mercerisierter Baumwolle. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
219. *Schläpfer (P.)*. Über die Eigenschaften englischer Strassenteere. Zürich. T. H. Materialprüfungsanstalt. — Schweiz. Zeitschr. für Strassenwesen **1931**, Nr. 12.
220. *Schläpfer (P.)*. Verkokungsmechanismus und Verkokungstechnik. Zürich. T. H. Materialprüfungsanstalt. — Monats-Bull. des Schweiz. Vereins von Gas- und Wasserfachm. **1931**, Nr. 5.
221. *Schläpfer (P.)*. Untersuchungen über die Entgasung, das Bläh-, Back- und Treibvermögen der Steinkohlen. Zürich. T. H. Materialprüfungsanstalt.
222. *Schläpfer (P.)*. Untersuchungsmethoden zur Prüfung des Back- und Blähvermögens und des Treibdruckes von Steinkohlen. Zürich. T. H. Materialprüfungsanstalt.
223. *Schläpfer (P.)* und *Müller (E.)*. Studien über den Bläh- und Backvorgang bei der thermischen Behandlung von Steinkohlen. Zürich. Materialprüfungsanstalt.
224. *Schwyzler (Julius)*. Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte. (Berlin) Zürich.
225. *Stadler (O.)*. Über Gasheizwertbestimmungen mit verschiedenen Handkalorimetern. Zürich. T. H. Materialprüfungsanstalt.
226. *Stettbacher (Alfred)*. Der Kampf um das Penthrinit. Zürich. — Ch. Z. **55**, 633 und 671.
227. *Studinger (J.)*. Bestimmung von Gefrierpunktsdepressionen bei Milch. Basel-Stadt. Lab. des Kantons-Chemikers. — Mitt. **22**, 221.
228. *Tempia (Pierre)*. Recherches sur l'acétate d' α -terpényle. Obtention et ozonide. Thèse. Genève (Dr. Paillard).
229. *Tottoli (Maffeo)*. Recherches sur la réduction directe des acides organiques en aldéhydes. Thèse. Genève (Prof. Briner).
230. *Widmer (A.)*. Vorprüfung auf Milchsäure in Wein und Obstwein. Wädenswil. Eidg. Versuchsanstalt. — Mitt. **6**, 223.
231. *Wiegner (Alfred)*. Über das Verhalten von Carbiden und Siliciden in Legierungen bei der Zersetzung durch Säuren. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).

Octobre.

232. *Béguin (Ch.)*. Recherches biologique des glucides dans quelques plantes du Jura neuchâtelois. Le Locle. — Pharm. Acta Helv. **6**, 195.
233. *Bührer (Carl)*. Über die Sinterung von Platin im Zusammenhang mit der Änderung seiner katalytischen Aktivität. Diss. Basel (Prof. Schmid).
234. *Dhéré (Ch.)* et *Roche (J.)*. Sur la fluorescence et spécialement les spectres de fluorescence des pigments du groupe de l'urobiline. Fribourg. — C. r. **193**, 673.
235. *Emde (Hermann)*. Mitteilungen zur Biosynthese. Basel. Pharmazeut. Anstalt der Univ. — Helv. **14**, 881.
236. *Euler (H. v.)* und *Karrer (P.)*. Zur Kenntnis hochkonzentrierter Vitamin-A-Präparate. Stockholm und Zürich. Chem. Institute der Universitäten. — Helv. **14**, 1040.

237. *Ferrero (P.) et Corbaz (J.)*. Contribution à la décomposition thermique de l'hydrogène sulfuré. Décomposition par l'arc électrique en présence ou non d'anhydride carbonique. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *Helv.* **14**, 912.
238. *Fichter (Fr.) und Stein (Israel)*. Reduktionen mit Bleinatrium. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — *Helv.* **14**, 1205.
239. *Gassmann (Th.)*. Bemerkungen zur Arbeit von R. Klement über die Zusammensetzung und Bildung von Knochenstützsubstanz. — *Z. physiol. Ch.* **201**, 284.
240. *Jungkunz (Rob.)*. Beitrag zur Untersuchung des Wollfettes und wollehaltiger Seifen. Basel. — *Seifensieder-Ztg.* **57**, 15, 51, 71, 86, 104, 124.
241. *Karrer (P.) und Morf (R.)*. Zur Konstitution des β -Carotins und β -Dihydrocarotins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 1033.
242. *Karrer (P.) und Morf (R.)*. Beitrag zur Kenntnis des Violaxanthins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 1044.
243. *Karrer (P.), Morf (R.) und Schöpp (K.)*. Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 1036.
244. *Karrer (P.) und Stoll (M.)*. Versuche über die Elektrolyse von Halbestern ungesättigter Dicarbonsäuren. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 1189.
245. *Karrer (P.), Stoll (M.) und Stevens (Ph.)*. Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe mit zahlreichen Methylseitenketten. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 1194.
246. *Koestler (G.)*. Physikalisch-chemische Beobachtungen über Käse. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. und bakteriol. Anstalt. — *Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz* **45**, 421.
247. *Koestler (G.) und Hojstetter (H.)*. Untersuchungen über die Natur des bei sogenannten Nachgärungen im Emmentalerkäse auftretenden Gases. Liebefeld-Bern. Milchwirtschaftl. und bakteriol. Anstalt. — *Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz* **45**, 446.
248. *Kuhn (Richard) und L'Orsa (Fortunat)*. Analyse organischer Verbindungen durch Oxydation mit Chromsäure. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T.H. — *Z. angew. Ch.* **44**, 847.
249. *Moser (Wolfgang)*. Über die thermische Dissoziation gasförmiger Benzoesäure in Benzol und Kohlendioxyd. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur) und *Helv.* **14**, 971.
250. *Mottier (Marcel)*. Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. Préparation de l'acide ω -oxy-décyclique par oxydation ozonique de l'acétate d'undécylényle. Genève. Thèse (Dr. Paillard) et *Helv.* **14**, 1080.
251. *Ouellet (Cyrias)*. Désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle. Zurich. Thèse de l'Ecole polytechn. (Prof. Baur) et *Helv.* **14**, 936.
252. *Ouellet (Cyrias)*. Note sur le dosage de l'ion uraneux en présence d'acide formique. Zurich. Ecole polytechn. Lab. de ch. phys. — *Helv.* **14**, 967.
253. *Pictet (Amé)*. Frédéric Reverdin 1849—1931. Genève. — *Helv.* **14**, 1046.
254. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über Pferdekammfett. Basel. — *Pharm. Acta Helv.* **6**, 201.
255. *Rosenthaler (L.)*. Zur Mikrochemie der Stereoisomeren. Bern. — *Z. anal. Ch.* **86**, 61.
256. *Rupe (Hans) und Flatt (Werner)*. Über Betaine des Camphers. Basel. Anstalt für organ. Ch. — *Helv.* **14**, 1007.
257. *Ruzicka (L.), Koolhaas (D. R.) und Wind (Alida H.)*. Polyterpene und Polyterpenoide. Über die Synthese von für die Stereochemie der Sesquiterpene wichtigen alkylierten trans-Dekalinen. Zürich. Organ.-chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **14**, 1151.
258. *Ruzicka (L.), Koolhaas (D. R.) und Wind (Alida H.)*. Polyterpene und Polyterpenoide. Über den räumlichen Bau des Dekalinringes bei den Sesquiterpenen. Zürich. Organ.-chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **14**, 1171.

259. *Ruzicka (L.), Koolhaas (D. R.) und Wind (Alida H.)*. Polyterpene und Polyterpenoide. Über den Nachweis der Identität des Machilols mit Eudesmol. Zürich. Organ.-chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **14**, 1178.
260. *Ruzicka (L.) und Pieth (P.)*. Polyterpene und Polyterpenoide. Zur Kenntnis der Alantolactone. Zürich. Organ.-chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **14**, 1090.
261. *Ruzicka (L.), Wind (Alida H.) und Koolhaas (D. R.)*. Polyterpene und Polyterpenoide. Über die Beziehungen zwischen Eudesmol und Selinen. Zürich. Organ.-chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **14**, 1132.
262. *Schopfer (W. H.)*. Sur l'emploi des maltoses du commerce et du maltose de synthèse dans les recherches biologiques. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **14**, 1069.
263. *Schwarzenbach (Gerold)*. Über Protonen- und Elektronenaktivität in beliebigen Lösungsmitteln. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 1069.
264. *Schwarzenbach (Gerold)*. Über die elektroneutrale Dissoziation von Oniums Salzen in der Lösungsphase. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Helv.* **14**, 1071.
265. *Warnat (Kurt)*. Über drei neue Strychnos-alkaloide. Basel. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G. — *Helv.* **14**, 997.

Novembre.

266. *Ankersmit (Paul Jacob)*. Versuche zur Synthese von komplizierteren, kernsubstituierten β -Phenyläthylaminen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Ebel).
267. *Cueni (Franz)*. Untersuchungen über elektrochemische Bromierung und elektrochemische Chlorierung von Indigo. Diss. Basel (Prof. Fichter).
268. *Dobbelmann (Pierre)*. Etude sur la chloruration des dérivés de l'o-méthylbenzophénone. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
269. *Flatt (Werner)*. Über Betaine des Camphers. Diss. Basel (Prof. Rupe).
270. *Grimm (Georg Otto)*. Untersuchungen über die katalytischen Vorgänge an Kohle-Sauerstoffelektroden. Diss. Basel (Prof. Schmid).
271. *Gubser (Paul)*. Über Derivate der Amino-methyl-oxy-anthrachinone, der Isopropyl-anthrone und des 1,1'-(Dioxy)-dianthrachinoly-äthylen. Diss. Freiburg (Prof. von Diesbach).
272. *Hagenbuch (Werner E.)*. Vergleichende Untersuchungen über Quellung und Acetylierung von Cellulose. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
273. *Herzfeld (E.)*. Über den Nachweis diastatischer Wirkungen im Urin. Zürich. Med.-chem. Inst. der Univ. — *Bioch. Z.* **242**, 251.
274. *Hornemann (Thor)*. Studien in der Einkohlenstoffreihe. Diss. Basel (Prof. Emde).
275. *Schneider (Hermann)*. Die Konfiguration des Nor-valins. Formylierung der Cellulose. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
276. *Spoerri (Paul)*. Beiträge zur Kenntnis heterocyclischer Ringbildungen. Diss. Bern (Prof. Tambor).
277. *Waldburger (Ernst)*. Untersuchung über die Ermüdung von Platin als Katalysator in pyrogenen Wasserstoffelektroden. Diss. Basel (Prof. Schmid).
278. *Winterstein (Alfred) und Egli (Robert)*. Untersuchungen in der Saponinreihe. Zur Kenntnis der Sia- und Sumaresinolsäure. Zürich. T. H. — *Z. physiol. Ch.* **202**, 207.
279. *Winterstein (Alfred) und Stein (Gertrud)*. Untersuchungen in der Saponinreihe. Über Ursolsäure. Zürich. T. H. — *Z. physiol. Ch.* **202**, 217.
280. *Winterstein (Alfred) und Stein (Gertrud)*. Untersuchungen in der Saponinreihe. Über Oleanolsäure. Zürich. T. H. — *Z. physiol. Ch.* **202**, 222.
281. *Yersin (Gabriel)*. Complexes amminés de quelques sels. Etude d'analyse thermométrique. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).

282. *Zimmermann (Arthur)*. Über den Einfluss der Konstitution und der Molekülgrösse auf den Dispersitätsgrad und die färberischen Eigenschaften der Azofarbstoffe. Diss. Basel (Prof. Ruggli).

Décembre.

283. *Benvegnin (L.)*. Du dosage de l'acide sulfureux libre et total dans les vins rouges. Lausanne. Station féd. d'essais viticoles. — Mitt. **22**, 365.
284. *Briner (E.), Corbaz (J.) et Wakker (Ch.)*. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. Influence de la nature des électrodes sur la production d'oxyde d'azote dans l'arc électrique. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **14**, 1307.
285. *Briner (E.) et Gandillon (J.)*. Recherches sur l'obtention des méthylamines par déshydratation catalytique du système ammoniac-alcool méthylique. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **14**, 1283.
286. *Deshusses (L.)*. Résultats d'ensemble sur l'analyse du pyrèthre. Genève. — Mitt. **22**, 305.
287. *Deshusses (L. A.), Deshusses (J.) et Bufflé (J.)*. Contribution à l'étude des carbolinéums utilisés en agriculture. Genève. — Mitt. **22**, 305.
288. *Euler (H. v.), Karrer (P.) und Rydbom (M.)*. Neue Versuche über den Einfluss des Blatt-Xanthophylls auf das Wachstum von Ratten. Stockholm und Zürich. Chem. Inst. der Universitäten. Helv. **14**, 1428.
289. *Ephraim (Fritz)*. Über den Nachweis sehr kleiner Vanadinmengen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **14**, 1266.
290. *Fichter (Fr.) und Lurie (Simon)*. Lävulinsäure-äthylester-keton-peroxyd. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **14**, 1436.
291. *Fierz-David (Hans Ed.)*. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. (Berlin)-Zürich.
292. *Friedmann (E.)*. Acetessigsäure und Hefe. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bioch. Z. **243**, 125.
293. *Friedmann (E.) und Mai (H.)*. Zur Darstellung der Cinnamal-essigsäure. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **14**, 1213.
294. *Gabathuler (A.)*. Der Gehalt der Davoser Milch an Vitamin C und D. Davos-Platz. — Zeitschr. Vitaminkunde **1931**, 1.
295. *Goldach (Aron)*. Reduktionen mit Bleinatrium. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **14**, 1436.
296. *Hefti (Eugen)*. Zur Kenntnis der Dinitro-anthrachinone. Zürich. Organ.-techn.-chem. Lab. der T. H. — Helv. **14**, 1404.
297. *Karrer (P.) und Friese (H.)*. Neues Verfahren zur Herstellung von Polysaccharid-anhydriden. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **14**, 1317.
298. *Karrer (P.), Morf (R.) und Schöpp (K.)*. Zur Kenntnis des Vitamins-A aus Fischtranen. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **14**, 1431.
299. *Kohlschütter (V.) und Nitschmann (H.)*. Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung. Über Kleinraumreaktionen. Versuche mit Kupferverbindungen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **14**, 1215.
300. *Kunz (Alfred Felix)*. Beiträge zur Stereochemie des Kohlenstoffatoms. Prom.-Arbeit T.H. Zürich (Prof. Kuhn).
301. *Paillard (H.) et Tempia (P.)*. Recherches sur l'acétate d' α -terpényle. Genève. Lab. de ch. techn. de l'Univ. — Helv. **14**, 1314.
302. *Reichstein (T.) und Zschokke (H.)*. Synthese des β -Methyl-furans. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. — Helv. **14**, 1271.

303. *Reichstein (T.), Zschokke (H.) und Goerg (A.)*. Aldehydsynthesen in der Furanreihe. Synthese der Elsholtzia-säure und des Elsholtzia-ketons. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. — *Helv.* **14**, 1277.
304. *Ruggli (Paul) und Thoway (René)*. Über Isatogene aus 4,6-Dinitro-1,3-xylof. Basel. Anstalt für organ. Ch. — *Helv.* **14**, 1256.
305. *Ruggli (Paul), Zimmermann (A.) und Thoway (R.)*. Über Kondensationsprodukte aus Dinitro-xylof und Aldehyden. Basel. Anstalt für organ. Ch. — *Helv.* **14**, 1250.
306. *Rupe (H.), Collin (August) und Schmiderer (Louis)*. Über p-Dimethylamino-benzal-ketone. Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen. Basel. Anstalt für organ. Ch. — *Helv.* **14**, 1340.
307. *Rupe (H.), Collin (August) und Sigg (Walter)*. Über p-Dimethylamino-benzal-ketone. Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen. Basel. Anstalt für organ. Ch. — *Helv.* **14**, 1355.
308. *Ruzicka (L.) und Boekenooen (H. A.)*. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. Über Derivate des 8-, 15- und 30gliedrigen Ringes sowie über das Inkrement einiger Ringsysteme bei der Molekularrefraktion. Zürich. Organ.-chem. Lab. der T. H. — *Helv.* **14**, 1319.
309. *Wiegner (Georg)*. Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Tone. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der T. H. — *Mitt.* **22**, 327.
310. *Züch (Clemens)*. Zur Unterscheidung von Malz- und Gerstenkaffee. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — *Mitt.* **22**, 369. A. P.

M. Amé Pictet a entrepris la rédaction de la liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse en 1901; il l'a publiée d'abord aux Archives des Sciences physiques et naturelles, mais dès la fondation des *Helv. chim. acta*, en 1918, il nous confia la publication de cette liste extrêmement utile. A notre grand regret, M. Pictet désire être libéré de ce lourd fardeau. Le Comité de rédaction le prie d'agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour sa collaboration inlassable. Nous osons espérer qu'il continuera à surveiller l'élaboration de la liste, dont la rédaction sera confiée, à partir de 1932, à son assistant, M. A. Georg, Dr. ès Sc., privat-docent, à Genève.

La Rédaction.

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).

The life and work of Professor William Henry Perkin, M.A., Sc.D., LL.D., Ph.D., F.R.S., by *G. G. Henderson, A. J. Greenaway, J. F. Thorpe, and R. Robinson*, published by *The Chemical Society*, Burlington House, London W. 1, 138 pag., 3 sh. 6 d., postage 3 d., obtainable from *S. E. Carr*, Assistant Secretary.

Discussion on the critical increment of homogeneous reactions, contributors: *C. N. Hinshelwood, A. J. Allmand, C. R. Baily, E. J. Bowen, T. Iredale, R. G. W. Norrish, E. K. Rideal, F. G. Soper, H. W. Thompson*; published by *The Chemical Society*, Burlington House, London, W. 1, 61 pag.; 1 sh. 6 d., postage 2 d., obtainable from *S. E. Carr*, Assistant Secretary.

Errata.

Helv. 15, 248, Zeile 7 von oben (Buchanzeige *Fierz*) lies „und verwandter Industriezweige“ statt „verwandter Gebiete“.

Helv. 15, 360, Abhandlung *R. Haller* und *H. vom Hove*, Fussnote 1, lies „loc. cit. S. 1706. *W. von Bergen*, Mell. Textilber. 1926, 451; 1930, 283; *O. Sauer*, Z. angew. Ch. 29, 424 (1916); *A. Kertens*, Z. angew. Ch. 32, 168 (1919) und Mell. Textilber. 1926, 928“, statt „loc. cit. S. 1706. *W. von Bergen*, Mell. Textilber. 1930, 283; *O. Sauer*, Z. angew. Ch. 29, 424 (1916)“.

Helv. 15, 369, Zeile 10 v. o., lies „Bleidioxyd“ statt „Bleioxyd“.

Helv. 15, 374, Zeile 12 v. o., lies „Bleidioxyd“ statt „Bleioxyd“.

Zur Kenntnis der dehydrierenden Enzyme

von H. Wieland¹⁾.

(27. II. 32.)

Die chemische Wirkungsweise der Enzyme lässt sich auf zwei einfache Grundreaktionen zurückführen, auf die Zerlegung zusammengesetzter Stoffe durch die Bestandteile des Wassers und auf die Verschiebung von Wasserstoff zwischen zwei Systemen. Zu den Hydrolasen, die die erste dieser beiden Gruppen bilden, gehören als hauptsächlichste die Fermente der Verdauung, die Carbohydrasen, die Esterasen und die Proteinasen. Während durch die von ihnen beschleunigten Prozesse der Oxydationswert des enzymatischen Substrats nicht verändert wird, tragen die mit einer Wasserstoffverschiebung verbundenen Reaktionen, deren biologische Katalysatoren man zweckmässig allgemein als Hydrokinasen bezeichnet, das Gepräge einer korrelativen Oxydation.

Für die tausendfältigen Veränderungen, die sich in der Zelle abspielen, bildet das Wirken der Hydrolasen sozusagen nur den Auftakt. Alles was im Sinne der Synthese und des Abbaus geschieht, lässt sich vom einheitlichen Gesichtspunkt der intra- oder intermolekularen Wasserstoffverschiebung aus verstehen, sei es die Umformung der einzelnen Stoffklassen ineinander, sei es das nicht minder komplizierte Getriebe der Gärungsprozesse. Von besonderer Bedeutung erscheint diese Betrachtungsweise deshalb, weil sie auch den scheinbar abseits liegenden Mechanismus der cellularen Oxydation sich einzuordnen imstande ist. Heftet sich nämlich der durch die Wirkung des Enzyms aufgelockerte „aktivierte“ Wasserstoff an die Molekel des elementaren Sauerstoffs, so entsteht, wahrscheinlich über die Zwischenstufe des Wasserstoffperoxyds, sein Verbrennungsprodukt Wasser. Ich möchte später an einem sehr einfachen Beispiel zeigen, wie ein Grundvorgang der biologischen Verbrennung ausschliesslich auf die Vereinigung aktiven Wasserstoffs mit molekularem Sauerstoff zurückgeführt werden kann, dass also, wie dies *Thunberg* ausgedrückt hat, der Wasserstoff (nicht auch der Kohlenstoff) den einzigen „Brennstoff“ der Zelle darstellt.

Wenn man sich die katalytische Wirkung der Enzyme zu erklären sucht, so muss man sich vorläufig mit der Vorstellung zufrieden geben, dass die aktive Oberfläche, auf der sich der Vorgang

¹⁾ Vorgetragen auf der Winterversammlung der Schweiz. chem. Ges. in Zürich am 27. II. 1932; veröffentlicht auf Beschluss des Redaktionskomitees.

abspielt, mit der adsorbierten Substanz eine chemische Vereinigung eingeht, durch deren Zustandekommen die chemischen Bindekräfte in der Substanz verändert werden. Die Oberflächenkräfte wirken so im Sinne einer Aktivierung, wie sie etwa auch durch kurzweilige Strahlung erzeugt werden kann.

Die Marschroute der experimentellen Erforschung der biologischen Oxydation ist durch die Natur stark eingeschränkt. Die primitive Methodik des Chemikers ist einem Eindringen in das wunderbare Getriebe des Zellstoffwechsels noch lange nicht gewachsen. Wir müssen vorerst zufrieden sein, wenn uns da und dort ein schwacher Reflex aus dieser Vielfältigkeit ein kleines Lichtlein aufsteckt. Den nachhaltigsten Schutz zur Wahrung ihrer Geheimnisse besitzt die Zelle in der Hinfälligkeit ihres enzymatischen Systems mit dem Tode. Wenn auch die der Hydrolyse dienstbaren Enzyme in der nicht mehr lebenden Zelle fast unversehrt enthalten sind, so findet man von den uns hier interessierenden Trägern der Lebensvorgänge nicht mehr als kaum vernehmbare Nachklänge. Die taktische Folgerung aus diesen Tatsachen verweist die experimentelle Forschung von dem Zellkomplex der höheren Lebewesen auf die einfacheren Gebilde der einzelligen Mikroorganismen, dahin, wo Studien am lebenden Objekt möglich sind. So hat sich der Prozess der Essigsäuregärung an lebendem Bakterienmaterial von den oben skizzierten Gesichtspunkten aus mit aller Genauigkeit untersuchen lassen und es kann heute auch für die schärfste Kritik kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass die biologische Überführung von Alkohol über die Stufe des Acetaldehyds in Essigsäure ihre Triebkräfte in der Aktivierung des Substrats, d. h. der im Alkohol und Aldehyd-hydrat für diese Reaktion überfälligen Wasserstoffatome findet. Darauf möchte ich heute nicht näher eingehen.

Es sei mir vielmehr gestattet, mich im folgenden zur Spezifität der dehydrierenden Enzyme zu wenden. Ich glaube nicht, dass sich die Wissenschaft mit dem Begriff eines einzigen „Atmungsferments“, welcher Art dieses immer sein mag, wird begnügen können. Dagegen spricht schon die Vielheit der enzymatischen Äusserungen. Ich beschränke mich auf nachstehende Beispiele:

1. Die Herzmuskulatur eines frisch getöteten Tieres vermag nach *Amandus Hahn* noch die Bernsteinsäure über Fumarsäure, Äpfelsäure, Oxal-essigsäure bis zur Brenztraubensäure abzubauen, mit Sauerstoff sowohl wie auch mit Methylenblau. Nach zwei Stunden jedoch beschränkt sich die Leistung auf die Dehydrierung der Bernsteinsäure zu Fumarsäure und deren Hydratisierung zu Äpfelsäure.

2. Die in der Kuhmilch enthaltene Dehydrase, das *Schardinger*-Enzym, beschleunigt aerob, wie auch anaerob den Übergang von

Xanthin in Harnsäure, sowie denjenigen von Aldehyd zur Säure. Gegen Bernsteinsäure ist es vollkommen indifferent.

Besteht so eine scharfe spezifische Einstellung von Enzym auf Substrat, ein Umstand, der die grosse Mannigfaltigkeit der untersuchten Systeme zur Folge hat, so zeigt sich weiter eine Verästelung der Wirkungsweise darin, dass auch die Eignung des Wasserstoffakzeptors von Fall zu Fall verschieden ist. Man hat eine Zeitlang den thermodynamischen Verhältnissen eine zu grosse Bedeutung für das Zustandekommen von Dehydrierungsreaktionen beigemessen, ohne zu bedenken, dass ein ausreichendes Energiepotential zwar selbstverständlich die notwendige Voraussetzung, nicht aber auch die Garantie für ihr Eintreten bildet. Sonst müssten ja so gut wie alle Kohlenstoffverbindungen der enzymatischen Oxydation zugänglich sein. Die strenge Sichtung, die in Wirklichkeit herrscht, deutet vielmehr auf eine phylogenetische Anpassung der enzymatischen Zellsysteme an die zur Verfügung stehenden Umsatzstoffe.

Berücksichtigt man die Einstellung der Fermente gegenüber Substrat wie gegenüber Wasserstoffakzeptor, so muss man der aktiven Oberfläche spezifische Affinität gegenüber den beiden Komponenten der Reaktion zuschreiben. Ich möchte zuerst über eine der letzten Untersuchungen, die ich auf diesem Gebiete gemeinsam mit Herrn *W. Mitchell* ausgeführt habe und deren Ergebnisse für den Gegenstand besonders instruktiv sind, berichten. Wir haben das Fermentssystem der Milch, das, wie schon erwähnt, Hypoxanthin und Xanthin zu Harnsäure, ausserdem auch die meisten Aldehyde zu ihrer Säure zu dehydrieren vermag, von dem Gesichtspunkt aus untersucht, zu erfahren, ob hier eine Einheit vorliegt oder ob man es mit zwei verschiedenen Fermenten zu tun hat. Die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen, die durch die Entfärbungszeit von Methylenblau gemessen wurde, war unter gleichen Bedingungen der Konzentration, Temperatur usw. bekannt. Wenn man nun der gleichen Menge Farbstoff die beiden Substrate Xanthin und Acetaldehyd gleichzeitig vorsetzte, so war zu erwarten, dass im Falle der Zweierheit des Enzymsystems die Wirkung der beiden Enzyme mit dem Effekt einer kleineren Entfärbungszeit sich addiere. Dies ist nun aber keineswegs der Fall, auch dann nicht, wenn Purinkörper und Aldehyd in der für das Enzym optimalen Konzentration eingesetzt werden.

Analysiert man die Produkte der gemeinsamen Dehydrierung, so stösst man auf Ergebnisse, die einwandfrei für die Einheit des Enzymsystems zu sprechen scheinen. Man findet nämlich die überraschende Tatsache, dass an der Reaktion so gut wie ausschliesslich das Xanthin beteiligt wird. Der Aldehyd kommt erst nach vollständigem Umsatz des Xanthins zum Zuge. Und dieses, obwohl die Bedingungen so gewählt sind, dass in getrennter Lösung die Dehydrierung von Xanthin langsamer vor sich geht als die von Aldehyd.

Aus diesen Feststellungen wird man zunächst den Schluss ziehen, dass die wirksame Oberfläche des Enzyms infolge der weit stärkeren Affinität ausschliesslich von Xanthin belegt wird; erst nach dessen Umsetzung findet der Aldehyd Zutritt.

Ersetzt man nun aber unter sonst gleichen Bedingungen das Methylenblau durch Chinon, so gestaltet sich das Reaktionsbild im entgegengesetzten Sinne um. Die überlegene Reaktionsgeschwindigkeit, die der Aldehyd im System mit Chinon besitzt, wahrt er hier auch in der gemeinsamen Lösung. Es werden dabei rund 80% Aldehyd und 20% Xanthin umgesetzt, während das Methylenblau als Wasserstoffakzeptor den Aldehyd ganz und gar in den Hintergrund treten liess. Die Kurven auf dem Schaubild (Fig. 1) veranschaulichen diese Beobachtungen.

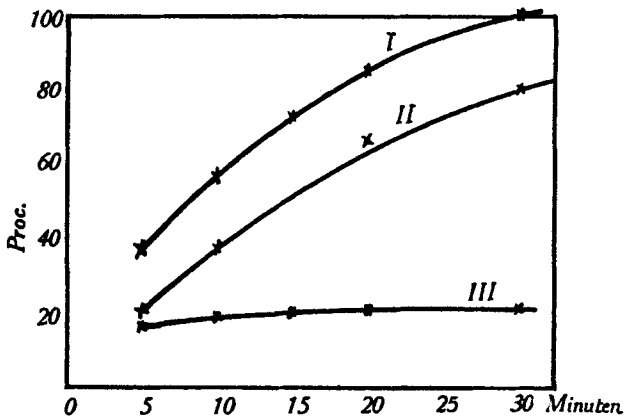


Fig. 1.

I Chinon-Umsatz. II Acetaldehyd. III Xanthin.

Man sieht, dass durch die Affinität eines Stoffes zur wirksamen Enzymoberfläche allein seine Umsatzgeschwindigkeit nicht bestimmt wird. Die dritte Reaktionskomponente, der Wasserstoffakzeptor, ist von entscheidendem Einfluss. Wenn, wie wir gesehen haben, in Gegenwart von Methylenblau fast ausschliesslich das Xanthin, in Gegenwart von Chinon aber der Aldehyd zur Reaktion gelangt, so zeigt dies, dass die Rolle des Wasserstoffakzeptors eine ganz spezifische ist und dass seine Affinität zum Enzym in viel stärkerem Ausmass, als man bisher angenommen hat, dem Verlauf einer Dehydrierungsreaktion die Richtung gibt. In diesem Sinne kann man auch von einer „Aktivierung“ des molekularen Sauerstoffs an einer wirksamen Oberfläche sprechen. Es hängt demnach alles davon ab, in welcher Weise die Affinität eines Substrats gegenüber dem Komplex

Enzym + Wasserstoffakzeptor

durch die Natur des letzten umgestimmt wird. Man kommt zu dem Schluss, dass eine ternäre Additionsverbindung:



im Mittelpunkt des Reaktionsverlaufs steht, aus deren Bildungs- und Zerfalls-Gleichgewicht sich das Gesamtbild aufbaut. Dass ein quantitatives Eindringen in die Kinetik derartig komplizierter Prozesse grossen Schwierigkeiten begegnet, leuchtet ohne weiteres ein.

Das Problem, von dem wir ursprünglich ausgegangen sind, ob im *Schardinger*-Enzym eine Einheit oder ob in ihm zwei verschiedene Enzyme anzunehmen sind, ist durch die Untersuchung über die Spezifität der Wasserstoffakzeptoren etwas in den Hintergrund gedrängt worden. Es war bisher nur von der Natur der Reaktionsprodukte die Rede, nicht aber von der Geschwindigkeit, mit der sie entstehen. Betrachtet man die Kurven A, B und C (Fig. 2), so kommt in A die Umsatzgeschwindigkeit für Xanthin, in B diejenige von

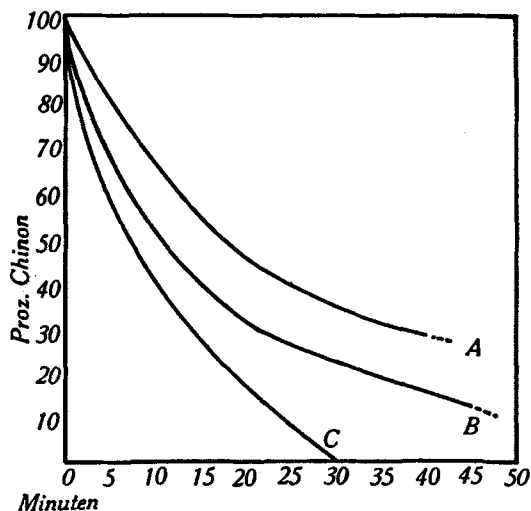


Fig. 2.

Reaktionsgeschwindigkeiten mit Chinon.

A 0,002-m. Xanthin.

B 0,04-m. Acetaldehyd.

C 0,002-m. Xanthin und 0,04-m. Acetaldehyd in gemeinsamer Lösung.

Acetaldehyd mit Chinon als Wasserstoffakzeptor zum Ausdruck; Kurve C gibt den Reaktionsverlauf wieder, wenn bei gleicher Konzentration wie in A und B die beiden Substrate gemeinsam enzymatisch durch Chinon dehydriert werden. Hier liegen, wie man sieht, die Verhältnisse ganz anders als bei der Reaktion mit Methylblau. Während dort im gemischten System die Reaktionsgeschwindigkeit der Einzelansätze nicht überholt wurde, findet man hier eine beträchtliche Steigerung. Dafür lässt sich wohl kaum eine andere

Erklärung geben als die, dass man es in der Tat mit zwei verschiedenen Enzymen, einer Purin-dehydrase und einer Aldehyd-dehydrase zu tun hat. So einfach an sich eine derartige Entscheidung erscheint, so schwierig kann sich ihre experimentelle Bearbeitung gestalten. Es sind vor allem die schwer zu übersehenden Hemmungen durch Adsorption, für die der vorhin behandelte Vorgang der gleichzeitigen Dehydrierung von Xanthin und Aldehyd durch Methylenblau ein lehrreiches Beispiel darstellt. Dort wird offenbar Aldehyd-dehydrase von Xanthin solange unspezifisch blockiert, bis dieses durch sein eigenes Enzym nahezu vollständig zu Harnsäure dehydriert ist.

Dafür, dass das *Schardinger*-Enzym aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt ist, hat u. a. auch schon eine frühere Beobachtung gesprochen, die hier erwähnt sei, weil sie in besonders charakteristischer Weise die Abhängigkeit der enzymatischen Aktivität von der Beschaffenheit der Oberfläche zur Anschauung bringt. Wenn man frisch gemolkene Kuhmilch auf ihre Wirksamkeit gegenüber Xanthin und Aldehyd vergleichend prüft, so findet man unter den Bedingungen, unter denen diese Wertbestimmungen stets vorgenommen werden, das Verhältnis von Xanthin-dehydrase zu Aldehyd-dehydrase zu 0,7 bis 0,8. Beim Aufbewahren steigert sich die Wirksamkeit gegenüber Xanthin, derart, dass nach 2—4 Tagen der mehr als dreifache Endwert erreicht wird. Der zeitliche Verlauf dieser Spontanaktivierung ist aus der Kurve Fig. 3 zu ersehen. Gegenüber

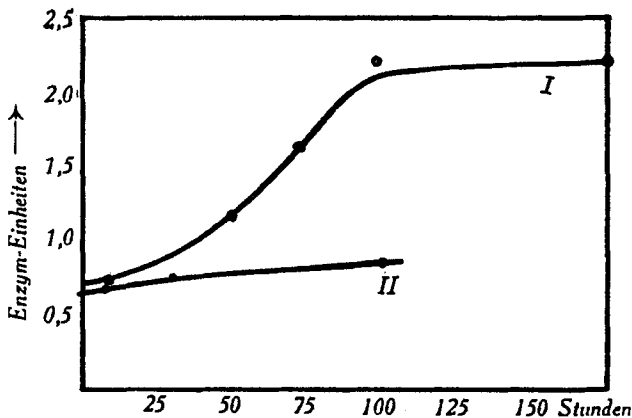


Fig. 3.

Spontane Aktivitätssteigerung von Milch.
I Xanthin-dehydrase. II Aldehydase.

Aldehyd ist jedoch kaum eine Änderung des enzymatischen Wirkungswertes zu erkennen. Beim Abkühlen der Milch auf 0° lässt sich der Endwert bereits nach 3 Stunden feststellen. Es handelt

sich hierbei zweifellos um eine Umformung der Oberfläche des Ferments, an der uns, im Zusammenhang mit unserem Thema, vorwiegend die Tatsache interessiert, dass der Zuwachs an Wirksamkeit nur der Xanthin-dehydrase, nicht aber auch der Aldehyd-dehydrase zuteil wird.

Einiges über die dehydrierenden Fermente der Hefe.

In dem bekannten Ausspruch Pasteur's, die Gärung sei das Leben ohne Sauerstoff, findet sich die unitarische Betrachtung der Vorgänge der biologischen Oxydation und der Gärung im gewissen Sinne bereits enthalten. Wenigstens dann, wenn man ihn dahin auslegt, dass die Melodie des aeroben und des anaeroben Lebens auf dem gleichen Instrument gespielt werde. Es sind im Münchener Laboratorium seit einiger Zeit Versuche in Angriff genommen worden, mit dem Ziel, zu prüfen, ob sich die fermentativen Prozesse, die in der Hefezelle ablaufen, mit den Oxydationsvorgängen, deren die Hefe ja auch in vielseitiger Weise fähig ist, in einen Zusammenhang bringen lassen. Die Hefezelle ist im Vergleich zum Essigsäurebakterium ein ungemein kompliziertes Lebewesen. Ihre Stoffwechseläusserungen sind weit mannigfaltiger und, was bei messenden Versuchen besonders störend ist, sie birgt in sich einen Vorrat von Reservestoffen, deren Mobilisierung und Verbrauch sich der exakten experimentellen Kontrolle zum grossen Teil entzieht. Will man z. B. die enzymatische Oxydation einer einfachen Verbindung, wie Alkohol oder Aldehyd durch lebende Hefe studieren, so stösst man in der Beteiligung dieser Inhaltstoffe auf ein ernstes Hindernis. Dadurch nun, dass man die Hefe durch etwa 20-stündiges Schütteln unter Sauerstoff zur Verzehrung ihrer unerwünschten Reserven zwingt, sie „verarmen“ lässt, kann man ein für die Untersuchung geeignetes Material gewinnen.

Diese verarmte Hefe leistet die Säuerung von Äthylalkohol in der gleichen Weise wie dies Essigsäurebakterien tun und ebenso wie dort kann man den molekularen Sauerstoff durch einen anderen Wasserstoffakzeptor, durch Methylenblau und auch Chinon, ersetzen. Die Affinität des Alkohols zur wirksamen Enzymoberfläche ist so gross, dass die Geschwindigkeit sich nicht ändert, ob man die Reaktion in 0,33-mol. oder in der 100-fach geringeren Konzentration vor sich gehen lässt. In gleicher Weise wie Äthylalkohol lässt sich auch Acetaldehyd durch Hefe zu Essigsäure dehydrieren, aber hier besteht ein grundsätzlicher Unterschied in der Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration. Im Falle des Aldehyds vermindert sich nämlich der Sauerstoffverbrauch mit zunehmender Konzentration, wie sich dies für zwei Fälle, 0,166-mol. und 0,00833-mol. Lösung, auf Fig. 4 ersehen lässt.

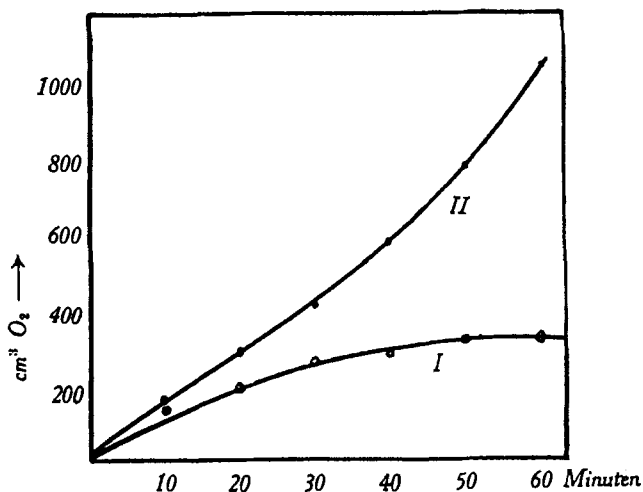
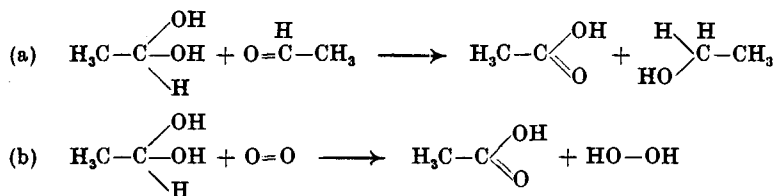


Fig. 4.

Dehydrierung von Acetaldehyd durch Hefe bei verschied. Konz.
 I 0,166-m. II 0,00833-m.

Wenn man auf analytischem Weg ein Bild von den Vorgängen zu erhalten sucht, so findet man zuerst, dass von der konzentrierteren Aldehydlösung, die nur wenig Sauerstoff aufgenommen hat, fast ebensoviel Aldehyd umgesetzt worden ist wie von der verdünnteren. Der Aldehyd hat in der Hauptsache eine korrelative Oxydation zu Alkohol und Essigsäure im Sinne der *Cannizzaro'schen* Reaktion erfahren, während er in der verdünnten Lösung hauptsächlich zu Essigsäure dehydriert worden ist. Es spielen sich hier zwei Grundprozesse der enzymatischen Wasserstoffverschiebung gleichzeitig in demselben System ab, deren einer dem aeroben, deren anderer dem anaeroben Stoffwechsel angehört. Der hydratisierte Aldehyd lädt den an der Enzymoberfläche aktivierten Wasserstoff dort auf eine andere Molekel Aldehyd (a), hier auf den Sauerstoff (b).



Die Beteiligung der beiden Wasserstoffakzeptoren ist sehr deutlich von der Konzentration der reagierenden Massen abhängig. Zwischen Hefe und Essigsäurebakterien tritt ein sehr charakteristischer Unterschied zutage. In der Konkurrenz um die wirksame Oberfläche gibt unter im übrigen gleichen Bedingungen die auf den

anaeroben Stoffwechsel eingestellte Hefezelle dem Dismutierungsvorgang das Übergewicht, die aerobe Bakterienzelle aber der Beteiligung des Sauerstoffs, ohne, wie *Neuberg* gefunden hat, die *Canizzaro*'sche Reaktion ganz abzulehnen. Die enzymatische Dismutierung von Acetaldehyd stellt wohl das einfachste Glied in der Kette eines Gärungssystems dar. Die Absicht, die biologische Oxydation mit der Gärung in einen dynamischen Zusammenhang zu bringen, erscheint in diesem Sonderfall verwirklicht.

Vergleicht man die Dehydrierung des Alkohols durch Hefe mit Methylenblau mit derjenigen durch molekularen Sauerstoff, so steht die Geschwindigkeit der Hydrierung des Farbstoffs weit hinter derjenigen zurück, die der Reaktion mit Sauerstoff zukommt. Das Verhältnis ist ungefähr 1 : 17. Es unterscheidet sich nur wenig vom Verhältnis der gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle der Essigsäurebakterien. Die Bernsteinsäure-dehydrase vom Muskelgewebe bedient sich mit nicht viel geringerer Reaktionsgeschwindigkeit des Farbstoffs wie des Sauerstoffs als Wasserstoffakzeptoren. Man sieht, dass es nicht angeht, die Atmungsgrösse einer Zelle oder einer Enzymlösung durch die Geschwindigkeit der Methylenblau-entfärbung zu messen, wie dies vielfach versucht wird. Die Sachlage wird dadurch noch verwickelter, dass da, wo die wirksame Enzymoberfläche in die Zellstruktur eingebaut ist, die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffakzeptoren den Umsatz bestimmt. Das lässt sich sehr schön zeigen, wenn man den Vergleich der Dehydrierungsgeschwindigkeit von Alkohol mit Methylenblau und Sauerstoff an Trockenhefe vornimmt. Durch den Trocknungsprozess, der mit einer Sprengung der Zelle verbunden ist, werden neue Oberflächen freigelegt und dem Farbstoff zugänglich und die Folge davon ist, dass bei zwar stark verminderter enzymatischer Wirksamkeit das obige Verhältnis von 1 : 17 auf 1 : 2,5 ansteigt.

Die ausserordentliche enzymatische Leistungsfähigkeit, die der Hefe innewohnt, kann kaum besser illustriert werden als durch die Tatsache, dass sie — auch die von uns benützte anaerobe Unterhefe — in ihrem Oxydationsvermögen vor dem Endprodukt der alkoholischen Säuerung, der Essigsäure, nicht Halt macht, dass sie vielmehr dieses so widerstandsfähige Substrat mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit, in merkwürdigem kinetischem Verlauf, zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennt. Unterbricht man mit dem Ziel der Isolierung von Zwischenprodukten den Prozess zu einem Zeitpunkt, in dem etwa die Hälfte des eingesetzten Acetats verbraucht ist, so findet man, dass weniger Sauerstoff verbraucht und Kohlendioxyd entwickelt worden ist, als der vollständigen Oxydation der in den Umsatz hineingezogenen Essigsäure entspricht. Man kann, wenn auch nur in einer Menge von 6—8% der ver-

schwundenen Essigsäure, ein wichtiges Dehydrierungsprodukt aus der Reaktionslösung isolieren, nämlich Bernsteinsäure. Dieser durch zahlreiche Versuche von *R. Sonderhoff* gesicherte Befund lässt keinen Zweifel darüber, dass der oxydative Eingriff in die Molekel der Essigsäure in einer unpaarigen Dehydrierung ihrer Methylgruppe besteht, ein Eingriff, dem die Paarung zweier so entstandener Reste auf dem Fusse folgt:



Bernsteinsäure wird von Hefe, wie zu erwarten, oxydativ weiter abgebaut, und auch hier steigert sich die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs, ähnlich wie bei der Essigsäure. Aber das Tempo der Bernsteinsäure-dehydrierung ist erheblich geringer als hier. Auf diesen wichtigen Punkt werde ich nachher noch eingehen.

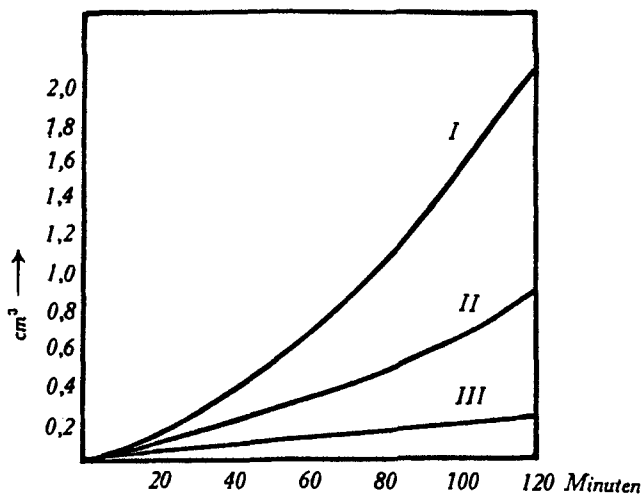


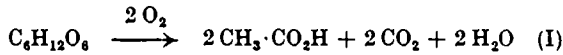
Fig. 5.

Oxydation von Acetat (I) und Succinat (II) durch Hefe. III Eigenatmung.

Alle elementaren biologischen Abbaureaktionen, so auch die der Kohlehydrate, münden, mögen sie die Stufen der Milchsäure und Brenztraubensäure oder diejenige des Acetaldehyds überschreiten, schliesslich bei der Essigsäure. In den zahllosen Arbeiten der Forscher, die sich mit dem Verbrennungsvorgang im Muskel beschäftigen, findet sich kaum eine Diskussion über die doch grundlegende Frage, auf welchem chemischen Wege nun eigentlich die Endprodukte Kohlendioxyd und Wasser zustande kommen. Die experimentellen Bemühungen um ihre Klärung beschränken sich auf die tote Muskulatur, wenn wir von der noch nicht ganz sichergestellten Angabe *Toenniessen's* absehen, dass in der überlebenden Leber des Hundes Brenztraubensäure in Bernsteinsäure übergeführt werde,

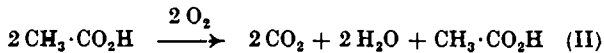
deren weitere aerobe Dehydrierung durch die Arbeiten von *Thunberg* und *A. Hahn* bekannt war.

Wir wissen, dass Essigsäure auch vom Säugetier verbrannt wird. Aber die experimentelle Anordnung, die den sicheren Einblick in das chemische Wesen des Vorgangs gestaltet, fehlt uns hier noch. Der tote Organismus ist nicht mehr im Besitz der enzymatischen Leistung, die dem lebenden vertraut ist. Ich glaube, man darf, wenn auch mit dem nötigen Vorbehalt, aus den an der Hefe gemachten Beobachtungen den Schluss ziehen, dass die Oxydation der Essigsäure im Gewebe denselben Verlauf nimmt wie dort. Dann aber ist das System der biologischen Oxydation im Sinne der Dehydrierungstheorie in seinen Grundfesten aufgerichtet. Wir kommen vom Zucker her über Methylglyoxal zur Milchsäure, die über Brenztraubensäure und Acetaldehyd zur Essigsäure abgebaut wird:

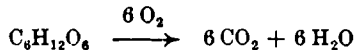


Nach dieser Gleichung ist ein Drittel vom Bestand der Zuckermolekel „verbrannt“. Die 2 Mol Wasser stammen von der Dehydrierung von 2 Molen Milchsäure, die beiden CO_2 von der Decarboxylierung der Brenztraubensäure.

Für den weiteren Abbau der Essigsäure, der über Bernsteinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure, Oxalessigsäure zur Brenztraubensäure und von da über Acetaldehyd wieder zu Essigsäure zurückführt, gilt die zusammenfassende Gleichung II.



Die totale Verbrennung des Zuckers führt unter Addition von I und II — II zweifach eingesetzt — zur Gleichung:



In der ganzen Reaktionskette reichen sich Dehydrierungsvorgänge, Wasseranlagerung und Kohlendioxydabspaltung die Hände. Die 6 Mole CO_2 stammen zu $\frac{2}{3}$ aus dem carboxylatischen Zerfall von Brenztraubensäure, zu $\frac{1}{3}$ aus dem der Oxalessigsäure. Es ist in der Tat nur der Wasserstoff, der — von der Milchsäure, dem Acetaldehyd, von der Essigsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure aus — sich direkt mit dem Sauerstoff vereinigt.

Man kann diesen aeroben Abbau durch Hefe nicht nur von der Essigsäure, sondern schon von der Milchsäure aus experimentell verfolgen. Während bei der Oxydation von Milchsäure im Gewebe bisher anscheinend keine Essigsäure angetroffen worden ist, findet man sie in reichlichen Mengen unter der Wirkung des enzymatischen Systems von Unterhefe.

Wiewohl nach den Untersuchungen im Münchener Laboratorium feststeht, dass die Hefe bei Gegenwart von Sauerstoff aus

Essigsäure Bernsteinsäure bildet, kann doch aus kinetischen Gründen der Einwand erhoben werden, es handle sich hier nicht um den Hauptweg des Abbaus, sondern um eine Nebenreaktion. In der Tat wird ja, wie bereits erwähnt, Succinat von der Hefe viel langsamer umgesetzt als Acetat und wenn man dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Salze Rechnung trägt, sollte es zu einer viel stärkeren Anreicherung von Bernsteinsäure kommen als der beobachteten von etwa 6%. Es müsste daher ein Unterschied bestehen zwischen der Bernsteinsäure, die auf der aktiven Oberfläche des Enzyms aus Essigsäure entstanden ist und derjenigen, die man als solche in den Oxydationsprozess einführte. Wir glauben auch, dass ein derartiger Unterschied besteht. Wenn man sich vorstellt, dass die Anregungsenergie, die den an der Enzymoberfläche umgesetzten Molekeln zuteil wird, sich auf die Reaktionsprodukte fortpflanzt, so werden die Bernsteinsäuremolekeln, die auf diese Weise erst zustande kommen, in der Tat eine andere Umsetzungsgeschwindigkeit besitzen als diejenigen, die aus der Lösung adsorbiert, nur den katalytischen Impuls erfahren, der sich aus den spezifischen Affinitäten und aus dem Zerfallsgleichgewicht des Systems Ferment-Bernsteinsäure-Sauerstoff ergibt. Ganz gleichartig steht es um die Kinetik des Acetaldehyds bei der bakteriellen Säuerung. Seine Dehydrierungsgeschwindigkeit steht hinter der des Alkohols ebenfalls zurück, aber gleichwohl kann man ihn als Zwischenprodukt der enzymatischen Essigsäurebildung aus Äthylalkohol nur in geringen Mengen fassen.

Man wird dem „Anregungszustand“ der beteiligten Molekeln bei Enzymreaktionen besondere Beachtung zu schenken haben. Die Methode der klassischen Chemie, den Mechanismus einer Stufenreaktion dadurch aufzuklären, dass man das Verhalten vermuteter Zwischenprodukte unter den Bedingungen dieser Reaktion untersucht, ist in der Enzymchemie nicht untrüglich. Sie hat leider auch für die Beurteilung der im homogenen System verlaufenden Umsetzungen an Wert verloren: Irgendein Stoff z. B., der sich gegen ein Oxydationsmittel passiv verhält, kann trotzdem Zwischenglied im Abbau eines höheren Systems sein, der durch das gleiche Oxydationsmittel erfolgt. Hier sind die Molekeln erfüllt von der Anregungsenergie, die sie hat entstehen lassen, und darum anderen kinetischen Gesetzen unterworfen als das stationäre Material. Die vordem etwas mystische Vorstellung vom status nascendi gewinnt durch das vertiefte Studium des molekularen Zustands, das man der modernen physikalischen Chemie verdankt, wissenschaftlichen Sinn und auch für die organische Chemie einschneidende Bedeutung.

München, Chemisches Laboratorium
der Bayr. Akademie der Wissenschaften.

Untersuchungen über N,N'-substituierte Pyrimidin- und Purinderivate.

III. Mitteilung ¹⁾: Methylierte 3-Phenyl-harnsäure

von B. Hepner und S. Frenkenberg ²⁾.

(27. II. 32.)

In der vorausgegangenen Mitteilung haben wir die Herstellung der methylierten 3-Phenyl-xanthine auf dem Wege der Orthokondensation der substituierten 4,5-Diamino-uracile (I, IV) mit Ameisensäure beschrieben.

Eine Orthokondensation der gleichen Diamino-uracile mit Harnstoff führte zu der bis jetzt noch nicht beschriebenen 3-Phenylharnsäure (III) und deren Methylderivaten (VI und VII), die sich als pharmakologisch interessante Verbindungen erwiesen.

Die Darstellung der im Pyrimidinkern substituierten Harnsäuren (III, VI) geschah auf dem Wege eines Imidazol-Ringschlusses der 4-Imido-pseudo-harnsäure. Diese Methode lehnt sich gleichzeitig an die *Fischer-Ach'sche*³⁾ und *Johnson'sche*⁴⁾ Harnsäure-Synthesen an, bietet jedoch vor diesen einen Vorteil; dem ersteren Verfahren gegenüber wegen der leichten Abspaltbarkeit von Ammoniak aus der Imido-pseudo-harnsäure, der *Johnson'schen* Methode gegenüber, die im Zusammenschmelzen des Diamins mit Harnstoff besteht, wegen der besseren Krystallisationsfähigkeit der Carbamide (II, V, XIII) im Vergleich zu den leicht oxydablen und schwer in reinem Zustand zu erhaltenden 4,5-Diamino-uracilen. Der Übergang der 4,5-Diamino-uracile (I → II; IV → V; XII → XIII) in die entsprechende Imido-pseudo-harnsäuren erfolgt bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf die rohen salzsauren Diamine, wie sie sich bei der Reduktion der entsprechenden 4-Imido-violursäure mit Hydro-sulfit⁵⁾ bilden.

Durch Ammoniakabspaltung beim Erhitzen der trockenen Substanz wandeln sich die 4-Imido-pseudo-harnsäuren (V, XIII) in die entsprechenden Harnsäuren (VI, XIV) um.

Dieser Vorgang verläuft glatt bei den N,N'-disubstituierten Imido-pseudo-harnsäuren (V → VI; XIII → XIV). Die 1-Methyl-

¹⁾ II. Mitteilung: B. Hepner und S. Frenkenberg, *Helv.* **15**, 350 (1932).

²⁾ Vorgetragen auf der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Ges. in Zürich am 27. II. 1932; veröffentlicht auf Beschluss des Redaktionskomitees.

³⁾ E. Fischer und L. Ach, *B.* **23**, 2473 (1895); E. Fischer, *B.* **30**, 559 (1897); *Böhringer Söhne*, D. R. P. 94283 (C. **1898**, I, 229).

⁴⁾ T. B. Johnson und Johns, *Am. Soc.* **36**, 549 (1914); E. Fischer, *B.* **47**, 2612 (1914).

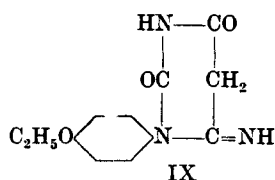
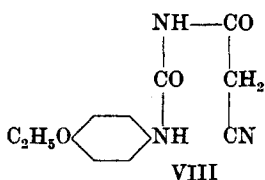
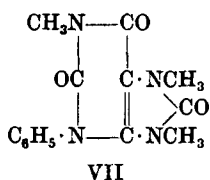
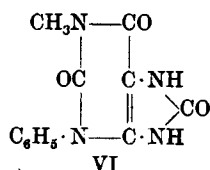
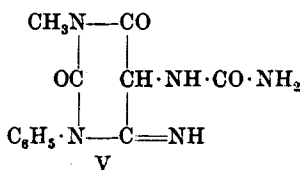
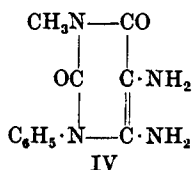
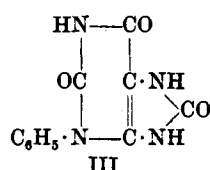
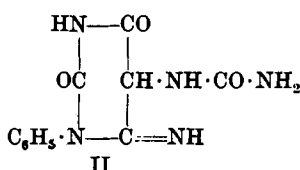
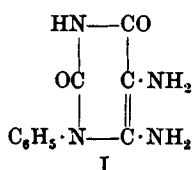
⁵⁾ B. Hepner und S. Frenkenberg, *Helv.* **15**, 350 (1932).

3-phenylharnsäure (VI) und die 1-Methyl-3-p-äthoxyphenyl-harnsäure (XIV) konnten auf diese Weise hergestellt werden.

Ein anderes Verhalten zeigte die 3-Phenyl-4-imido-pseudo-harnsäure (II), die sich beim Erhitzen, ohne Harnsäure zu bilden, zersetzte. Die Umwandlung des Monosubstitutionsproduktes in die 3-Phenyl-harnsäure konnte jedoch glatt durchgeführt werden, wenn statt der freien Pseudosäure das entsprechende Natriumsalz, das sich beim Erhitzen in das Salz der 3-Phenyl-harnsäure (III) umwandelt, zur Anwendung kam.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass der Übergang der unsubstituierten 4-Imido-pseudo-harnsäure in die Harnsäure bereits von *Levene*¹⁾ und *W. Traube*²⁾ beobachtet wurde.

Durch Methylieren in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat konnten aus der 3-Phenyl-harnsäure (III), sowie aus 1-Methyl-3-phenylharnsäure (VI) die 1,7,9-Trimethyl-3-phenyl-harnsäure (VII) und in analoger Weise aus 1-Methyl-3-p-äthoxyphenyl-harnsäure (XIV) die 1,7,9-Trimethyl-3-p-äthoxyphenyl-harnsäure (XV) erhalten werden.



Für die Gewinnung der zuletzt genannten beiden p-äthoxyphenyl-substituierten Harnsäuren musste zuerst das bis jetzt unbeschriebene Diamin hergestellt werden.

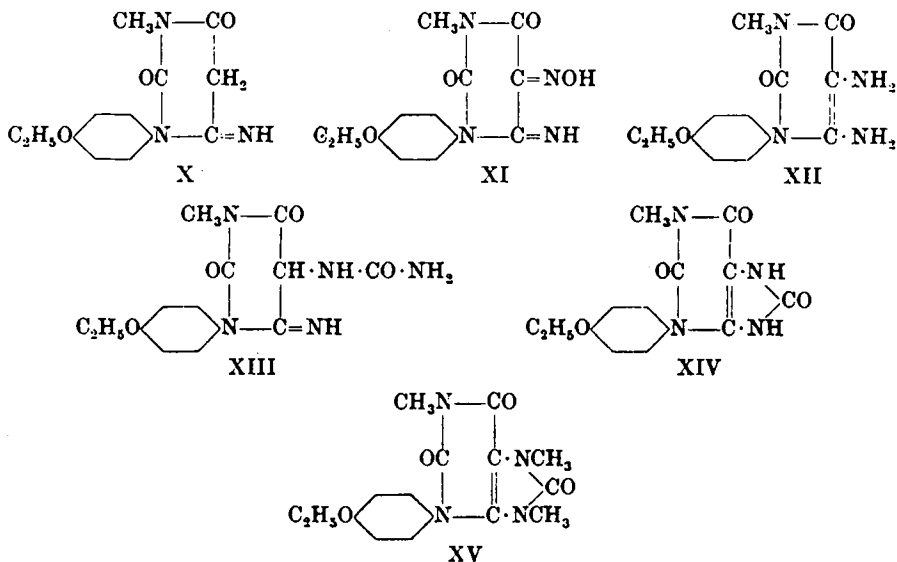
Die Synthese wurde analog der beschriebenen Darstellung von Phenyl-harnsäure durch Kondensation von p-Äthoxyphenyl-harnstoff mit cyanessigsäurem Natrium durchgeführt³⁾. Die Cyan-acetyl-

¹⁾ *P. A. Levene* und *J. K. Senior*, *J. Biol. Chem.* **25**, 607, C. 1917, I, 324.

²⁾ *W. Traube*, *A.* **432**, 266 (1923).

³⁾ *B. Hepner* und *S. Frenkenberg*, *Helv.* **15**, 350 (1932).

verbindung (VIII) wurde mittels Alkali unter Ringschluss in die Imido-barbitursäure (IX) übergeführt, hierauf wurde mit Dimethylsulfat methyliert (X), dann nitrosiert (XI) und mittels Hydrosulfit zu dem 1-Methyl-3-p-äthoxyphenyl-4,5-diamino-uracil (XII) reduziert, das unter dem Einfluss von Kaliumcyanat in das entsprechende Carbamid (XIII) übergeht, aus dem schliesslich leicht die entsprechende Harnsäure (XIV) erhalten wird.



Beschreibung der Versuche.

3-Phenyl-4-imido-pseudo-harnsäure (II).

22 g (1 Mol) 3-Phenyl-4,5-diamino-uracil (I) werden in genügender Menge Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 10 g Kaliumcyanat in Wasser versetzt. Nach einer Stunde werden die abgeschiedenen Krystalle nach Filtration abgetrennt, mit wenig Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 90% der Theorie. Die so erhaltene 3-Phenyl-4-imido-pseudo-harnsäure, aus Wasser umkrystallisiert, bildet prachtvolle, schneeweisse Krystalle, die sich bei 210—220° vollständig zersetzen. Diese Imido-pseudo-harnsäure besitzt amphoteren Charakter, ist leicht löslich in Säuren, Alkalien, heissem Wasser und Alkohol, dagegen schwer löslich in Benzol und Chloroform und krystallisiert aus Wasser mit zwei Mol H₂O.

4,100 mg Subst. gaben 0,800 cm³ N₂ (19°; 771 mm)

C₁₁H₁₁O₃N₅ + 2 H₂O Ber. N 23,56 Gef. N 23,14%

1-Methyl-3-phenyl-4-imido-pseudo-harnsäure (V), in ähnlicher Weise aus dem 1-Methyl-3-phenyl-4,5-diamino-uracil er-

halten, bildet weisse, seidige Krystalle, die 1 Mol H_2O enthalten, in heissem Wasser und Alkohol leicht, dagegen in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich sind. Diese Base besitzt keinen amphoteren Charakter und ist in Säuren unter Bildung der entsprechenden Salze löslich. Ohne zu schmelzen, beginnt sie bei 230° sich zu zersetzen; unter Abspaltung von Ammoniak geht sie in die entsprechende Harnsäure über.

5,640 mg Subst. gaben $1,127 \text{ cm}^3 N_2$ (18° ; 759 mm)
 $C_{12}H_{13}O_3N_5 + H_2O$ Ber. N 23,89 Gef. N 23,40%

3-Phenyl-harnsäure (III).

20 g 3-Phenyl-4-imido-pseudo-harnsäure (II) werden mit 10 g Natriumcarbonat innig vermischt, mit Wasser befeuchtet und dann als Natriumsalz bei 220° in einem Trockenschrank oder auf dem Ölbad so lange erwärmt, als noch Ammoniak entweicht. Die Substanz wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle einige Minuten gelinde erwärmt und filtriert. Mittels Essigsäure wird die 3-Phenyl-harnsäure in Form eines gelartigen Niederschlages gefällt. Der Niederschlag wird durch Kochen filtrierbar gemacht, gekühlt, auf der Nutsche abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Umkrystallisieren geschieht am besten aus wässrigem Alkohol oder Eisessig. Die in Form einer Gallerte ausgeschiedene Verbindung stellt in trockener Form ein gelblichweisses Pulver vor, das sich bei $270\text{—}300^\circ$ vollständig zersetzt. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer, in heissem Alkohol und in Eisessig leicht löslich. Sie krystallisiert mit 1 Mol Krystallwasser. In Alkalien löst sich die Säure unter Bildung der entsprechenden Salze.

5,490 mg Subst. gaben $0,470 \text{ cm}^3 N_2$ (15° , 759 mm)
 5,380 mg Subst. gaben $0,980 \text{ cm}^3 N_2$ (15° , 737 mm)
 $C_{11}H_8O_3N_4 + H_2O$ Ber. N 21,37 Gef. N 20,91; 20,94%

1-Methyl-3-phenyl-harnsäure (VI).

Die 1-Methyl-3-phenyl-4-imido-pseudo-harnsäure (V) wird so lange im Öl- oder Luftbad bei $210\text{—}230^\circ$ erwärmt, als noch Ammoniak entweicht. Dann wird der gelb gefärbte Rückstand mit wenig Natronlauge aufgenommen, filtriert und die freie 1-Methyl-3-phenyl-harnsäure mit verdünnter Essigsäure ausgeschieden. Ausbeute 90% der Theorie. Zur Reinigung wird die Substanz in heisser 70-proz. Essigsäure gelöst, mit Tierkohle entfärbt, heiss filtriert und zur Krystallisation weggestellt. Die so gereinigte Verbindung bildet weiche, gelblichweisse Nadeln, die im Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter, in heissem Eisessig sehr leicht löslich sind. In wässrigen Alkalien ist die Säure unter Bildung der entsprechenden Salze löslich. Die schwerschmelzbare Verbindung ist bei 340° noch nicht geschmolzen.

5,520 mg Subst. gaben $1,039 \text{ cm}^3 N_2$ (20° , 757 mm)
 $C_{12}H_{10}O_3N_4$ Ber. N 21,70 Gef. N 21,34%

1,7,9-Trimethyl-3-phenyl-harnsäure (VII).

25 g (1 Mol) 1-Methyl-3-phenyl-harnsäure werden in 80 cm³ 10-proz. Natronlauge (2 Mol) gelöst, mit 25 g Dimethylsulfat (2 Mol) versetzt und einige Minuten geschüttelt. Nach Selbsterwärmung erstarrt das Gemisch plötzlich zu einem weissen Krystallbrei. Nach einer Stunde wird die 1,7,9-Trimethyl-3-phenyl-harnsäure abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 90% der Theorie. Smp. 229°. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, auch in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und in Natriumbenzoat- und Natriumsalicylatlösungen.

5,780 mg Subst. gaben 0,940 cm³ N₂ (18°, 759 mm)
 C₁₄H₁₄O₃N₄ Ber. N 19,58 Gef. N 19,49%

Die Verbindung wurde in ähnlicher Weise aus der Verbindung III mittels 3 Mol Natronlauge und 3 Mol Dimethylsulfat erhalten.

Cyanacetyl-äthoxyphenyl-harnstoff (VIII).

11 g cyanessigsäures Natrium (1 Mol) werden mit 12 g Eisessig, 5 g Essigsäure-anhydrid und 3,8 g Phosphoroxychlorid versetzt. Dann fügt man 18 g Äthoxyphenyl-harnstoff und noch 10 g Essigsäure-anhydrid hinzu und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad auf 70°. Das Gemisch wird zuerst flüssig und erstarrt schliesslich zu einer Krystallmasse. Diese wird nach dreimaligem Auskochen mit viel heissem Wasser aschenfrei und analysenrein. Smp. 228° unter Zersetzung, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

5,600 mg Subst. gaben 0,833 cm³ N₂ (20°, 747 mm)
 6,120 mg Subst. gaben 0,901 cm³ N₂ (22°, 759 mm)
 C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. N 17,07 Gef. N 17,03; 17,01%

3-Äthoxyphenyl-4-imido-barbitursäure (IX).

Man löst Cyanacetyl-äthoxy-phenylharnstoff in einer genügenden Menge 30-proz. Natronlauge, filtriert die abgekühlte Lösung und scheidet die freie 3-Äthoxyphenyl-4-imido-barbitursäure mit verdünnter Essigsäure ab. Man erwärmt hierauf zum Sieden und filtriert nach dem Abkühlen auf der Nutsche. Das weisse Pulver wird zweimal mit Wasser ausgekocht und auf diese Weise analysenrein erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 295—300° unter Zersetzung. Sie ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas löslich in heissem Wasser, in warmen Alkalien löslich unter Bildung der entsprechenden Salze. Mit salpetriger Säure gibt sie eine rote Isodinitrosoreaktion. Ausbeute 85% der Theorie.

4,620 mg Subst. gaben 9,870 mg CO₂ und 2,190 mg H₂O
 C₁₂H₁₃O₃N₃ Ber. C 58,30 H 5,28%
 Gef. „ 58,25 „ 5,27%

1-Methyl-3-äthoxyphenyl-4-imido-barbitursäure (X).

10 g 3-Äthoxyphenyl-4-imido-barbitursäure werden in 50 g warmer 10-proz. Natronlauge gelöst, dann mit 15 g Dimethylsulfat versetzt und bis zur neutralen Reaktion geschüttelt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und mit Wasser unter Zusatz von wenig Ammoniak ausgekocht. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 211°. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Eisessig. Mit salpetriger Säure erhitzt, gibt sie eine bläulich-rote Isonitrosoreaktion. Ausbeute 80% der Theorie.

4,200 mg Subst. gaben 0,878 cm³ N₂ (19°, 761 mm)
 5,110 mg Subst. gaben 0,685 cm³ N₂ (18°, 762 mm)
 C₁₃H₁₅O₃N₃ Ber. N 16,09 Gef. N 16,11; 15,80%

1-Methyl-3-äthoxyphenyl-4-imido-violursäure (XI).

26,1 g (1 Mol) 1-Methyl-3-äthoxyphenyl-4-imido-barbitursäure werden mit 500 g 5-proz. Essigsäure versetzt und auf 80° erhitzt, worauf dem Gemisch eine konz. Lösung von 7 g Natriumnitrit zugefügt wird. Es tritt eine intensiv rot-violette Färbung auf. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaktion zu Ende. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und die bläulichrote 1-Methyl-3-äthoxyphenyl-4-imido-violursäure in analysenreiner Form erhalten. Ausbeute 90% der Theorie. Die neue Verbindung schmilzt bei 235° unter vollständiger Zersetzung; sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig. In Alkalien löst sie sich unter Bildung der entsprechenden Salze. Beim Erhitzen der Substanz schlägt die rote Farbe der Krystalle nach rot-violett um, nach dem Erkalten stellt sich aber die frühere rote Farbe sofort wieder ein.

3,111 mg Subst. gaben 0,510 cm³ N₂ (22°, 765 mm)
 C₁₃H₁₄O₄N₄ Ber. N 19,31 Gef. N 19,08%

1-Methyl-3-äthoxyphenyl-4,5-diamino-uracil (XII).

27,4 g (1 Mol) der 1-Methyl-3-äthoxyphenyl-4-imido-violursäure werden in 100 cm³ konz. Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von 50 g Natriumhydrosulfit in Wasser versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und wird nach einiger Zeit vollständig entfärbt. Der ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wird abgetrennt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 80% der Theorie. Man krystallisiert aus Wasser um und erhält das 1-Methyl-3-phenyl-4,5-diamino-uracil in Form gelblichweisser Blättchen, die in heissem Wasser löslich sind. In Säuren löst sich die Base unter Bildung der entsprechenden Salze. Schmelzpunkt 210°.

2,700 mg Subst. gaben 0,473 cm³ N₂ (20°, 762 mm)
 C₁₃H₁₆O₃N₄ Ber. N 20,29 Gef. N 20,01%

1-Methyl-3-äthoxyphenyl-4-imido-pseudo-harnsäure (XIII).

Diese Verbindung wurde aus der Verbindung XII in ähnlicher Weise wie die Verbindung II und V erhalten. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie weisse schöne Krystalle, die 1 Mol Krystallwasser enthalten, bei 210—230° Ammoniak abspalten und in die entsprechende Harnsäure übergehen.

4,600 mg Subst. gaben 0,817 cm³ N₂ (19°, 762 mm)
 C₁₄H₁₇O₄N₅ + H₂O Ber. N 20,79 Gef. N 20,80%

1-Methyl-3-äthoxyphenyl-harnsäure (XIV).

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise aus der Verbindung XIII wie die Verbindung VI erhalten. Weisse voluminöse Krystalle, die in Wasser und Alkohol schwer, dagegen in heissem Eisessig leicht löslich sind. Die Verbindung ist bei 310° noch nicht geschmolzen. In Alkalien ist sie leicht löslich unter Bildung der entsprechenden Salze.

2,489 mg Subst. gaben 0,401 cm³ N₂ (24°, 767 mm)
 C₁₄H₁₄O₄N₄ Ber. N 18,54 Gef. N 18,69%

1,7,9-Trimethyl-3-äthoxyphenyl-harnsäure (XV).

Diese Verbindung wurde aus der Verbindung XIV in ähnlicher Weise wie die Verbindung VII erhalten. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 241°. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform, wässrigem Natriumalicylat und Natriumbenzoat. Sie zeigt keinen Säurecharakter mehr.

4,240 mg Subst. gaben 9,01 mg CO₂ und 2,09 mg H₂O
 2,486 mg Subst. gaben 0,353 cm³ N₂ (23°, 767 mm)
 C₁₆H₁₈O₄N₄ Ber. C 58,18 H 5,46 N 17,07%
 Gef. „ 57,95 „ 5,51 „ 16,51%

Warschau, Laboratorium Gebr. *Hepner*.

Untersuchungen über die Komplexverbindungen der Aminosäuren mit Neutralsalzen

von Franz Leuthardt.

(3. III. 32.)

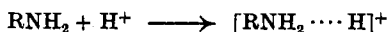
Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden im Hinblick auf die mannigfaltigen Beziehungen unternommen, die zwischen den Eiweisskörpern und den Neutralsalzen bestehen. Die klassischen Untersuchungen von *Sørensen* und seiner Schule haben gezeigt, dass man das Verhalten von Ovalbumin bei Gegenwart von Neutralsalzen mit Hilfe der gegenwärtigen Elektrolyttheorien befriedigend darstellen kann. Die Eigenschaften des gelösten Proteins werden auf Grund eines ganz einfachen Modells der Eiweissmolekel erklärt. Über die Wechselwirkung zwischen Protein und Salz werden dabei keine spezielleren Annahmen gemacht, als in der Theorie der starken Elektrolyte allgemein üblich ist. Diese Betrachtungsweise führt naturgemäss nicht mehr zum Ziel, wenn Eiweisskörper und Salze sich in irgend einer Weise chemisch beeinflussen, etwa durch Anlagerung der Salzmolekel an eine bestimmte Gruppe des Proteins. Dergleichen Vorgänge nimmt man ja schon seit langem an zur Erklärung der Löslichkeit gewisser Proteine in Salzlösungen und ähnlicher Erscheinungen¹⁾. Hier zeigen nun die Untersuchungen *Pfeiffer's* und seiner Mitarbeiter einen Weg, der zum tieferen Verständnis solcher Vorgänge führen kann. Die genannten Autoren haben die Existenz wohldefinierter Molekelverbindungen zwischen Aminosäuren und Neutralsalzen nachgewiesen. *Pfeiffer*, *Wittka* und *Würgler* konnten durch Gefrierpunktsbestimmungen nachweisen, dass diese Komplexe schon in relativ verdünnten Lösungen vorhanden sind, und dass dadurch eine beträchtliche Erhöhung der Löslichkeit der Aminosäuren in den Neutralsalzlösungen zustande kommt. Versuche über die Aussalzung zeigten, dass auch hier ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den Eiweisskörpern. All diese Beobachtungen lassen vermuten, dass auch die Proteine mit den Neutralsalzen analog gebaute Verbindungen bilden können. Es besteht so die Möglichkeit, durch die Untersuchung einfacher, chemisch wohldefinierter Körper die Gesetzmässigkeiten aufzudecken, die bei den hochmolekularen Proteinen durch zahlreiche Nebenerscheinungen getrübt sind.

¹⁾ Vgl. *Robertson*, Physikalische Chemie der Proteine, Dresden 1912.

Ich habe von diesem Gesichtspunkte ausgehend die Wirkung der Neutralsalze auf das Säure- und Alkalibindungsvermögen einiger aliphatischer Aminosäuren untersucht und diese Versuche durch Aufnahmen der Ultraviolettabsorption ergänzt. Diese letzteren Versuche wurden nahegelegt durch die Feststellung von *Ley*, dass sich die Ultraviolettabsorption der Aminosäuren bei der Salz- bildung in charakteristischer Weise ändert. — Vor der Besprechung der Versuche sollen erst einige allgemeinere Fragen behandelt werden, die für die Deutung der experimentellen Befunde von Wichtigkeit sind.

„Scheinbare“ Dissoziationskonstanten¹⁾. Änderung der Dissoziation durch Komplexbildung.

Die basische Funktion der Aminogruppe beruht auf der koordinativen Anlagerung eines Wasserstoffions:



Jede anderweitige Beanspruchung der Nebervalenz führt daher notgedrungen zu einer Schwächung des basischen Charakters. Als wichtigster anlagerungsfähiger Körper kommt in wässriger Lösung das Lösungsmittel selbst in Frage. Auf der Hydratbildung beruht die anscheinend schwache Basizität des Ammoniumkomplexes, der seiner Struktur und sonstigen Eigenschaften gemäss eine in die Nähe der Alkalien gehörende Basis ist²⁾. In ähnlicher Weise wirken, wie wir zeigen werden, gewisse Neutralsalze, am ausgesprochensten der Formaldehyd.

In welcher Weise äussert sich eine solche Anlagerung in der Titrationskurve? Ist die Konzentration der anlagerungsfähigen Körper im Verhältnis zur Konzentration desamins so gross, dass sich seine Aktivität im Verlauf der Titration nicht ändert, so erhalten wir eine Titrationskurve, die aus derjenigen der ursprünglichen Base durch Parallelverschiebung hervorgeht. Es hat den Anschein, als liege eine Verbindung vor, deren Basizitätskonstante $\bar{\kappa}$ zur wahren thermodynamischen Konstanten κ im Verhältnis

$$\bar{\kappa} : \kappa = 1 + \frac{(X_1)}{K_1} + \frac{(X_2)}{K_2} + \dots$$

steht³⁾. Die Stoffe X_1, X_2, \dots bilden durch Anlagerung an den Aminostickstoff die Verbindungen $\text{AX}_1, \text{AX}_2, \dots$, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Das Gleichgewicht wird bestimmt durch die Konstanten

$$K_1 = \frac{(X_1)(A)}{(AX_1)}, \quad K_2 = \frac{(X_2)(A)}{(AX_2)} \dots$$

¹⁾ Wir benützen meist die logarithmischen Konstanten $pK = -\log k$, die ein direktes Mass für die Änderung der freien Energie bei der Dissoziation sind. Bei Basen verwenden wir anstelle der gewöhnlichen Dissoziationskonstanten $k = \frac{(\text{RNH}_3^+)(\text{OH}^-)}{(\text{RNH}_2\text{OH})}$

stets die „Basizitätskonstante“ $\kappa = \frac{(\text{RNH}_2)(\text{H}^+)}{(\text{RNH}_3^+)}$. Die beiden Grössen sind durch die Beziehung $k \cdot \kappa = k_w$ verknüpft, wobei k_w die Dissoziationskonstante des Wassers bedeutet.

²⁾ Vgl. *Langmuir*, *Am. Soc.* **42**, 274 (1919).

³⁾ Vgl. *Leuthardt*, Pufferung und Puffersysteme. *Abderhalden's Handb. d. biol. Arbeitsmethoden*, Abt. III, Teil A₂, S. 1945.

Auf die wässrige Lösung von Ammoniak oder eines Amins angewandt ergibt dies

$$p\bar{x}_{\text{NH}_3} = p\kappa_{\text{NH}_3} - \log \left(1 + \frac{(\text{H}_2\text{O})}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \sim p\kappa_{\text{NH}_3} - pK_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

wobei

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{NH}_3)(\text{CH}_2\text{O})}{(\text{NH}_4\text{OH})} \equiv \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4\text{OH})}.$$

Ist ein Neutralsalz MeX zugegen, so gilt

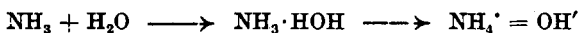
$$p\bar{x} = p\kappa - \log \left(1 + \frac{(\text{H}_2\text{O})}{K_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{(\text{MeX})}{K_{\text{MeX}}} \right), \quad K_{\text{MeX}} = \frac{(\text{RNH}_2)(\text{MeX})}{(\text{RNH}_2 \cdot \text{MeX})}. \quad (2)$$

Diese experimentell feststellbaren Konstanten sagen über die wahre Basizität des Stickstoffs nichts aus.

Einen zweiten wichtigen Fall, in welchem wir nur die scheinbaren Konstanten messen können, bieten die höheren Dissoziationsstufen mehrbasischer Säuren und die als Zwitterionen gelösten Aminosäuren dar. In beiden Fällen trägt die dissoziierende Molekel eine freie elektrische Ladung, und es muss eine zusätzliche (positive oder negative) Arbeit geleistet werden, um ein Wasserstoffion zu entfernen oder heranzuführen. Bei den mehrbasischen Säuren führt dies zu einer scheinbaren Verkleinerung der zweiten und folgenden Dissoziationskonstanten, bei den Aminosäuren zu einer Verstärkung der sauren und basischen Dissoziation¹⁾. Auch in diesem Fall ist die experimentell bestimmbare Konstante nicht das Mass für die wahre Affinität der reagierenden Gruppe. Man darf aber nicht vergessen, dass die die Ladung tragenden Gruppen sich nicht nur durch ihre elektrischen Felder, sondern auch durch die Atomketten beeinflussen können. (Kuhn und Wassermann²⁾ verwenden das anschauliche Bild „Kabeltelegramm“ und „Radiotelegramm“.) Wir können diese beiden Wirkungen im allgemeinen nicht auseinanderhalten.

Die Basizität des Ammoniaks und der Amine.

Die Frage nach der wahren Basizität des Ammoniaks und seiner Derivate ist schon viel diskutiert worden³⁾. Die Besonderheit besteht hier darin, dass aus der Komplexverbindung mit Wasser durch Abspaltung eines Hydroxylions der Ammoniumkomplex entsteht:



Wir bezeichnen im Sinne der Werner'schen Auffassung als „Stärke“ einer Basis (in wässriger Lösung) ihre Fähigkeit, aus dem Wasser das Hydroxylion freizumachen:



Von diesem Standpunkt aus betrachtet, sind Ammoniak und Amine in wässriger Lösung tatsächlich viel schwächere Basen als etwa Natriumhydroxyd, und es hat auch die Frage keinen Sinn, ob eine beobachtete Änderung der basischen Eigenschaften „wirklich“ oder nur durch veränderte Hydratation bedingt sei⁴⁾.

¹⁾ Vgl. Bjerrum, Erg. exakt. Natw. 5, 125 (1926); Simms, Am. Soc. 48, 1239 (1926).

²⁾ Helv. 11, 6 (1928).

³⁾ Vgl. die Zusammenfassung von E. Baars, Sammlung chem.-techn. Vorträge, Bd. XXIX (1926).

⁴⁾ Wir unterlassen die eingehende Diskussion der Frage, ob die Affinitätskonstanten verschiedener Amine vergleichbar sind. (Vgl. Kuhn und Wassermann, Helv. 11, 6 (1928)), doch sei auf folgenden Punkt hingewiesen: Auf Grund der Werner'schen Auffassung der Basen besteht die Basenfunktion in der Anlagerung einer Wassermolekel und darauf folgender Abspaltung des Hydroxylions. Der Grad der Dissoziation hängt davon ab, in welchem Verhältnis die Affinitäten des Stickstoffs und Hydroxylions zum Wasserstoffion stehen. Es ist nun chemisch undenkbar, dass eine Änderung der Affinität des Stickstoffs zum Wasserstoffion eintreten sollte, ohne dass sich gleichzeitig die Fähigkeit zur Wasseranlagerung im gleichen Sinne ändert, denn es ist sicher ein und dieselbe Valenzkraft, die im Hydrat das Wasser und im Ammoniumion das Wasserstoffion gebunden hält.

In bezug auf die vorliegende Untersuchung ist aber die folgende Frage von Bedeutung: Wir schliessen aus einer Änderung der Affinitätskonstanten auf Komplexbildung mit dem Neutralsalz am Stickstoff. Besteht die Möglichkeit, dass durch Anlagerung von Neutralsalz an einer andern Stelle, z. B. am Carbonylsauerstoff, eine Beeinflussung der Restaffinität des Aminostickstoffs längs der Atomkette stattfindet und damit eine direkte Einwirkung des Salzes auf die Aminogruppe vortäuscht?

Es hat sich gezeigt, dass die Anlagerung an den Carbonylsauerstoff, die man auf Grund der Pfeiffer'schen Untersuchungen annehmen muss, auf die Dissoziation der Carboxylgruppe selbst wenig Einfluss hat, so dass eine in Betracht fallende indirekte Wirkung auf die Aminogruppe kaum anzunehmen ist.

Auch die Änderung der Aktivität des Wassers, die durch den Salzgehalt der Lösung bedingt ist, und nach den obigen Gleichungen einen Einfluss auf die scheinbare Affinitätskonstante haben muss, kann bei kleinen Konzentrationen vernachlässigt werden. Bei hohen Konzentrationen nimmt der Aktivitätskoeffizient der Salze wieder zu und übersteigt den Wert 1, derjenige des Wassers nimmt gemäss der Beziehung¹⁾

$$\frac{\Delta \log a_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta \log a_{\text{MeX}}} = - \frac{N_{\text{MeX}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (N_{\text{MeX}}, N_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Molenbrüche des Salzes und des Wassers.})$$

ab und wirkt somit im Sinne einer Vergrösserung von $p\bar{x}$. Die beobachtete Schwächung der Basizität kann also gegenüber der wirklichen Verschiebung nur zu klein sein.

Die Neutralsalzverbindungen.

Infolge der Zwitterionenstruktur der Aminosäuren ist der im sauren Gebiet liegende Ast der Titrationskurve charakteristisch für die Funktion der Carboxylgruppe, der im alkalischen Gebiet liegende für die Funktion der Aminogruppe.

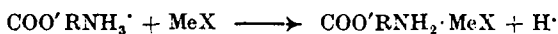
Titriert man aliphatische α -Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Leucin) bei Gegenwart von Neutralsalzen, so findet man je nach der Art des Salzes den alkalischen Ast der Titrationskurve um einen grösseren oder kleineren Betrag im Sinne abnehmender p_{H} -Werte verschoben. Am wirksamsten haben sich die Magnesiumhalogenide erwiesen; ihnen folgen mit abnehmender Wirkung Calcium-, Strontium- und Bariumsalze. Sulfat wirkt weniger als Chlorid und Bromid²⁾. (Siehe Fig. 2 weiter unten.) Bei in geometrischer Reihe ansteigender Konzentration des Salzes wird die Kurve um ungefähr gleiche Beträge verschoben. Auch der saure Ast rückt bei Gegenwart von Magnesiumchlorid um einen kleinen Betrag nach der sauren Seite hin. Viel deutlicher ist die Verschiebung bei der Essigsäure. Zusatz von 1 Mol Magnesiumchlorid pro L Lösung zu halbneutralisierter 0,1-n. Essigsäure gibt gegen dasselbe Gemisch ohne Neutralsalz eine Potentialdifferenz von 50 Millivolt, entsprechend 0,85 p_{H} -Einheiten. Es scheint, dass die Aminosäuremolekel durch die Existenz des starken Dipols weitgehend stabilisiert ist, so dass eine Änderung der Polarität nicht so leicht erfolgt wie bei der gewöhnlichen Carbonsäure. Unter den Alkalisalzen

¹⁾ Vgl. Lewis und Randall, Thermodynamik, S. 228.

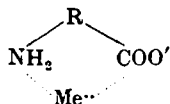
²⁾ Kawai (J. Biochem. 6, 101; C. 1926, II, 1621) hat schon, wie ich nach Abschluss der Versuche feststellte, dem Einfluss der Neutralsalze auf die H_2 -Elektrode in Glykokoll-Lösungen untersucht und dabei die starke Wirkung der Magnesiumsalze beobachtet.

wirken diejenigen des Lithiums am stärksten, aber viel geringer als Magnesiumion.

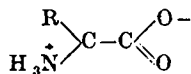
Diese Erscheinungen erklären sich am einfachsten durch die Annahme, dass sich das Metall an den Stickstoff der Aminogruppe anlagert und so die Bindung des Wasserstoffions verhindert oder dasselbe gemäss dem gegenseitigen Verhältnis der Affinitäten verdrängt:



Pfeiffer nimmt an, dass die Bindung des Neutralsalzes am Carbonylsauerstoff erfolgt, und zwar aus dem Grunde, weil auch die Betaine, deren Stickstoff „fünfwertig“, d. h. koordinativ gesättigt ist, Neutralsalzverbindungen gleicher Art geben. Unsere Versuche zeigen, dass unter gewissen Bedingungen auch die Nebenvalenz des Stickstoffs beansprucht werden kann. Der Stickstoff-Metall-Komplex ist offenbar nur in alkalischer Lösung beständig. Bei saurer Reaktion kann das Metallion infolge der positiven Ladung der Aminogruppe nur schwer oder gar nicht an dieselbe herantreten. Bei den tief blau gefärbten innern Komplexsalzen des Kupfers kann man die Lösung der Metall-Stickstoff-Bindung bei Zugabe von Säure am Verschwinden der Farbe direkt beobachten. Man kann also die Erdalkalisalzverbindung in alkalischer Lösung im einfachsten Fall folgendermassen formulieren:



Über die Konstitution der Verbindung im krystallisierten Zustand lässt sich hieraus natürlich nichts schliessen. Wäre im Krystall der Neutralsalzverbindung die Aminosäure in der neutralen Form NH_2RCOOH vorhanden, so könnte sie zwei Koordinationsstellen besetzen. Die Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Verbindungen spricht nicht gegen diese Möglichkeit; denn die Summe der Krystallwasser- und der doppelt gezählten Aminosäuremolekeln übersteigt beim Magnesium nie die Zahl 6, beim Calcium nie die Zahl 8, d. h. die normalen Koordinationszahlen dieser Metalle in organischen Verbindungen. Dem steht aber gegenüber, dass die Betaine, die nur eine Koordinationsstelle besetzen könnten, trotzdem keine Verbindungen mit einer grösseren Zahl von organischen Molekeln pro Metallatom liefern. Auch hat in einer kürzlich erschienenen Mitteilung *Bernal*¹⁾ die Krystallgitter einiger Aminosäuren in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung unter der Annahme konstruiert, dass dem Aufbau der Gitter der Dipol



¹⁾ Z. Kryst. 78, 363 (1931).

zugrunde liegt. Man hat also keinen Grund, für die kristallisierten Verbindungen von der *Pfeiffer'schen* Formulierung abzuweichen.

Die gegenüber dem Chlorid stark verminderte Wirkung des Magnesiumsulfats steht wohl in engem Zusammenhang mit dem kleineren Aktivitätskoeffizienten dieses Salzes bei gleicher Konzentration¹⁾. Ich konnte leider in der Literatur die Daten nicht auffinden, die zur exakten Berechnung der Aktivität aus der Gefrierpunktsdepression nach der Methode von *Lewis*²⁾ bei den verwendeten hohen Konzentrationen nötig sind.

Die Gefrierpunktmessungen von *Pfeiffer*, *Wittka* und *Würgler*³⁾ deuten darauf hin, dass in der Lösung nicht schon die höchstmögliche Zahl von Aminosäuremolekeln gebunden wird. Die Autoren berechnen den Anteil der gebundenen Aminosäure aus ihrer Depression in reiner Lösung Δt und in salzhaltiger Lösung $\Delta t'$ zu $p = 100 (\Delta t - \Delta t') / \Delta t \%$ und finden so für 0,5-m. Glycin in 0,25 bis 0,5-molaren Neutralsalzlösungen Werte zwischen ca. 10 und 30%. Im einfachsten Falle, dass sich nur eine Molekel anlagert, können wir Gl. (2) anwenden und finden (angenähert):

$$\Delta p_H = \log \frac{(\text{MeX})}{(\text{H}_2\text{O})} + \log \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{MeX}}}.$$

Man erkennt die lineare Abhängigkeit der Verschiebung vom Logarithmus der Salzaktivität. Der Quotient $(\text{MeX})/(\text{H}_2\text{O})$ ist von wesentlicher Bedeutung, wie man aus der Verschiedenheit der Wirkungen von Chlorid und Sulfat erkennt⁴⁾.

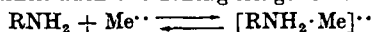
Kaum verändert durch den Salzzusatz wird die Dissoziation des Glycyl-glycins. Dies kann mit der grösseren Entfernung der Aminogruppe von der negativ geladenen Carboxylgruppe zusammenhängen. Aber auch bei Asparagin ist die Verschiebung geringer als bei der Asparaginsäure. Hier könnte die Existenz zweier negativer Ladungen in der Molekel die Anlagerung des Magnesiumions begünstigen. Beachtenswert ist in diesem Zusammenhang aber auch der Umstand, dass sowohl das Dipeptid

¹⁾ Vgl. *Lewis* und *Randall*, Thermodynamik, S. 311, Tab. 12.

²⁾ *Lewis* und *Randall*, l. c., S. 292; *Lewis*, Am. Soc. 34, 1631 (1912).

³⁾ B. 48, 1938 (1915).

⁴⁾ Sofern man annimmt, dass das Anion nicht direkt auf die NH_2 -Gruppe einwirkt, gibt dieser Quotient die spezifische gegenseitige Einwirkung des Kations und Anions wieder. Die Unterschiede der verschiedenen Kationen werden durch die Konstante K_{MeX} ausgedrückt. Da der Komplex $\text{RNH}_2 \cdot \text{MeX}_2$ offenbar weitgehend dissoziiert ist, könnte man natürlich auch das Ionengleichgewicht



einführen. Dies hat aber den Nachteil, dass man mit den experimentell nicht direkt zugänglichen Aktivitätskoeffizienten der Ionen operieren muss. Bei Kenntnis der Ionenaktivität könnte man direkt feststellen, ob für die Komplexbildung tatsächlich nur das Metallion massgebend ist, wie wir hier voraussetzen.

als auch das Asparagin von vornherein schwächere Basen sind als ihre Muttersubstanzen. (Asparaginsäure 9,85, Asparagin 8,87, Glycin 9,72, Glycyl-glycin 8,07). Die Restaffinität des Stickstoffs ist also in diesen Verbindungen von vornherein geringer. Wir lassen dahingestellt, ob dies mit dem Vorhandensein der Atomgruppierung $-\text{CO}-\text{NH}-$ zusammenhängt. Beim Glycyl-glycin spricht für diese Möglichkeit die Tatsache, dass bei den höhern Polypeptiden des Glykokolls $p_{\bar{x}}$ mit wachsender Zahl der Peptidbindungen abnimmt¹⁾.

Es ist nun interessant, dass man ähnliche Veränderungen der Basizität durch die Erdalkalien auch bei Eiweisskörpern beobachten kann. *Pauli*²⁾ hat die Beobachtung gemacht, dass natives Eierklar, welches man mit verdünnter Natronlauge oder Soda gegenüber Phenolphthalein eben alkalisch gemacht hat, auf Zusatz von Erdalkalisalzen entfärbt wird. Man findet nun in der Tat bei Zusatz von Magnesiumchlorid zu Eiereiweiss eine beträchtliche Abnahme des p_{H} . Fig 3 zeigt die Titrationskurven mit Alkali. Die Verschiebung beträgt fast 2 p_{H} -Einheiten. *Pauli* nimmt zur Erklärung des Vorgangs eine Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts sowohl der im Eierklar vorhandenen anorganischen Salze als auch der Proteinsalze an. Es sollen sich die schwach dissoziierten Basen der Erdalkalien bilden, wobei die äquivalente Säuremenge frei wird. Auf Grund der Erfahrungen an den Aminosäuren besteht eine mögliche Erklärung darin, dass es sich auch hier um die Wirkung einer Komplexbildung handelt.

Es scheint, dass bei gewissen Eiweisskörpern die Dissoziation durch Neutralsalze nicht beeinflusst wird. *Sörensen, Linderström-Lang* und *Lund*³⁾ haben den isoelektrischen Punkt des Eieralbumins vom Salzgehalt der Lösung vollständig unabhängig befunden und diese Konstanz sogar zu seiner Bestimmung benützt. Sie haben freilich nur Kaliumchlorid oder Ammoniumsulfat und -chlorid benützt, doch scheint es möglich, dass die verschiedenen Eiweisskörper des Eierklar nicht dieselbe Fähigkeit zur Komplexbildung besitzen. Es bleibt also noch festzustellen, welche Körper im nativen Eiweiss die Verschiebung bedingen. Es sei in diesem Zusammenhang darauf aufmerksam gemacht, dass das mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnte native Eierklar ziemlich alkalisch reagiert ($p_{\text{H}} = 9$). Möglicherweise geht auch hier Basizität des Stickstoffs und Neigung zur Komplexbildung parallel, wie dies beim Glycyl-glycin und Asparagin der Fall ist.

¹⁾ *Stiasny* und *Scotti*, B. 63, 2977 (1931); vgl. auch *Cohn*, Erg. d. Physiol., 33, 781 (1931).

²⁾ *Hofmeister's* Beitr. 5, 41 (1904).

³⁾ J. gen. Physiol. 8, 543 (1927).

Die UltraviolettabSORption von Glykokoll bei Gegenwart von Magnesiumsalzen.

Die Absorptionsspektren der aliphatischen Aminosäuren im Ultraviolett sind besonders von *H. Ley* und seinen Mitarbeitern untersucht worden¹). Die Aminosäuren sind sehr lichtdurchlässige Körper und besitzen erst im kurzwelligen Ultraviolett (ca. 220 m μ) eine Grenzabsorption. Die Grenzabsorption wird bei der Salzbildung nach längeren Wellen hin verschoben, mehr bei Neutralisation mit Alkali als mit Säuren. Bei den aliphatischen Carbonsäuren rückt im Gegensatz dazu die Grenzabsorption bei der Salzbildung gegen kürzere Wellen. (*Hantzsch, V. Henri, Ley.*) Es ist von Interesse, zu wissen, ob sich die Komplexbildung in den Absorptionsspektren äussert. Ich habe deshalb die Einwirkung von Magnesiumsalzen auf die Absorption des Glykokolls untersucht.

Zugabe von Magnesiumchlorid zu *freiem* Glykokoll hat keinen nennenswerten Einfluss auf dessen Absorption. Dagegen hat sich gezeigt, dass bei Gegenwart genügender Mengen des Neutral-Salzes durch die Salzbildung die Grenzabsorption nun wie bei den Carbonsäuren nach kürzeren Wellen verschoben wird. (Fig. 4, Tabelle 10. Vollständige Neutralisation mit Alkali ist nicht möglich, weil sonst Magnesiumhydroxyd gefällt wird. Die Verschiebung ist also in Wirklichkeit noch etwas grösser.)

Wie lassen sich diese Verhältnisse deuten? Die Erklärung wird dadurch erschwert, dass man den Verlauf der Absorption bei den Aminosäuren noch weiter gegen das kurzwellige Ultraviolett hin noch nicht kennt. Man vermutet, dass die zugängliche Grenzabsorption der ansteigende Ast einer bei kürzeren Wellenlängen gelegenen Bande ist²). Erst wenn diese Frage entschieden ist, kann man angeben, ob es sich bei der beobachteten Veränderung um eine wirkliche Verschiebung oder nur um eine Verbreiterung bzw. Verschmälerung der Bande handelt.

Eine besondere Schwierigkeit bietet die Ausschaltung der sog. Lösungsmittelleffekte. Es ist eine bekannte, in neuerer Zeit besonders von *Scheibe* studierte Tatsache, dass ein und derselbe Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln ganz verschiedene Absorptions-

¹) *Ley* und *Zschakke*, B. 57, 1700 (1924); *Ley* und *Volbert*, B. 59, 2119 (1926); *Ley* und *Arends*, B. 61, 212 (1928); vgl. auch *Abderhalden* und *Haas*, Z. physiol. Ch. 164, 1 (1926); *Abderhalden* und *Rossner*, ebenda 176, 249 (1928); 178, 156 (1928).

²) Bei den Carbonsäuren ist der Verlauf der Grenzabsorption ähnlich. Bei der Essigsäure haben neuerdings *Ley* und *Arends* (Z. physik. Ch., [B] 4, 234 (1929)) das Absorptionsspektrum bis gegen 1800 Angström ausgemessen, und so die Existenz der längst vermuteten Bande der Carboxylgruppe sichergestellt. Es scheint, dass sich gegen kürzere Wellen noch eine zweite, höhere anschliesst. Die Analyse des Spektrums der Aminosäuren wird aus dem Grunde schwieriger sein, dass die Aminogruppe ungefähr im selben Bereich absorbiert.

kurven aufweisen kann. Die Wirkung des Lösungsmittels kann in der Bildung einer wohldefinierten Molekelverbindung bestehen, die sich in einer Parallelverschiebung der Kurve oder einer charakteristischen Änderung ihrer Gestalt äussert. (Vgl. die Arbeiten von *Scheibe*, v. *Halban*¹⁾). Daneben bestehen aber noch weniger gut definierte Wirkungen, die wohl letzten Endes auch auf Solvationsvorgänge zurückzuführen sind, aber zu einer wenig charakteristischen Verschmälerung und Erniedrigung der Banden führen. Solche Effekte kommen nach v. *Halban* (l. c.) in konzentrierten Salzlösungen vor. Man kann also, wenn nur der eine Ast einer Absorptionsbande zugänglich ist, nicht entscheiden, ob es sich um eine wirkliche Verschiebung der Hauptfrequenz der Bande oder bloss um eine unspezifische Änderung ihrer Breite handelt. Man kann an Hand des vorliegenden Tatsachenmaterials bei den Aminosäuren einen solchen unspezifischen Lösungsmittelleffekt natürlich nicht ausschliessen. Die beobachteten Verschiebungen sind durchwegs von einer Grössenordnung, wie sie bei Lösungsmittelleffekten vorkommen. Gegen die Annahme eines solchen Effekts kann man jedoch die Tatsache anführen, dass auf die freie Aminosäure, d. h. den Dipol, der nach den Erfahrungen von *Scheibe* gegen Einflüsse des Lösungsmittels besonders empfindlich sein sollte²⁾, das Salz keinen messbaren Einfluss hat, sondern dass die Verschiebung erst bei der Salzbildung stattfindet³⁾.

Betrachtet man nun die beobachtete Veränderung als Parallelverschiebung einer einfachen Bande, so bedeutet die Verschiebung bei der Salzbildung reiner Aminosäure eine Erniedrigung der Hauptfrequenz dieser Bande, bei Gegenwart von Magnesiumsalz eine Erhöhung. Die schwingungsfähigen Systeme befinden sich also in der freien Aminosäure in einem stabileren Zustand als im Salz. Es liegt nun nahe, dieses Verhalten mit der ausgesprochenen Dipolstruktur der Aminosäuren in Zusammenhang zu bringen. Die Existenz eines solchen Dipols bedingt offenbar eine gewisse „Verfestigung“ der Elektronenschalen in ähnlicher Weise, wie *Fajans* sie in seinen bekannten Untersuchungen über die Refraktion der anorganischen Ionen annimmt⁴⁾. Die Salzbildung hat dann das Verschwinden der einen Ladung und damit eine „Auflockerung“, d. h. eine Erniedrigung der Frequenz zur Folge. Die Verhältnisse liegen hier freilich etwas anders als bei den Ionen der starken Elektrolyte. In einer organischen Molekel, die aus Atomen mit verschiedener Elektronenaffinität zusammengesetzt ist, kann das Entfernen oder Einfügen eines Wasserstoffkerns in den verschiedenen Oktetten Effekte mit entgegengesetztem Vorzeichen hervorrufen. Man besitzt aber bei komplizierteren Molekeln zu wenig Inhalts-

¹⁾ Vgl. *Scheibe*, Z. El. Ch. **34**, 497 (1928); v. *Halban*, ebenda **34**, 489 (1928)

²⁾ *Scheibe*, *Backenköhler* und *Rosenberg*, B. **59**, 2617 (1926); *Scheibe*, l. c.

³⁾ Es hat sich bei der Untersuchung der Absorption des Nitrations bei Anwesenheit verschiedener Kationen gezeigt (v. *Halban*, l. c.), dass bei Li^+ und Ca^{++} die durch Anlagerung an das Nitration hervorgerufenen Veränderungen viel grösser sind als die Lösungsmittelleffekte. Ausserdem ist bei einer Konzentration von 1 Mol MgCl_2 im Liter die Verschiebung der Absorptionskurve beim Glycin schon sehr deutlich, obschon man nach den Erfahrungen v. *Halban*'s bei den Nitraten bei diesem Salzgehalt kaum mit einem in Betracht fallenden Lösungsmittelleffekt rechnen muss.

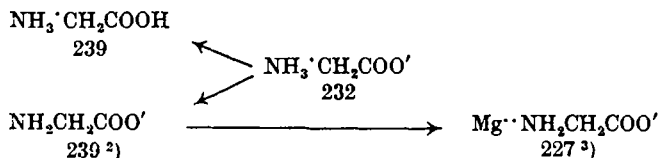
⁴⁾ Vgl. z. B. Z. El. Ch. **34**, 1 (1928).

punkte, um sich ein bestimmtes Bild der Veränderungen machen zu können. Wir beschränken uns daher auf die obige allgemeine Aussage.

Lassen wir die eben entwickelte Anschauung als Arbeitshypothese gelten, so findet auch die Tatsache, dass bei Gegenwart von Magnesiumsalzen eine Verschiebung nach kürzeren Wellen stattfindet, eine ungezwungene Erklärung. In alkalischer Lösung kann sich das Mg^{++} -Ion an den Stickstoff anlagern. Es bildet sich ein neuer Dipol mit stärkerer Ladung



der eine grössere Verfestigung zur Folge hat¹⁾. Die folgende Tabelle soll diese Verhältnisse anschaulich machen. Sie gibt die Wellenlängen ($m\mu$), für welche der Extinktionskoeffizient $\epsilon = 1$ ist.



Es sei in diesem Zusammenhang nochmals auf die geringe Beeinflussbarkeit der Dissoziation der COOH-Gruppe bei den Aminosäuren hingewiesen, im Gegensatz zur beträchtlichen Verstärkung des sauren Charakters der Essigsäure durch das Magnesiumchlorid. (Vgl. Tabelle 2 im experimentellen Teil.) Jedenfalls wird auch durch die Tatsache, dass eine Beeinflussung der Lichtabsorption nur dann stattfindet, wenn die Aminogruppe in der freien, d. h. koordinativ ungesättigten Form vorliegt, ihre Beteiligung an der Bindung des Neutralsalzes sehr wahrscheinlich gemacht.

Die vorstehenden Versuche zeigen, in welcher Weise gewisse Eigenschaften der Aminosäuren durch die Komplexbildung geändert werden. (Die Versuche sollen noch in mehrfacher Hinsicht ergänzt werden.) Welche Bedeutung der Komplexbildung insbesondere für katalytische Vorgänge zukommt, zeigen die schönen Arbeiten von *H. Meerwein*⁴⁾. Durch Anlagerung an gewisse Metall-

¹⁾ Man kann sich unter Vorbehalt aller Einwände, die man gegen ein so rohes mechanisches Bild machen muss, die „Verfestigung“ einfach als einen Spannungszustand der Elektronenschale oder des Elektronengerüsts vorstellen, der durch die Annäherung der positiven Ladung hervorgerufen wird und eine Erhöhung der Eigenfrequenz zur Folge hat. Es soll dadurch nur die Möglichkeit dargetan werden, eine ähnliche Betrachtungsweise, wie sie *Fajans* mit so gutem Erfolg auf die anorganischen Ionen angewandt hat, auch auf die vorliegenden Fragen anzuwenden. Die Untersuchungen von *Fajans* zeigen, dass unter den Elementen einer Gruppe immer das leichteste am stärksten deformierend wirkt, weil es offenbar am nächsten an seinen Partner herantreten kann. Die starke Wirksamkeit des Mg^{++} ist also ohne weiteres verständlich. — Die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen der Dipolstruktur der Aminosäuren und ihrer Ultraviolett-Absorption besteht, ist schon öfters diskutiert worden. Vgl. die zitierten Arbeiten von *Ley*.

²⁾ Bei grösseren Extinktionskoeffizienten ist der Unterschied zwischen Na-Salz und Hydrochlorid bedeutend grösser.

³⁾ Das Glycin ist nur etwa zu $\frac{2}{3}$ als Na-Salz vorhanden. ϵ ist auf die Gesamtkonzentration Glycin bezogen, die wirkliche Verschiebung daher noch etwas grösser.

⁴⁾ Vgl. Sitzungsber. Ges. Bef. ges. Naturwiss. Marburg **64**, 119 (1929); **A. 455**, 227 (1927).

halogenide kann die saure Natur von Hydroxylverbindungen so sehr verstärkt werden, dass sie nunmehr wie starke Säuren wirken oder selbst zu Reaktionen befähigt sind, die sonst nur ionisierten Verbindungen zukommen (Methylierungen mit Diazomethan). Jedenfalls sind dies Erscheinungen, die in hohem Masse auch das Interesse des physiologischen Chemikers verdienen.

Experimenteller Teil.

A. Potentiometrische Titrationsen.

Die elektrometrischen Titrationsen wurden mit Hilfe der Wasserstoffelektrode ausgeführt. Das Potentiometer erlaubt die Ablesungen von ganzen Millivolt. (Als Brücke dienten zwei Stöpselrheostaten von 1110 Ohm). Als Vergleichselektrode diente stets die gesättigte Kalomelektrode in der von *Clark*¹⁾ angegebenen Form. Sie erlaubt eine beständige Kontrolle der Arbeitselektrode gegen 0,1-n. Kalomelektroden. Der Wasserstoff wurde zur vollständigen Befreiung vom Sauerstoff in einem kleinen elektrischen Ofen über glühende Kupferspäne geführt. Die Verbindung mit der Vergleichselektrode erfolgte in der Regel durch Agarheber nach *Michaelis*. Auf besondere Temperaturkonstanz wurde nicht geachtet. (Zimmertemperatur: die Temperaturen bewegten sich in der Regel zwischen 17 und 20°). Die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten ist so klein, dass für den vorliegenden Zweck bei verschiedenen Temperaturen gemessene Werte ohne weiteres miteinander verglichen werden können. (Vgl. die Diskussion bei *Kuhn* und *Wassermann*²⁾). Die grösste Unsicherheit solcher Messungen bei hohen Salzkonzentrationen ist bedingt durch die Unkenntnis des Diffusionspotentials. Folgender Versuch diene zur Illustration:

Je 20 cm³ 0,2-m. Glykokoll-Lösung wurden mit n. Natronlauge zur Hälfte neutralisiert und mit steigenden Mengen konzentrierter Magnesiumchloridlösung versetzt. Jede dieser Lösungen wurde auf folgende drei Arten mit der gesättigten Kalomelektrode verbunden:

1. Durch direkte Flüssigkeitsverbindung nach *Michaelis* und *Fujita*³⁾. Die Diffusionszone ist mit KCl gesättigt.
2. Mit einem Agarheber, während 12 Stunden in gesättigter Kaliumchloridlösung aufbewahrt.
3. Mit einem Agarheber, während derselben Zeit in Brunnenwasser aufbewahrt.

Salzgehalt (Mol/L Lsg.)	Potential (20) (Millivolt)		
	1)	2)	3)
0,16	803	802	801
0,76	779	779 ⁴⁾	773 ⁵⁾
2,61	749	749 ⁴⁾	735 742 nach 16 Min. 744 „ 80 „

Der gutgesättigte Agarheber gibt fast dieselben Werte wie die Flüssigkeitsverbindung nach *M.* und *F.*, wenn auch die Einstellung langsamer erfolgt. Er hat freilich den

¹⁾ *Clark*, Determination of hydrogen ions. Baltimore 1928.

²⁾ *Helv.* **11**, 6 (1928).

³⁾ *Bioch. Z.* **142**, 398 (1923).

⁴⁾ Einstellung des Potentials langsam.

⁵⁾ Potential ansteigend, Konstanz nicht abgewartet.

Nachteil, dass beträchtliche Mengen Kaliumchlorid in die zu untersuchende Lösung diffundieren können. Für Untersuchungen, bei denen es sich um die Feststellung thermodynamischer Daten handelt, kommt einzig die freie Flüssigkeitsverbindung in Frage. Vgl. aber dazu *Lewis und Randall* (l. c. S. 315). Für fortlaufende Titrationsen ist die freie Flüssigkeitsverbindung ungeeignet. Ich habe, als für die zu fordernde Genauigkeit völlig genügend, stets den Agarheber benützt. Eine weitere Schwierigkeit folgt aus dem Umstand, dass die verwendeten Salzkonzentrationen (bis 1 Mol/Liter) die Aktivität des Wasserstoffions wesentlich erhöhen. Da dieser Effekt gleichsinnig mit der Komplexbildung wirkt, muss man die Grössenordnung der Änderung kennen, die der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions erleidet. Über den Einfluss von Neutralsalzen auf das Potential der Wasserstoffelektrode in verdünnten Salzsäurelösungen berichten *Michaelis* und *Mizutani*¹⁾. Ihre Messungen zeigen den charakteristischen Gang des Aktivitätskoeffizienten mit wachsender Salzkonzentration: Anfängliche Abnahme, bei den zweiwertigen Metallen schon bei kleiner Ionenstärke, Umkehr und Zunahme bis weit über den Wert 1 hinaus. Weil *M.* und *M.* Magnesiumchlorid nur in Konzentrationen bis zu 0,5 Mol verwendet haben, habe ich noch eine Anzahl Messungen bis zu ca. 1 Mol/Liter ausgeführt.

Es wurden 20 cm³ 0,025-n. Salzsäure in das Elektrodengefäss gebracht, und aus einer Wägebürette konzentrierte MgCl₂-Lösung sukzessive zugesetzt. Verbindung mit der Elektrode nach *Michaelis* und *Fujita*²⁾.

Mol Salz pro 1000 g Säure	Potential 20°	Verdünnung der Säure	Δp_H	$\Delta \log \gamma_H$
0,00	339,6	1,00	0,00	0
0,036	340,5	0,995	+ 0,01	+ 0,01
0,118	341	0,986	+ 0,02	+ 0,01
0,345	338,5	0,967	- 0,02	- 0,03
0,64	333,6	0,913	- 0,11	- 0,15
1,03	327,2	0,872	- 0,21	- 0,27
1,06	327,3	0,869	- 0,21	- 0,27

Mit $\Delta \log \gamma_H$ ist die Änderung des Aktivitätskoeffizienten gegenüber der ursprünglichen Lösung bezeichnet. Diese Beträge sind (mit richtigem Vorzeichen) zu den beobachteten Verschiebungen zu addieren, um ein Mass für den tatsächlichen Effekt der Komplexbildung zu haben. Bei der Messung in diesen sauren Lösungen ist die Elimination des Diffusionspotentials noch schwieriger als in den Aminosäure-Alkaligemischen. Die wirklichen Differenzen zwischen den Aktivitätskoeffizienten können deshalb von den in der letzten Spalte angegebenen Werten noch etwas abweichen; je nachdem das Diffusionspotential wesentlich durch die Säure oder das Salz bedingt ist, können sie grösser oder kleiner sein³⁾.

Bei den andern Erdalkalisalzen, bei denen diese Effekte kleiner sind als beim Magnesium, habe ich keine ähnlichen Bestimmungen ausgeführt. Der Einfluss auf die Aktivität des Wasserstoffions nimmt nach den Versuchen von *Michaelis* und *Mizutani* ungefähr im gleichen Masse ab wie die Fähigkeit zur Komplexbildung, so dass das Verhältnis der einzelnen Faktoren, welche die Verschiebung bedingen, ungefähr dasselbe bleibt. Da wir die gemessenen Verschiebungen zu keinerlei Rechnungen benützen wollen, genügt diese Feststellung.

¹⁾ Z. physik. Ch. **112**, 68 (1924). Vgl. auch *J. Przeborowski*, *ibid.* **107**, 270 (1923).

²⁾ Der Umstand, dass die im Flüssigkeitsheber sich befindende Salzsäure nur teilweise mit dem zugesetzten Salz vermischt wird, bedingt einen kleinen Fehler.

³⁾ Die Löslichkeit des H₂ spielt keine Rolle, wie der Verfasser in einer früheren Arbeit fälschlicherweise angenommen hatte (*Helv.* **10**, 888 (1927)). Die dort mitgeteilten Beobachtungen sind anders zu deuten.

Eine weitere Schwierigkeit entsteht durch das Ausfällen der Erdalkalihydroxyde. Man kommt bei gegebener Salzkonzentration nicht über eine gewisse Grenze der Alkalinität hinaus. Die Titrationskurven nähern sich asymptotisch der Kurve des Salzes. *Kawai*¹⁾ vermutet, dass die starke Säuerung durch Magnesiumsalze teilweise durch deren Hydrolyse bedingt ist. Die durch Hydrolyse frei gewordene Säure kann aber höchstens in der Lösung der freien Aminosäure, die sehr schwach gepuffert ist, eine p_H -Verschiebung bewirken. Jede die Löslichkeit des Erdalkalihydroxyds überschreitende Bindung von Alkali durch Salzsäure müsste zu dessen Ausfällung führen. Es besteht natürlich die Möglichkeit, dass Hydroxyd in den Komplex eingeht: $RNH_2 \cdot Mg(OH)_2$. Nur in diesem Sinne könnte man von einer Säuerung durch Hydrolyse sprechen, die aber auch wieder durch Komplexbildung bedingt wäre. Beim Glykokoll kann man ein genügendes Stück der Titrationskurve bestimmen, ohne dass $Mg(OH)_2$ ausfällt. Dagegen liegt der alkalische Ast der Titrationskurve beim Betain so weit im alkalischen Gebiet, dass eine Titration in Gegenwart von Magnesiumsalzen nicht möglich ist. Die Titration dieser Verbindung wäre deswegen von Interesse, weil die dreifach methylierte Aminogruppe koordinativ gesättigt ist, und aus diesem Grunde vermutlich kein Neutralsalz anlagern kann.

Bei der Titration konzentrierter Eiweisslösungen wird die Elektrode leicht durch Eiweissgerinnsel verunreinigt und arbeitet nicht mehr zuverlässig. Die geeignetste Methode zur p_H -Bestimmung in solchen Lösungen wäre die Messung mit der Gaselektrode. Es stand mir zu diesem Zweck kein geeignetes Messgerät zur Verfügung. Ich habe deshalb eine Elektrode verwendet, die auf dem Prinzip beruht, den Platindraht nur während der Kompensation in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen. Sie hat die Form eines *Péligot*-Rohres. Der Wasserstoff tritt in denjenigen Schenkel ein, in welchem die Platinelektrode steckt, und drückt die Flüssigkeit in den andern Schenkel. Durch eine Querverbindung können die Gasräume der beiden Schenkel zur Kommunikation gebracht werden. Die Elektrode taucht nun ein, und man kann das Potential kompensieren. Die Titrations der Eiweisslösungen wurden mit Hilfe dieser Elektrode durchgeführt. Sie hat sich als gut brauchbar erwiesen. Ein Nachteil besteht darin, dass sich die Wasserstoffelektrode in einem Gasraum mit kleinem Überdruck befindet. Nach dem Ausgleich des Flüssigkeitsniveaus muss sich die Elektrode erst mit dem normalen Gasdruck ins Gleichgewicht setzen, was, besonders wenn die Kompensation rasch erfolgen soll, eine kleine Unsicherheit des Potentials zur Folge hat.

Die verwendeten Substanzen wurden alle durch zweimaliges Umkrystallisieren guter Handelspräparate gewonnen. Die Lösungen, die zur Titration mit Alkali bestimmt waren, wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Kohlendioxyd hergestellt.

In der folgenden Zusammenstellung der Versuchsergebnisse sind die Potentialdifferenzen der salzhaltigen Lösungen gegen die reine Aminosäure bei Halbneutralisation angegeben. Sie sind, wo nichts anderes bemerkt ist, aus den Titrationskurven durch Interpolation gewonnen, und in p_H -Einheiten umgerechnet. Über den Verlauf der Titrationskurven orientieren die beigegebenen Figuren. (t = Temperatur, Potentiale in Millivolt.)

Tabelle 1.

	Mol Aminosäure pro Liter Lösung	MgCl ₂	t	ΔP	Δp_H
Glycin	0,1 ²⁾	1,0 ²⁾	20°	67	1,15
Alanin	0,1	1,1	19,5°	68	1,17
Leucin	0,1	1,0	19°	53,5	0,92
Asparaginsäure .	0,036	1,0	22,5°	113	1,92
Asparagin	0,05	1,0	22,5°	65	1,10
Glycyl-glycin . .	0,062	1,0	18°	23	0,40

¹⁾ l. c. S. 543.

²⁾ pro 1000 g Wasser.

Tabelle 2.

Glycin	MgCl ₂	H ₂ O	-NH ₂		-COOH	
			ΔP	Δp_H	ΔP	Δp_H
0,1	1,0	1000	67	1,15	26,4	0,46
0,1	0,5	1000	49,4	0,85	13	0,22
0,1	0,25	1000	43,3	0,75	6,1	0,11
0,1	0,125	1000	26,4	0,46	-0,5	-0,01
Essigsäure						
0,1	1 Mol ¹⁾				50 ²⁾	0,85
	0,5				51	0,86
	0,25				37	0,63

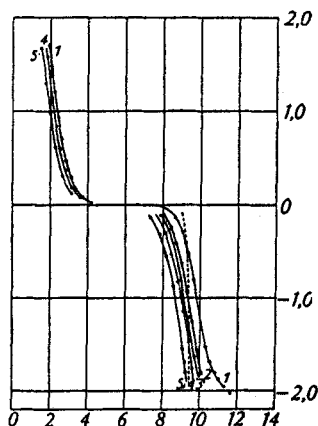


Fig. 1.

Abszisse: p_H ; Ordinate: cm^3 n. HCl (positiv) oder n. NaOH in $20\ cm^3$ Lösung. Titrationskurven von Glycin bei Gegenwart verschiedener Mengen $MgCl_2$. Kurve 1: 0,1 Mol Glycin in 1000 g Wasser, Kurven 2, 3, 4, 5 mit 0,125, 0,25, 0,5, 1 Mol Salz resp. Gestrichelte Kurve: 1 Mol $MgCl_2$ in 1000 g Wasser.

Tabelle 3.

	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂	LiCl
Glykokoll .	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Salz . . .	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
Wasser . .	1000	1000	1030	1030	1160	1075
ΔP . . .	67	51	38	23	2	20
Δp_H . . .	1,15	0,88	0,66	0,40	0,03	0,35

¹⁾ Mol Salz zu 1000 cm^3 halbneutralisierter Essigsäure gefügt.

²⁾ Gegen dasselbe Acetatgemisch ohne $MgCl_2$ direkt gemessen.

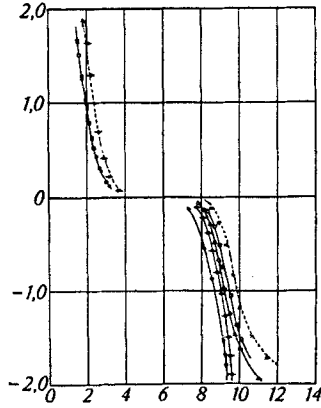


Fig. 2.

Titrationen von Glycin bei Gegenwart verschiedener Salze (Glycin 0,1 Mol, Salz 1 Mol in 1000 g Wasser). Gestrichelte Kurve: reines Glycin. \circ $MgCl_2$, $-$ $MgSO_4$, \cdot $CaCl_2$, \square $SrCl_2 \times BaCl_2$.

Tabelle 4.

	$MgCl_2$ ¹⁾			$MgBr_2$		
Glycin	0,1			0,1		
(Mol/L.-Lsg.)						
Salz	1	0,528	0,25	1	0,5	0,125
(Mol/L.-Lsg.)	1					
ΔP	77	60	41,3	81	58	26
Δp_H	1,33	1,03	0,71	1,40	1,00	0,45

Halbneutralisierte Lösung direkt bestimmt.

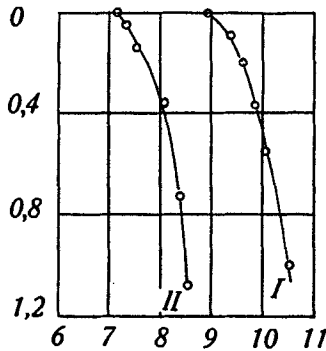


Fig. 3.

Titrationen von Hühnereiklar. Kurve I ohne, Kurve II mit Zusatz von Magnesiumchlorid. (Siehe Tabelle 5.)

¹⁾ Flüssigkeitsverbindung nach *Michaelis und Fujita*.

Tabelle 5.

Hühnereiweiss: 16,0 mg N in 10 cm³ Lösung (natives Eierklar verdünnt mit physiol. Kochsalzlösung), 10 cm³ mit 0,092-n. NaOH titriert.

cm ³ Lauge	0,00	0,09	0,20	0,37	0,55	1,00
P _H	8,94	9,38	9,62	9,86	10,06	10,53

Hühnereiweiss: 16,0 mg N, 14,2 Millimol MgCl₂ in 10 cm³ Lösung. 10 cm³ mit derselben Lauge titriert.

cm ³ Lauge	0,00	0,05	0,14	0,37	0,73	1,08
P _H	7,13	7,32	7,53	8,08	8,39	8,52

B. Aufnahme der Absorptionsspektren.

Für die Aufnahmen der Absorptionsspektren im Ultraviolett stand mir der Zeiss'sche „Spektrograph für Chemiker“ zur Verfügung (älteres Modell mit der kleinen Kamera 9 × 12). Zur Lichtschwächung verwendete ich den rotierenden Sektor. Diese Methode ist nach den Erfahrungen von *Ley* und *Volbert*¹⁾ sowie *Rössler*²⁾ den andern gebräuchlichen Methoden, insbesondere der vielverwendeten *Henry*'schen, gleichwertig und empfiehlt sich durch ihre Einfachheit. Lichtquelle: Kondensierter Funken zwischen Wolfram-elektroden (*Klingelfuss*-Induktorium von 10 cm Funkenstrecke, Minosplattenkondensator von 10000 cm). Ich benützte den *Scheibe*'schen Küvettenersatz, der ein sehr sauberes Arbeiten gestattet. Belichtungszeit 1 bis 2 Minuten, Spalt 0,03 mm. Die Platten (meist *Lumière* „S. E.“) wurden durch Bestreichen mit einer dünnen Schicht Paraffinöl sensibilisiert. Das Aufsuchen der Linien gleicher Schwärzung im Ultraviolett unter 220 m μ kann so mit grösserer Sicherheit erfolgen. Die Bestimmung der Wellenlängen geschah mit Hilfe der aufkopierten Wellenlängenskala.

Zur Kontrolle der ganzen Aufstellung habe ich das Absorptionsspektrum des Kaliumchromats in alkalischer Lösung aufgenommen und mit den Werten von *Rössler* (l. c.) verglichen.

Die Absorptionsmessungen solch durchlässiger Stoffe, wie es die Aminosäuren sind, stellt hohe Anforderungen an die Reinheit der Präparate. Ich habe das Glykokoll durch zweimaliges Fällen eines guten *Kahlbaum*'schen Präparates mit Alkohol gewonnen. Zur Herstellung der Lösungen verwendete ich Wasser, das erst über Kaliumpermanganat und dann noch zweimal ohne Zusatz destilliert war. Den Alkohol liess ich nach dem Vorschlag von *Scheibe* einige Tage mit *Merck*'scher Tierkohle stehen und destillierte ihn dann ab. Die mit diesem Präparat gewonnene Absorptionskurve des Glycins ist identisch mit der von *Ley* und *Arends*³⁾ angegebenen (Fig. 4).

Tabelle 6.

2,003 g Glycin in 50 cm³ 4). Vergleich mit dem reinen Lösungsmittel. 0,534 Mol Glycin pro Liter Lösung.

log ϵ . . .	-0,7274	-0,426	-0,250	-0,125	-0,028	0,051
λ in m μ .	242	237,2	234,5	233,5	232,7	231
log ϵ . . .	0,176	0,273	0,352	0,4777	0,574	
λ in m μ .	230	229,5	227,7	226,5	225	

¹⁾ Z. physikal. Ch. 130, 308 (1927).

²⁾ B. 59, 2606 (1926).

³⁾ B. 61, 212 (1928).

⁴⁾ Die Lösungen sind alle volumennormal.

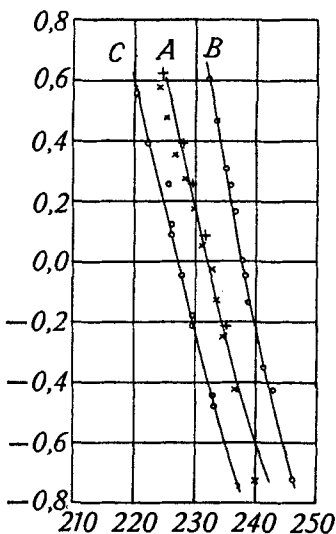


Fig. 4.

Absorptionskurven von Glycin, Kurve A: reines Glycin, + Werte von *Ley* und *Arends* (l. c.), × bei Gegenwart von 1 Mol $MgCl_2/L$, Kurve B: mit NaOH, Kurve C: mit 3,3 Mol $MgCl_2$ und NaOH (vgl. Tab. 6 bis 10).

Abszissen: Wellenlängen in $m\mu$. Ordinate: $\log \epsilon$.

Tabelle 7.

1,998 g Glycin 7,138 g $MgCl_2$ -Stammlösung (1 g Lösung enthält 0,00703 Mol Salz), ad 50 cm^3 , entsprechend 0,533 Mol Glycin und 1,004 Mol Salz im Liter. Verglichen mit 7,159 g $MgCl_2$ -Lösung ad 50 cm^3 .

$\log \epsilon$. . .	-0,727	-0,426	-0,250	-0,125	-0,028	0,001
λ in $m\mu$.	239,8	236,5	234,4	233,0	231,8	231,0
$\log \epsilon$. . .	0,176	0,273	0,352	0,477	0,574	
λ in $m\mu$.	229,5	228,3	226,5	225,2	224	

Tabelle 8.

2,010 g Glycin, 3,00 cm^3 1,706-n. NaOH, $MgCl_2$ -Lösung, entsprechend 0,536 Mol Glycin, 0,102 Äq. Lauge, 1,00 Mol Salz im Liter. Verglichen mit 1,00-molarer Lauge. Die Extinktionskoeffizienten sind auf die Gesamtkonzentration des Glycins bezogen.

$\log \epsilon$. . .	-0,426	-0,250	-0,125	-0,028	0,051	0,176
λ in $m\mu$.	239,5	237,5	236,4	235,4	234,4	233,2
$\log \epsilon$. . .	0,273	0,352	0,477	0,574		
λ in $m\mu$.	232	231,3	230	229		

Tabelle 9.

2,000 g Glycin, 9,0 cm³ 1,706-n. NaOH, entsprechend 0,532 Mol Glycin, 0,307 Äq. Lauge im Liter. Verglichen mit Wasser.

log ϵ . . .	-0,726	-0,425	-0,349	-0,136	-0,048	0,006
λ in m μ .	246,0	242,8	241,2	238,6	238,1	237,8
log ϵ . . .	0,164	0,252	0,307	0,464	0,606	0,995
λ in m μ .	236,5	235,7	235,0	233,4	232,0	228,3

Tabelle 10.

Dieselbe Lösung wie Tabelle 9. Enthält noch 3,337 Mol MgCl₂/Liter. Verglichen mit einer Lösung vom selben Salzgehalt.

log ϵ . . .	-0,746	-0,480	-0,446	-0,212	-0,179	-0,048
λ in m μ .	237,0	233,0	232,8	229,5	229,5	227,6
log ϵ . . .	0,089	0,122	0,254	0,390	0,555	
λ in m μ .	226,0	226,0	225,6	222,2	220,3	

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt.

Über Diastereomerie VII¹⁾. Zur Stereochemie der China-Alkaloide²⁾

von Hermann Emde.

(8. III. 32.)

Die zwölf Alkaloide der Chinarinde, deren Konstitution (I) von *Koenigs*, *Skraup*, *v. Miller*, *Rhode* u. a. und abschliessend von *P. Rabe* ermittelt ist, lassen sich wie folgt paarweise in zwei Gruppen und zwei Reihen ordnen:

¹⁾ Vorhergehende Mitteilung: *Helv.* **13**, 1035 (1930).

²⁾ Vgl. *Helv.* **13**, 1049 Anm. (1930) und *Ber. mathem. physik. Kl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig* **83**, 219 (1931).

Tabelle 9.

2,000 g Glycin, 9,0 cm³ 1,706-n. NaOH, entsprechend 0,532 Mol Glycin, 0,307 Äq. Lauge im Liter. Verglichen mit Wasser.

log ϵ . . .	-0,726	-0,425	-0,349	-0,136	-0,048	0,006
λ in m μ .	246,0	242,8	241,2	238,6	238,1	237,8
log ϵ . . .	0,164	0,252	0,307	0,464	0,606	0,995
λ in m μ .	236,5	235,7	235,0	233,4	232,0	228,3

Tabelle 10.

Dieselbe Lösung wie Tabelle 9. Enthält noch 3,337 Mol MgCl₂/Liter. Verglichen mit einer Lösung vom selben Salzgehalt.

log ϵ . . .	-0,746	-0,480	-0,446	-0,212	-0,179	-0,048
λ in m μ .	237,0	233,0	232,8	229,5	229,5	227,6
log ϵ . . .	0,089	0,122	0,254	0,390	0,555	
λ in m μ .	226,0	226,0	225,6	222,2	220,3	

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt.

Über Diastereomerie VII¹⁾. Zur Stereochemie der China-Alkaloide²⁾

von Hermann Emde.

(8. III. 32.)

Die zwölf Alkaloide der Chinarinde, deren Konstitution (I) von *Koenigs*, *Skraup*, *v. Miller*, *Rhode* u. a. und abschliessend von *P. Rabe* ermittelt ist, lassen sich wie folgt paarweise in zwei Gruppen und zwei Reihen ordnen:

¹⁾ Vorhergehende Mitteilung: *Helv.* **13**, 1035 (1930).

²⁾ Vgl. *Helv.* **13**, 1049 Anm. (1930) und *Ber. mathem. physik. Kl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig* **83**, 219 (1931).

1. Zwölf biogene China-Alkaloide¹⁾.

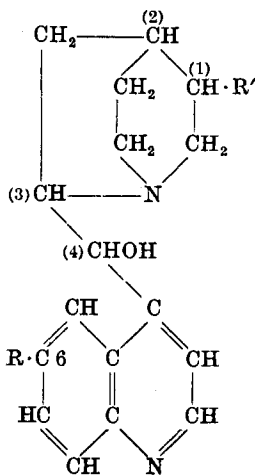
(Strukturformel I)

Tabelle 1.

Laevogyre Reihe

Dextrogyre Reihe

Gruppe A. Vinylbasen; R' = ·CH = CH ₂ .			
1. Paar, C ₁₉ H ₂₂ ON ₂ ; R = H. Cinchonidin [α] _D - 111°		Cinchonin [α] _D + 229° (c = 0,5)	
2. Paar, C ₁₉ H ₂₂ O ₂ N ₂ ; R = OH. Cuprein [α] _D - 175° (c = 1,5)		Cupreidin [α] _D ?	
3. Paar, C ₂₀ H ₂₂ O ₂ N ₂ ; R = OCH ₃ . Chinin [α] _D ^{16°} - 145° (c = 1,0 bis 10) (+0,657 c)		Chinidin [α] _D + 237° (c = 1 bis 3) (-3,01 c)	
Gruppe B. Hydrobasen; R' = ·CH ₂ ·CH ₃			
4. Paar, C ₁₉ H ₂₄ ON ₂ ; R = H. Hydrocinchonidin [α] _D - 98°		Hydrocinchonin [α] _D + 205°	
5. Paar, C ₁₉ H ₂₄ O ₂ N ₂ ; R = OH. Hydrocuprein [α] _D - 155°		Hydrocupreidin [α] _D + 255°	
6. Paar, C ₂₀ H ₂₆ O ₂ N ₂ ; R = OCH ₃ . Hydrochinin [α] _D - 142° (c = 2,4)		Hydrochinidin [α] _D + 234°	



I. China-Alkaloide (Tabelle 1).

¹⁾ Die Werte für [α]_D sind der Literatur entnommen (meist aus *Allen's Commercial analysis*, V. Aufl. 7, 435 (1929)) und beziehen sich auf die freien Basen in alkoholischer Lösung, aber nicht auf streng vergleichbare Zustände; geringe Verschiedenheiten im Wassergehalt des Alkohols beeinflussen bei den China-Alkaloiden die Drehwerte erheblich.

Mit *Rabe*¹⁾ mögen in der Strukturformel I die Kohlenstoffatome (1), (2), (3) und (4) als Asymmetriezentren gelten, doch muss der Vorbehalt gemacht werden, dass es fraglich ist, ob bei (2) die Asymmetrie²⁾ genügt, um einen merkbaren Betrag zur optischen Drehung beizusteuern³⁾. Im Hinblick auf *Meisenheimer* und *Mahler*⁴⁾ betrachte ich das Stickstoffatom des Chinuclidinringes in den China-Alkaloiden nicht als Asymmetriezentrum, es sei denn bei gewissen quartären Ammoniumverbindungen, die aber für die vorliegende Abhandlung keine Rolle spielen.

A. Abhängigkeit des Drehvermögens vom Säuregrad.

Von den beiden Stickstoffatomen der China-Alkaloide ist das des Chinolinrestes aromatisch, das des Chinuclidinringes alicyclisch gebunden; ersteres ist also schwächer basisch als letzteres. Daher müssen die Monosalze der China-Alkaloide mit Mineralsäuren, also die mit nur einem Äquivalent Säure, die Säure am Stickstoff des Chinuclidinringes tragen. Sie reagieren wegen des Stickstoffatoms des Chinolinringes in wässriger Lösung deutlich alkalisch gegen Lackmus; die Disalze, also die mit zwei Äquivalenten Säure, reagieren in wässriger Lösung stark sauer gegen Lackmus, aber noch neutral gegen Kongo.

Schon früh ist aufgefallen, dass jeweils die Monosalze ein erheblich geringeres optisches Drehvermögen haben als die zugehörigen Disalze. Für Cinchonidin—Cinchonin, Chinin—Chinidin und Hydrochinin—Hydrochinidin hat das *Oudemans*⁵⁾ durch exakte Messungen schon vor etwa 60 Jahren festgestellt; das Drehvermögen jener drei Paare ist etwas von der Konzentration und Temperatur, stärker von der Art des Lösungsmittels, und für wässrige Lösungen besonders stark von der Säurestufe abhängig. Dabei liegt das Maximum des Drehvermögens für Salze starker Säuren, wie Salzsäure, bei etwas mehr Säure, als zwei Äquivalenten je Mol Base entspricht, aber für Salze schwacher Säuren, wie Essigsäure, bei einem grossen Überschuss an Säure. In beiden Fällen nimmt das Drehvermögen von einem gewissen Punkte an bei wachsenden Säurekonzentration wieder ab.

Als Beispiel diene die folgende Doppelkurve für Hydrocinchonidin, das bis jetzt noch nicht auf die Abhängigkeit des

¹⁾ A. 373, 85 (1910); B. 55, 222 (1922); A. 492, 242 (1932).

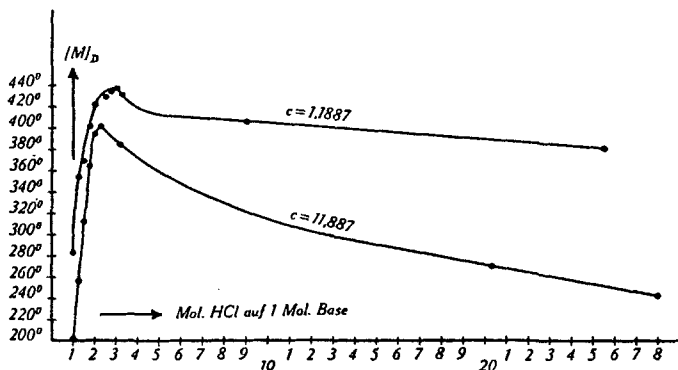
²⁾ Sie ist zweiten Grades, dagegen bei (1), (3) und (4) ersten Grades.

³⁾ Im Zusammenhange mit anderen ähnlichen Fällen soll diese Frage auf experimenteller Grundlage in einer folgenden Mitteilung erörtert werden; die bisherigen Ergebnisse sprechen höchstens für schwache optische Aktivität des Kohlenstoffatoms (2) in den China-Alkaloiden.

⁴⁾ A. 462, 301 (1931); Zusatz bei der Korrektur: bestätigt durch *K. Hess* und *O. Littmann*, A. 494, 7 (1932).

⁵⁾ A. 182, 33 (1876) und spätere Arbeiten.

Drehvermögens vom Säuregrad untersucht worden ist. Die Kurven, deren Unterlagen im experimentellen Teile¹⁾ zusammengestellt sind, beziehen sich auf zwei um eine Zehnerpotenz verschiedene Hydrocinchonidin-Konzentrationen in wässriger Salzsäure. Auf der Abszisse sind Mol Chlorwasserstoff je Mol Hydrocinchonidin, auf der Ordinate die Molarrotationen bei Natriumlicht eingetragen. Die Streuung der Werte für die schwächere Konzentration (obere Kurve) beruht darauf, dass die Fehler zehnmal stärker zu Buche schlagen als bei der stärkeren Konzentration (untere Kurve).



Molarrotation des Hydrocinchonidins in Salzsäure.

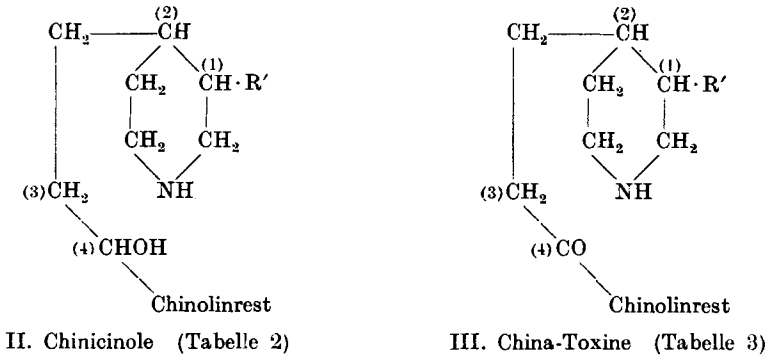
Auch beim Hydrocinchonidin liegt also das Maximum des Drehvermögens bei wenig mehr als zwei Äquivalenten Chlorwasserstoff je Mol. Base; bei weiter anwachsender Säure-Konzentration fällt das Drehvermögen wieder, und zwar steiler bei der grösseren Konzentration der Base.

Diese eigentümliche Abhängigkeit des Drehvermögens von der Säurestufe, die ähnlich bei allen daraufhin untersuchten China-Alkaloiden (Tabelle 1) besteht, lässt sich nun auf ein ganz bestimmtes Asymmetriezentrum lokalisieren.

Nur diejenigen Derivate der China-Alkaloide nämlich, die das Asymmetriezentrum (4) mit der Carbinolfunktion enthalten, zeigen die analoge Abhängigkeit des Drehvermögens von der Säurestufe wie die biogenen China-Alkaloide selbst.

Als Beispiel seien die den China-Toxinen (Strukturformel III) entsprechenden Alkohole (Strukturformel II, Tabelle 2) angeführt, die Chincinole:

¹⁾ S. 570.



2. Molarrotation der Chinicinole¹⁾.

Tabelle 2.

Chinicinol	Base in abs. Alkohol [M] _D	Monosalz in Wasser [M] _D	Disalz in Wasser [M] _D
(+)-Dihydro-cinchonicinol	?	+ 212°	?
(-)-Dihydro-cinchonicinol	?	- 191°	?
(+)-O-Äthyl-dihydro-cupreicinol . . .	+ 343°	+ 307°	+ 620°
(+)-N-Methyl-O-äthyl-dihydro-cupreicinol	+ 314°	?	?
(+)-N, O-Diäthyl-dihydro-cupreicinol.	+ 323°	?	?
(+)-Dihydro-chinicinol	+ 286°	+ 394°	+ 609°
(-)-Dihydro-chinicinol	?	?	- 472°
(+)-N-Methyl-dihydrochinicinol . . .	+ 321°	+ 347°	+ 605°
(+)-N-Äthyl-dihydro-chinicinol . . .	+ 327°	+ 335°	+ 617°

Dagegen zeigen die Chinatoxine (Strukturformel III, Tabelle 3) jene Disproportionierungsprodukte der China-Alkaloide, in denen gleichzeitig C-Atom (3) und (4) symmetrisch geworden sind, die analoge Abhängigkeit des Drehvermögens von der Säurestufe nicht mehr. Z. B. dreht Hydrocinchonicin (aus Hydrocinchonin oder Hydrocinchonidin) als Di-Salz in wässriger Lösung nicht stärker wie als Mono-Salz²⁾, und das gleiche gilt nach *Hesse*³⁾ für Cinchonicin-oxalat in 2 Mol Schwefelsäure enthaltender wässriger Lösung.

¹⁾ Berechnet nach *Heidelberger* und *Jacobs*, Am. Soc. **44**, 1104 (1922); die optische Reinheit ist nicht für alle Fälle sicher gestellt.

²⁾ Experimenteller Teil S. 572.

³⁾ A. **178**, 263 (1875).

3. Sechs China-Toxine.

(Strukturformel III)

Tabelle 3.

A. Aus den Vinylbasen (Tabelle 1, Gruppe A)		
1. Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$ (aus Cinchonidin und Cinchonin)	$[\alpha]_D + 15^{\circ 1)}$	$[M]_D + 50^{\circ}$
2. Cupreicin $C_{19}H_{22}O_2N_2$ (aus Cuprein und Cupreidin)	$[\alpha]_D ?$	$[M]_D ?$
3. Chinicin, $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (aus Chinin und Chinidin)	$[\alpha]_D + 47^{\circ 2)}$	$[M]_D + 149^{\circ}$
B. Aus den Hydrobasen (Tabelle 1, Gruppe B)		
4. Hydrocinchonin, $C_{19}H_{24}ON_2$ (aus Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin)	$[\alpha]_D + 43^{\circ 3)}$	$[M]_D + 127^{\circ}$
5. Hydrocupreicin, $C_{19}H_{24}O_2N_2$ (aus Hydrocuprein und Hydrocupreidin)	$[\alpha]_D - 5^{\circ 4)}$	$[M]_D - 20^{\circ}$
6. Hydrochinicin, $C_{20}H_{26}O_2N_2$ (aus Hydrochinin und Hydrochinidin)	$[\alpha]_D - 8^{\circ 5)}$	$[M]_D - 30^{\circ}$

Das Drehvermögen ist bei den Toxinen gegenüber den Ausgangsalkaloiden in jedem Falle stark vermindert und enthüllt den geringen Anteil, den die Asymmetriezentren (1) und (2) zusammen⁶⁾ an der Gesamtdrehung der China-Alkaloide haben.

Also ist das Asymmetriezentrum (4), mit der Carbinolfunktion, dasjenige, das in den zwölf China-Alkaloiden der Tabelle 1 so charakteristisch anspricht auf Anstieg der Säurestufe vom Mono- zum Di-salz, wie es die Doppelkurve S. 560 veranschaulicht.

Das Maximum des Drehvermögens scheint bei grösstmöglicher Ionisation der beiden basischen Gruppen der China-Alkaloide erreicht zu werden.

Ferner erweist sich das Asymmetriezentrum (4) mit der Carbinolfunktion als ausschlaggebend für das Drehvermögen der China-Alkaloide, und die China-Alkaloide haben demnach in der Hauptsache den stereochemischen Charakter sekundärer Carbinole, wie ihn *W. Kuhn*⁷⁾ gezeichnet hat.

¹⁾ *Heidelberger, Jacobs*, Am. Soc. **41**, 830 (1919), für das Monohydrochlorid in Wasser, $c = 0,80$ bis $1,861$.

²⁾ *Heidelberger, Jacobs*, Am. Soc. **41**, 817 (1919), für die ölige Base in Chloroform, $c = 2$.

³⁾ Experimenteller Teil, S. 572, für die kristallisierte Base in absolutem Alkohol, $c = 2,2839$.

⁴⁾ *Heidelberger, Jacobs*, Am. Soc. **44**, 1095 (1922), für das Monohydrobromid in Wasser, $c = 0,827$.

⁵⁾ *Heidelberger, Jacobs*, Am. Soc. **44**, 1093 (1922), für das Monosulfat (wasserfrei) in Wasser, $c = 0,968$.

⁶⁾ Für (1) und (2) sind bis jetzt die Einzelbeträge der Drehung weder dem Werte noch dem Sinne nach bekannt. ⁷⁾ B. **63**, 191 (1930).

B. *Optische Superposition.*

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man, wenn man das Prinzip der optischen Superposition in derselben Weise für die China-Alkaloide auswertet, wie früher für die Ephedra-¹⁾ und für die Morphin²⁾-Alkaloide³⁾.

Die im vorangehenden Abschnitte A erörterte Abhängigkeit des Drehvermögens der China-Alkaloide von den Bedingungen, besonders von der Säurestufe, zwingt allerdings dabei zu besonderer Vorsicht.

Ich fand, dass die wenig bekannten Dihydrobromide der China-Alkaloide hervorragend gut krystallisieren und geeignete Löslichkeitsverhältnisse in Wasser haben; ihr Drehvermögen liegt gemäss Abschnitt A dicht beim Maximum, und für ihre äquimolekularen Lösungen in Wasser darf man übereinstimmende Zustände im höchsten zurzeit erreichbaren Grade voraussetzen.

Gemeinsam mit *N. Fiedelman*⁴⁾ habe ich daher von acht China-Alkaloiden der Tabelle 1 die Dihydrobromide in optischer Reinheit hergestellt und erhielt für die Molarrotation in wässriger Lösung folgende Werte mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$, wobei die Grenze sowohl die Fehler der präparativen Reindarstellung als auch die der optischen Messung einbezieht:

4. Dihydrobromide.

Tabelle 4.

Laevogyre Reihe

Dextrogyre Reihe

	[M] _D		[M] _D	Differenz
1. Paar:				
Cinchonidin	- 513°	Cinchonin	+ 744°	231°
3. Paar:				
Chinin	- 888°	Chinidin	+ 1021°	133°
4. Paar:				
Hydro-Cinchonidin .	- 421°	Hydro-Cinchonin . . .	+ 650°	229°
6. Paar:				
Hydro-Chinin . . .	- 745°	Hydro-Chinidin	+ 953°	208°

¹⁾ Helv. 12, 365, 377, 384, 399 (1929).

²⁾ Helv. 13, 1035 (1930).

³⁾ Herr *K. Freudenberg* (B. 64, 703 (1931)) hat das beanstandet; er scheint das Prinzip der optischen Superposition nur für besondere Fälle gelten lassen zu wollen. Die Bedenken gegen das Prinzip der optischen Superposition scheinen mir aber hauptsächlich daraus zu entspringen, dass es auf nicht übereinstimmende Zustände angewandt wird; die Entwicklung wird zeigen, dass es allgemeiner gültig und auch fruchtbringender ist, als jetzt gewöhnlich angenommen wird; vgl. Helv. 13, 1049 (1930). Allerdings steht eine exakte allgemein gültige Formulierung des Prinzips der optischen Superposition noch aus; die ursprüngliche Fassung ist unzureichend. Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen gelangten sowohl *Freudenberg* (mit *Schöffel* und *Braun*, Am. Soc. 54, 234 (1932)) wie *Leithe* (B. 65, 660 (1932)) für die Ephedra-Alkaloide auf anderem Wege zu derselben Ansicht über die Konfiguration wie ich (Helv. 12, 365 (1929)) durch Auswertung des Prinzips der optischen Superposition.

⁴⁾ Diss. Basel 1932, gedruckt in Colmar, Les dernières nouvelles.

Wie in Tabelle 1 ist auch in Tabelle 4 der absolute Betrag der Drehung des laevogyren Gliedes eines Paares stets geringer als die des zugehörigen dextrogyren.

Deutet man die Differenzwerte jeden Paares (dritte Spalte der Tabelle 4¹⁾ nach zahlreichen Beispielen von *C. S. Hudson* in der Zuckergruppe so, dass man für jedes Alkaloid den Zahlenwert der Molarrotation in zwei Teilbeträge zerlegt denkt, nämlich in a , den Zahlenwert des Teilbetrages für das Asymmetriezentrum (4), mit der Carbinolfunktion, und in $(b + c + d)$, die Teilbeträge für die übrigen Asymmetriezentren (3), (2) und (1), so ergibt sich für $(b + c + d)$ stets ein niedrigerer Betrag als für a , gemäss der Tabelle 5:

5. *Hudson*-Rechnung.

Tabelle 5.
(zu Tabelle 3)

	a	$(b + c + d)$
1. Paar	629°	116°
3. Paar	955°	67°
4. Paar	536°	115°
6. Paar	849°	104°

Also gilt die Ungleichung

$$a > (b + c + d)$$

Ferner sind die Teilbeträge für $(b + c + d)$ für die vier Paare der Tabellen 3 und 4 annähernd gleich; nur der für das 3. Paar fällt etwas heraus²⁾.

Daraus kann man folgern:

Die 12 China-Alkaloide der Tabelle 1 sind paarweise epimer in bezug auf das Asymmetriezentrum (4) mit der Carbinolfunktion.

Man kann dagegen einwenden, es sei willkürlich, ob man $(a + b + c + d)$, wie geschehen, in zwei Teilbeträge a und $(b + c + d)$ zerlegt, oder anders, z. B.: $(a + b)$ und $(c + d)$.

Aber die Tatsache, dass alle natürlichen China-Alkaloide bekannter Konstitution (Tabelle 1) in der Pflanze nur in zwei optisch aktiven Formen vorkommen und nicht in mehr, trotz der theoretischen und mindestens zum Teil realisierbaren³⁾ Möglichkeit von

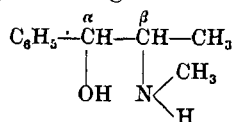
¹⁾ Der Differenzwert für das Paar Chinin-Chinidin fällt aus denen der übrigen stärker heraus, als Fehlern der Reindarstellung und der optischen Messung entspricht; ich lasse noch offen, ob sich daraus ein Argument gegen das Prinzip der optischen Superposition oder gegen unsere experimentellen Unterlagen ableiten lässt. Weitere Arbeiten sind im Gange.

²⁾ Eine Nachprüfung ist auf anderem Wege in Angriff genommen, wobei die optische Drehung bei verschiedenen Wellenlängen zugrunde gelegt wird; für die vorliegende Arbeit konnten nur Drehungsbestimmungen bei Natriumlicht benutzt werden.

³⁾ Vgl. *P. Rabe*, A. 492, 242 (1932).

16 optisch aktiven Formen, spricht an und für sich schon nach zahlreichen Analogien bei Naturstoffen für Epimerie. Meines Wissens ist ferner bis jetzt bei Naturstoffen noch nie eine andere Art von Epimerie festgestellt worden wie die in bezug auf eine sekundäre Carbinolgruppe¹⁾.

Eine besonders enge Analogie ist die der Ephedrine²⁾, deren



beide Asymmetriezentren wegen der sekundären Carbinolfunktion (α) und der Aminofunktion (β) strukturechemisch weitgehend den Asymmetriezentren (4), mit sekundärer Carbinolfunktion, und (3), mit Aminofunktion, in den Chinaalkaloiden (I) entsprechen. Die natürlich vorkommenden diastereomeren Ephedrine sind stets in bezug auf die Carbinolgruppe epimer, aber in bezug auf das Asymmetriezentrum mit der Aminofunktion konfiguratив identisch; auch die natürlich vorkommenden Aminosäuren sind, soweit bekannt, stets in bezug auf das Asymmetriezentrum mit der Aminofunktion konfiguratив identisch³⁾. Also liegt der Analogieschluss nahe, dass auch die biogenen China-Alkaloide in bezug auf das Asymmetriezentrum (3) mit der Aminofunktion konfiguratив identisch sind.

Weiter ergibt der Vergleich der Vinyl- und der Hydrobasen, sowie der Vergleich der methoxylhaltigen mit den methoxylfreien China-Alkaloiden übereinstimmend, dass die Carbinolgruppe und kein anderes Asymmetriezentrum ausschlaggebend ist für das Drehvermögen der China-Alkaloide, also die obige Ungleichung $a > (b + c + d)$ gilt.

C. Einfluss der Vinylgruppe.

6. Vinyl- und Hydro-China-Alkaloide.

Tabelle 6.

($[M]_D$) für die Dihydrobromide in Wasser gemäss Tabelle 4).

Laevogyre Reihe

Dextrogyre Reihe

Cinchonidin	- 513°	Cinchonin	+ 744°
Hydro-cinchonidin	- 421°	Hydro-cinchonin	+ 650°
Differenz	92°	Differenz	96°
Chinin	- 888°	Chinidin	+ 1021°
Hydro-chinin	- 745°	Hydro-chinidin	+ 953°
Differenz	143°	Differenz	68°

¹⁾ Den Grund dafür suche ich in der Abstammung aller Naturstoffe der Pflanzen und Tiere von biogenen Hexosen, vgl. Ber. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math. physikal. Kl., **83**, 219 (1931). Infolgedessen ist, soweit beobachtet, jede Epimerie bei Naturstoffen derselben Art wie die der α - und β -Glucose.

²⁾ Helv. **12**, 365 (1929). ³⁾ Vgl. auch *Leithe*, B. **64**, 2827 (1931), und zwar 2829.

Bei den China-Alkaloiden sinkt nämlich das optische Drehvermögen in jedem Falle, wenn die Vinyl- zur Äthylgruppe hydriert wird, was sowohl in der Pflanze wie im Laboratorium realisierbar ist. Dabei fällt die Exaltation weg, welche die Doppelbindung der Vinylgruppe verursacht. Beträfe diese Exaltation ausschliesslich oder hauptsächlich das Asymmetriezentrum (1)¹⁾, an dem die Vinylgruppe sitzt, so sollte man für die laevogyre und die dextrogyre Reihe wegen der für alle zwölf biogenen China-Alkaloide nachgewiesenen konfigurativen Identität des Asymmetriezentrums (1) keine gleichsinnige, sondern entgegengesetzte Wirkung der Exaltation erwarten; z. B. für den Fall, dass das Asymmetriezentrum (1) nach rechts dreht, eine Erhöhung gegenüber den Hydrobasen in der dextrogyren Reihe, dann aber eine Verminderung gegenüber den Hydrobasen in der laevogyren Reihe.

Der tatsächliche Befund einer Verminderung des Drehvermögens in jedem Falle beim Übergang von den Vinylbasen zu den entsprechenden Hydrobasen sowohl in der laevogyren Reihe wie in der dextrogyren Reihe lässt sich nun so deuten:

Nach Analogien in der organischen Chemie beeinflussen sich bei Ringsystemen Substituenten gegenseitig häufig so, als ob der Ring nicht existierte, sondern die Substituenten unter Ausschaltung des Ringes miteinander unmittelbar verknüpft wären²⁾.

Da nun in den China-Alkaloiden (Strukturformel I) die Asymmetriezentren (1), (2) und (3) Glieder des Chinuclidinringes sind, aber sowohl die Vinylgruppe (*R'*) wie die Carbinolgruppe (4) Substituenten desselben Chinuclidinringes, wirkt die Exaltation, welche die Vinylgruppe verursacht, im wesentlichen nicht auf die Asymmetriezentren (1), (2) oder (3), sondern auf (4), als ob der Chinuclidinring zwischen Vinyl- und Carbinolgruppe nicht vorhanden wäre. Wenn, wie vorher erörtert, die Carbinolgruppe (4) ausschlaggebend ist für Sinn und Betrag der Drehung, so muss dann in jedem Falle Aufhebung der Doppelbindung durch Hydrierung der Vinyl- zur Äthylgruppe die Gesamtdrehung der Molekel verringern, gleichgültig, ob es sich um ein links- oder rechtsdrehendes China-Alkaloid handelt; die Carbinolgruppe (4) ist in den laevogyren China-Alkaloiden linksdrehend, in den dextrogyren rechtsdrehend, und das gibt den Ausschlag.

¹⁾ *P. Rabe* hat die konfigurative Identität der Asymmetriezentren (1) und (2) zusammen für die 12 China-Alkaloide der Tabelle 1 bewiesen, vgl. A. 373, 85 (1910). Über ihre stereochemische Funktion im einzelnen ist noch nichts bekannt; vgl. auch Anm. 6, S. 562.

²⁾ Ich habe vergebens in der Literatur nach dieser empirischen Regel gesucht. *Johannes Thiele* hat sie gelegentlich in Gesprächen und in Vorlesungen erwähnt, aber ich bin nicht sicher, ob sie von ihm stammt.

D. Einfluss der Methoxylgruppe.

Die ausschlaggebende Rolle des Asymmetriezentrams (4) wird weiter bestätigt durch den Vergleich der methoxyhaltigen China-Alkaloide mit den entsprechenden methoxylfreien, die Wasserstoff anstelle des Hydroxyls am Kohlenstoffatom 6 des Chinolinringes tragen (Strukturformel I, Tabelle 1).

7. Methoxyhaltige und methoxylfreie China-Alkaloide.

Tabelle 7.

([M]_D für die Dihydrobromide in Wasser gemäss Tabelle 4)
 Laevogyre Reihe Dextrogyre Reihe

Chinin	− 888°	Chinidin	+ 1021°
Cinchonidin	− 513°	Cinchonin	+ 744°
Differenz		Differenz	
	375°		277°
Hydrochinin	− 745°	Hydrochinidin	+ 953°
Hydrocinchonidin	− 421°	Hydrocinchonin	+ 650°
Differenz		Differenz	
	324°		303°

*Betti*¹⁾ hat für andere Fälle festgestellt, dass Methoxyl, wenn es an die Stelle von Wasserstoff tritt, die optische Drehung erhöht.

So ist auch bei den biogenen China-Alkaloiden die optische Drehung der methoxyhaltigen stets höher als die der entsprechenden methoxylfreien; die Beträge der Steigerung sind für korrespondierende China-Alkaloide innerhalb allerdings weiter Grenzen gleich. Dasjenige Asymmetriezentrum, auf das die Methoxylgruppe wirkt, kann nach der Strukturformel nur (4), dasjenige mit der Carbinolfunktion, sein; die Methoxylgruppe wirkt über den Chinolinring hinweg auf (4), als ob er nicht vorhanden wäre. Der Betrag der Exaltation zeigt wieder, dass jenes Asymmetriezentrum (4) ausschlaggebend ist für die Gesamtdrehung.

E. Zusammenfassung.

Die vorstehenden Ableitungen führen zusammengefasst zu folgenden Ergebnissen:

1) Von den Asymmetriezentren in den natürlichen China-Alkaloiden (Strukturformel I, Tabelle 1) bestimmt das mit der Carbinolfunktion, nämlich (4), den stereochemischen Charakter; es steuert einen grösseren Betrag zur Gesamtdrehung bei als die übrigen (1), (2) und (3) zusammen und bedingt die charakteristische Abhängigkeit des Drehvermögens von der Säurestufe.

2) Die sechs Paare der China-Alkaloide (Tabelle 1) sind jeweils epimer in bezug auf dieses Asymmetriezentrum (4) mit der Carbinol-

¹⁾ Gazz. 53, 424 (1923).

funktion; alle zwölf China-Alkaloide der Tabelle 1 sind konfigurativ identisch in bezug auf die drei übrigen Asymmetriezentren (1), (2) und (3), und die zwei vertikalen Sechserreihen der Tabelle 1 jeweils auch in bezug auf das Asymmetriezentrum (4).

3) In bezug auf das Asymmetriezentrum (3) mit der Aminofunktion widerspricht das den bisherigen Ergebnissen von *P. Rabe*¹⁾.

Den Firmen *C. F. Boehringer und Söhne G. m. b. H.*, Mannheim-Waldhof, und besonders *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Basel, bin ich für Überlassung von China-Alkaloiden zu bestem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von *N. Fidلمان*.)

A. *Cinchonidin und Hydrocinchonidin*.

Cinchonidin ist dasjenige Nebenalkaloid des Chinins, das es am hartnäckigsten begleitet. Im Fabrikbetriebe und erst recht im Laboratorium ist es schwerer, Cinchonidin chininfrei, als Chinin cinchonidinfrei zu machen. Nach *Hesse*²⁾ enthielt vor 50 Jahren käufliches Cinchonidinsulfat bis zu 20% Chininsulfat, und auch heute noch gibt es praktisch kein Cinchonidin im Handel, das frei von Chinin wäre.

Das lässt sich durch die Fluoreszenzprobe nachweisen. Chinin, als methoxylhaltiges China-Alkaloid, fluoresziert in verdünnter schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung, Cinchonidin, als methoxylfreies China-Alkaloid, dagegen nicht. Löst man Handels-Cinchonidinsulfat unter Zusatz von etwas Salpetersäure in Wasser, so kann man regelmässig Fluoreszenz feststellen. Diese Probe ist so empfindlich, dass man mit ihr die methoxylhaltigen China-Alkaloide noch in einer Verdünnung bis zu 1:100000 nachweisen kann³⁾. Methoden, Cinchonidin chininfrei zu machen, sind die Krystallisation als Tetrasulfat aus Wasser oder als Base aus 97-proz. Alkohol; in beiden Fällen reichert sich Chinin in der Mutterlauge an.

¹⁾ *P. Rabe* hat abgeleitet, das Asymmetriezentrum (3) in den natürlichen China-Alkaloiden habe das Übergewicht und drehe bei den laevogyren nach links, bei den dextrogyren nach rechts, und zwar jeweils gleichsinnig mit Asymmetriezentrum (4). Seine Gründe sind m. E. nicht zwingend. Andererseits sind auch die oben dargelegten Gründe für die konfigurative Identität des Asymmetriezentrums (3) in allen biogenen China-Alkaloiden noch nicht unanfechtbar. Wie sich auch der Widerspruch lösen wird, jedenfalls wird sich dabei die Tragfähigkeit des Prinzips der optischen Superposition unter Beweis stellen; über den jetzigen Stand neuerer Forschungen betr. optische Superposition vgl. *G. Kortüm*, Stuttgart 1932, S. 38. Die oben angeführten Gründe für das Übergewicht des Asymmetriezentrums 4 (mit der Carbinolfunktion) halte ich allerdings für zwingend.

²⁾ *A. 205*, 196 (1880).

³⁾ *Johannessohn*, Chinin in der Allgemeinpraxis, Amsterdam 1930, S. 31.

Cinchonidin - dihydrobromid, $C_{19}H_{22}ON_2$, 2 HBr, H_2O , wurde aus optisch reiner Cinchonidinbase¹⁾ dargestellt, indem man sie in der zehnfachen Gewichtsmenge 10- oder 25-proz. wässriger Bromwasserstoffsäure bei höchstens 60° löste. Das Krystallisationsvermögen ist ausgezeichnet. Bei 15° löst es sich in reinem Wasser etwa 1:10; es wurde daraus bei höchstens 60° bis zur Konstanz der optischen Drehung umkrystallisiert; für $c = 4,2575$ (wasserfrei) war dann in wässriger Lösung:

$$[\alpha]_D^{20} - 112,5^\circ; [M]_D^{20} - 513^\circ$$

0,4122 g Subst. verloren bei 110° in 2 Stunden 0,0170 g
 $C_{19}H_{22}ON_2$, 2 HBr, 2 H_2O Ber. H_2O 3,80; Gef. H_2O 4,12%.

Hydrocinchonidin wurde aus schwach chininhaltigem Handels-Cinchonidin durch Hydrierung mit Hilfe des Nickelkatalysators von Rupe²⁾ hergestellt. 100 g Cinchonidinbase wurden in 1 L 80-proz. Alkohol unter Zusatz von soviel Salzsäure (1,19) gelöst, dass die Reaktion sehr schwach sauer gegen Lackmus war. Bei Zimmertemperatur wurden in einer halben Stunde 7 L, in zwei weiteren Stunden 0,5 L Wasserstoff aufgenommen. Die dickliche, tiefgrüne Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion gegen Kongo versetzt, vom Alkohol durch Destillation an der Kapillare befreit, auf 4 L mit Wasser verdünnt, filtriert und bei Siedehitze mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Die Base wurde bis zur Chlorfreiheit mit Wasser gewaschen und in Monosulfat verwandelt. Dieses wurde unter Benutzung von aktiver Kohle bis zur völligen Weisse und zur Beständigkeit gegen Permanganat aus Wasser umkrystallisiert, was für die Hauptmenge in einer einzigen Krystallisation erreicht wurde.

Wie die Fluoreszenzprobe bewies, enthielt das Hydrocinchonidin dann noch Hydrochinin. Die Fluoreszenzfarbe von Hydrochinin ist mehr blau als die grünlichblaue des Chinins, also nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums verschoben.

Zur Trennung wurden versucht: Umkrystallisieren der Base aus Alkohol und als Tetrasulfat, Monotartrat, Monohydrochlorid, Dihydrochlorid, Monohydrobromid und Dihydrobromid aus Wasser. Das Dihydrobromid eignet sich gut zur Reinigung.

Für Laboratoriumszwecke krystallisiert man am besten zuerst die freie Base aus siedendem 97-proz. Alkohol 1:20 um, bis die

¹⁾ $[\alpha]_D^{17} - 110^\circ$ für $c = 1$; bezogen auf wasserfreie Base, in 97 Vol.-proz. Alkohol; $[\alpha]_D^{18} - 172^\circ$ für $c = 4,9862$, bezogen auf wasserfreie Base, in Wasser + 3 Mol HCl. Hesse, A. 205, 199 (1880), fand für $p = 4$ in Chloroform $[\alpha]_D^{15} - 70^\circ$, in Wasser + 3 Mol HCl - 175°.

²⁾ Helv. 1, 453 (1918). Herrn Prof. Rupe danken wir für die Erlaubnis, seine Apparatur zu benutzen, Herrn Engel für die Ausführung der Hydrierungen im grösseren Maßstabe.

Fluoreszenzprobe in verdünnter Salpetersäure völlige Freiheit von Hydrochinin beweist. Die Basen aus den alkoholischen Mutterlaugen krystallisiert man als Dihydrobromide etwa 1:5 aus höchstens 60° warmem Wasser um, wobei sich Hydrochinin in den Mutterlaugen anreichert; man lässt den Krystallisationen jeweils zwei Tage Zeit und benützt den Eisschrank.

Diese Reinigung über die Dihydrobromide haben wir dann auch für Hydrocinchonin, Hydrochinin und Hydrochinidin sowie die entsprechenden Vinylbasen als brauchbar befunden; sie war bis jetzt unbekannt.

Optisch reine Hydrocinchonidinbase, $C_{19}H_{24}ON_2$, Smp. 237⁰¹⁾ ist in Wasser fast unlöslich, in absolutem Alkohol bei 20° etwa 1:200 löslich. Für $c = 0,3770$ in 99-proz. Alkohol ist

$$[\alpha]_D^{20} - 95,8^\circ; [M]_D^{20} - 284^\circ;$$

für $c = 4,9836$ in Wasser + 3 Mol HCl ist

$$[\alpha]_D^{18^\circ} - 136,6^\circ; [M]_D^{18^\circ} - 405^\circ.$$

Die folgende Tabelle 8 entspricht der Doppelkurve S. 560 und gibt die Molarrotationen für $c = 1,1887$ (Spalte II) und 11,887 (Spalte III), bezogen auf wasserfreie Base, in wässriger Salzsäure steigender Konzentration:

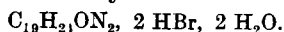
8. Hydrocinchonidin in wässriger Salzsäure.

Tabelle 8.

I. Mol HCl auf 1 Mol Base	II. C = 1,1887 $[M]_D^{20}$	III. C = 11,887 $[M]_D^{20}$
1,000	- 283°	- 202°
1,250	- 354°	- 256°
1,500	- 369°	- 312°
1,750	- 401°	- 364°
2,000	- 422°	- 394°
2,250	- 430°	- 401°
2,500	- 429°	—
2,750	- 434°	—
3,000	- 437°	—
3,175	—	- 384°
3,250	- 431°	—
9,000	- 405°	—
20,300	—	- 270°
25,500	- 379°	—
28,000	—	- 242°

¹⁾ Hesse, A. 214, 1 (1882) und zwar 4, fand für Hydrocinchoninbase aus Chinarinde Smp. 229—230° und ferner $[\alpha]_D^{15} - 98,4^\circ$ bei $c = 2$ in 97-proz. Alkohol.

Hydrocinchonidin-dihydrobromid,



Das Salz wird analog hergestellt und gereinigt wie das des Cinchonidins. Es ist etwas leichter in Wasser löslich als dieses. *F. Spaenhauer*¹⁾ hat von uns gezüchtete Krystalle gemessen; sie sind monoklin hemiëdrisch.

Für $c = 2,0828$, bezogen auf wasserfreies Dihydrobromid, in Wasser ist

$$[\alpha]_D^{21} - 91,9^\circ; [M]_D^{21} - 421^\circ$$

0,5615 g lufttrockene Subst. verloren bei 100° 0,0425 g.

$C_{19}H_{20}ON_2Br_2, 2 H_2O$ Ber. H_2O 7,29; Gef. H_2O 7,57%

0,4989 g (wasserfrei) lieferten 0,4122 g AgBr

$C_{19}H_{20}ON_2Br_2$ Ber. Br 35,16; Gef. Br 35,34%

Hydrocinchonin aus Hydrocinchonidin mit Salzsäure.

Nach *Hesse*²⁾ soll Hydrocinchonidin im Gegensatze zum Cinchonidin³⁾ unverändert bleiben, wenn man es mit der 8- bis 10-fachen Menge Salzsäure (1,125) im Rohr 10 Stunden lang auf 160° erhitzt. Diese Angabe ist unrichtig.

Eine Lösung von Hydrocinchonidinbase in der zehnfachen Menge Salzsäure, die im 200 mm-Rohr —18,27° zeigt, ändert vielmehr beim Erhitzen im Einschmelzrohr ihr Drehvermögen und ihre Farbe wie folgt:

Tabelle 9.

Erhitzungs- temperatur	Erhitzungsdauer		Farbe der Lösung
	24 Stunden (α) _D	48 Stunden (α) _D	
100°	- 18,1°	—	ungefärbt
138°	- 16,5°	- 15,3°	gelblich
150°	- 8,2°	—	gelb
160°	- 5,4°	- 0,3°	bräunlich
200°	- 0,2°	—	schwärzlich

Also büsst Hydrocinchonidin sein Drehvermögen fast ein, wenn man es mit der zehnfachen Menge 25-proz. Salzsäure 48 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 160° erhitzt, und zeigt durch Farbänderung Zersetzung an. Zum Teil lässt es sich aus solchen Lösungen unverändert wiedergewinnen, aber ein erheblicher Teil ist zum entsprechenden Toxin, dem Hydrocinchonin, disproportioniert; das Verfahren eignet sich zur Darstellung des Toxins.

¹⁾ Z. Kryst. 77, 159 (1931).

²⁾ A. 214, 1 (1882), und zwar 5.

³⁾ A. 205, 323 (1880); 230, 65 (1885).

Um das Toxin aus der Reaktionslösung zu isolieren, bringt man sie im Rundkolben an der Kapillare zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, entfärbt mit aktiver Kohle, neutralisiert das Filtrat heiss mit 5-proz. Ammoniak gegen Lackmus und versetzt es gleichfalls heiss mit überschüssiger 40-proz. Seignettesalzlösung, die gegen Lackmus mit Ammoniak neutral gestellt ist. Hydrocinchonidinmonotartrat scheidet sich darauf in schönen Nadeln ab. Nachdem es vollständig auskrystallisiert ist, fällt man aus dem Filtrate mit Ammoniak Roh-Hydrocinchonin aus und krystallisiert es aus Aceton um.

So hergestelltes optisch reines Hydrocinchonin hat den Schmelzpunkt 112° und zeigt für $c = 2,2839$ in 99-proz. Alkohol

$$[\alpha]_D^{20} + 42,9^{\circ}; [M]_D^{20} + 127^{\circ},$$

für $c = 2,1997$ in Wasser + 3 Mol HCl

$$[\alpha]_D^{20} + 38,7^{\circ}; [M]_D^{20} + 115^{\circ}$$

Das Monohydrochlorid des Hydrocinchonins erhält man bei freiwilligem Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Hydrocinchoninbase, die mit essigätherischer¹⁾ Lösung von Chlorwasserstoff gegen Lackmus neutralisiert ist, als Firnis, der beim Verreiben mit Aceton krystallisiert. Smp. 230° unter Rotfärbung.

0,3284 g Subst. gaben 0,1401 g AgCl

0,6336 g Subst. gaben 0,2732 g AgCl

$C_{19}H_{21}ON_2, HCl$ Ber. Cl 10,66%

Gef. „ 10,55; 10,67%

Für $c = 3,9651$ in Wasser ist

$$[\alpha]_D^{20} + 42,8^{\circ}; [M]_D^{20} + 142^{\circ}$$

B. Cinchonin und Hydrocinchonin.

Cinchonin ist das billigste von den vier Hauptalkaloiden der Chinarinde, weil es das häufigste Nebenalkaloid in den jetzigen Chinarinden und zugleich das therapeutisch am wenigsten wirksame ist. Die Chininfabriken liefern es in recht reiner Form, meist nur mit etwas Hydrocinchonin verunreinigt, so dass man es unschwer optisch rein erhalten kann, indem man es aus Alkohol umkrystallisiert. Aus optisch reiner Cinchoninbase, $[\alpha]_D^{17} + 229^{\circ}$ für $c = 1$ in 97 Vol.-proz. Alkohol, wurde Cinchonin-dihydrobromid, $C_{19}H_{20}ON_2, 2 HBr$, analog hergestellt wie das Cinchonidinsalz. Das

¹⁾ Statt der üblichen ätherischen Salzsäure verwendet man zweckmässig essigätherische Salzsäure. Reiner Essigester nimmt über 20% Chlorwasserstoff auf; in Glasstopfenflaschen mit aufgeschliffener Haube sind solche Lösungen jahrelang unverändert haltbar. Ein ähnlich hohes Lösevermögen eines hydroxylfreien Lösungsmittels für Chlorwasserstoff scheint nicht bekannt zu sein; Äther nimmt viel weniger auf.

Krystallisationsvermögen ist vortrefflich; es krystallisiert aus Wasser wasserfrei; rhombisch.

0,2927 g Subst.	gaben	0,2418 g AgBr
0,5516 g Subst.	gaben	0,4565 g AgBr
$C_{19}H_{20}ON_2$, 2 HBr	Ber. Br	35,05%
	Gef. „	35,15, 35,22%

Für $c = 4,2355$ in Wasser ist

$$[\alpha]_D^{20} + 163,2^{\circ}; [M]_D^{20} + 744^{\circ}$$

Hydrocinchonin lässt sich ebenso durch Hydrierung mit Nickel als Katalysator aus Cinchonin herstellen wie Hydrocinchonidin aus Cinchonidin (vgl. S. 569¹). Auch hier wieder zeichnet sich das Dihydrobromid durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus und eignet sich gut zur Reinigung.

Optisch reine Hydrocinchoninbase, sechsmal als Dihydrobromid aus Wasser und dann noch zweimal als Base aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt im *Berl.*-Block bei 266° unter Zersetzung.

Für $c = 0,3099$ in absolutem Alkohol ist

$$[\alpha]_D^{20} + 150,5^{\circ}; [M]_D^{20} + 446^{\circ}$$

Für $c = 5,009$ in Wasser + 3 Mol HCl ist

$$[\alpha]_D^{20} + 220,1^{\circ}; [M]_D^{20} + 652^{\circ}$$

während für das Monohydrochlorid, wasserfrei, $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot HCl$, für $c = 1,6281$ in Wasser gilt:

$$[\alpha]_D^{20} + 154,70^{\circ}; [M]_D^{20} + 515^{\circ}$$

0,4873 g Subst., lufttrocken, verloren bei 110° 0,0388 g und nahmen bei Zimmer-temperatur an der Luft 0,0360 g wieder auf.

$C_{19}H_{24}ON_2$, HCl, 1½ H ₂ O	Ber. H ₂ O	7,51%
	Gef. „	7,96% (Abgabe)
	„	7,43% (Aufnahme)
0,3553 g wasserfreie Subst.	gaben	0,1528 g AgCl
0,3747 g wasserfreie Subst.	gaben	0,1618 g AgCl
$C_{19}H_{24}ON_2$, HCl	Ber. Cl	10,66%
	Gef. „	10,64; 10,68%

Hydrocinchonin-dihydrobromid, $C_{19}H_{24}ON_2 \cdot 2 HBr$. Löst man 15 g Hydrocinchoninbase bei höchstens 60° in 33 g 25-proz. oder 36 g Base in 196 g 10-proz. Bromwasserstoffsäure und lässt zwei Tage im Eisschranke stehen, so erhält man das Dihydrobromid in guter Ausbeute. Bis zur Konstanz der optischen Drehung aus Wasser bei höchstens 60° umkrystallisiertes Salz zeigt in Wasser für $c = 5,0223$

$$[\alpha]_D^{20} + 142^{\circ}; [M]_D^{20} + 650^{\circ}$$

0,2470 g Subst.	gaben	0,2020 g AgBr
0,7340 g Subst.	gaben	0,6000 g AgBr
$C_{19}H_{24}ON_2$, 2 HBr	Ber. Br	34,89%
	Gef. „	34,81; 34,79%

¹) und Heidelberg und Jacobs, Am. Soc. 41, 817 (1919).

C. *Chinin und Hydrochinin.*

Chinabase, aus fabrikmässig vielfach umkrystallisiertem Chininbisulfat durch geeignete Fällung mit Ammoniak hergestellt, enthielt 9,53% Wasser und zeigte für $c = 1,0000$ (wasserfrei) in 97 Vol.-proz. Alkohol

$$[\alpha]_D^{17} - 169^\circ$$

Chinin-dihydrobromid, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, 2 HBr, 2 H_2O , ist bei Zimmertemperatur etwa 1 : 5 in Wasser löslich.

0,4470 g Subst. (wasserfrei) gaben 0,3432 g AgBr

0,4534 g Subst. (wasserfrei) gaben 0,3490 g AgBr

$C_{20}H_{24}O_2N_2$, 2 HBr Ber. Br 32,88%
Gef. „ 32,67; 32,76%

Für $c = 3,5194$ (3,9363), wasserfrei, in Wasser ist:

$$[\alpha]_D^{25} - 181,04^\circ (-183,6^\circ); [M]_D^{25} - 884^\circ (-892^\circ).$$

Hydrochinin-monohydrobromid ist bei 20° etwa 1 : 30 in Wasser löslich und krystallisiert daraus mit 2 Mol Wasser.

0,5925 g Subst. verloren in 6 Stunden bei 110° 0,0465 g und nahmen an der Luft 0,0375 g wieder auf.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$, HBr, 2 H_2O Ber. H_2O 8,13%
Gef. „ 7,78% (Abgabe)
„ 6,43% (Aufnahme)

0,4102 g Subst. (wasserfrei) gaben 0,1912 g AgBr

0,4944 g Subst. (wasserfrei) gaben 0,2280 g AgBr

$C_{20}H_{24}O_2N_2$, HBr Ber. Br 19,63%
Gef. „ 19,83; 19,62%

Für $c = 1,8607$ (wasserfrei) in Wasser ist:

$$[\alpha]_D^{20} - 105,6^\circ; [M]_D^{20} - 430^\circ$$

Das Dihydrobromid des Hydrochinins ist bei Zimmertemperatur etwa 1 : 1 in Wasser löslich. Um schöne Krystalle zu erzielen, lässt man 50-proz. wässrige Lösungen im Eisschranke verdunsten. Das Dihydrobromid krystallisiert mit 2 Mol Wasser und verwittert leicht.

0,4822 g Subst. (wasserfrei) gaben 0,3675 g AgBr

$C_{20}H_{26}O_2N_2$, 2 HBr Ber. Br 32,75 Gef. Br 33,44%

Für $c = 3,902$ (wasserfrei) in Wasser war $[\alpha]_D^{20} - 152,7^\circ$; $[M]_D^{20} - 745^\circ$, für eine andere Krystallisation und $c = 3,842$ war die spezifische Drehung genau die gleiche.

D. *Chinidin und Hydrochinidin.*

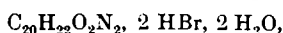
Chinidin, das (+)-Epimere des Chinins, ist das am spärlichsten in den Chininfabriken anfallende Nebenalkaloid des Chinins; am meisten davon liefert Wurzelrinde von *Cinchona Ledgeriana*, wurzelecht. Es ist zugleich dasjenige Nebenalkaloid, dessen Handelsorten am meisten Begleitbasen enthalten, wie Cinchonin, Hydrocinchonin und Hydrochinidin. Als Reinigungsmethode ist in der

Technik Krystallisation als Bitartrat gebräuchlich, doch werden so zwar Cinchonin und Hydrocinchonin, aber weniger gut das Hydrochinidin abgetrennt. Ob die Reinigung über das Dihydrobromid Vorteile bietet, haben wir in diesem Falle noch nicht sicher entscheiden können, weil wir erst neuerdings in den Besitz grösserer Mengen fast reiner Chinidinbase¹⁾ gekommen sind.

Optisch reine Chinidinbase, wasserfrei, zeigte für $c = 1,0000$ in 97 Vol.-proz. Alkohol.

$$[\alpha]_D^{15} + 265^{\circ}$$

Das Dihydrobromid des Chinidins,



ist in Wasser etwa 1 : 10 löslich.

0,4914 g lufttrockene Subst. verloren bei 110° 0,0380 g

0,4834 g lufttrockene Subst. verloren bei 110° 0,0376 g

$C_{20}H_{22}O_2N_2, 2 \text{ HBr}, 2 \text{ H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 6,88%
Gef. „ 7,73; 7,78%

Für $c = 3,6163$ (wasserfrei) in Wasser wurde gefunden:

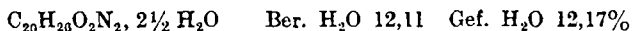
$$\text{I. } [\alpha]_D^{20} + 200,5^{\circ}; [\text{M}]_D^{20} + 1018^{\circ}$$

$$\text{II. } [\alpha]_D^{20} + 210,7^{\circ}; [\text{M}]_D^{20} + 1024^{\circ}$$

Hydrochinidin, $C_{20}H_{26}O_2N_2$, auf die mehrfach beschriebene Weise aus Chinidin hergestellt und über das Dihydrobromid gereinigt, zeigt für $c = 1,0000$ in 97 Vol.-proz. Alkohol

$$[\alpha]_D^{15} + 265^{\circ}$$

Aus wässerigen Salzlösungen fällt Hydrochinidin auf Zusatz von Alkalien oder Ammoniak schön krystallisiert aus; die Fällung enthält Krystallwasser.



Hydrocinchonidin-dihydrobromid scheint bis jetzt noch nicht beschrieben worden zu sein. Bei Zimmertemperatur ist es in Wasser etwa 1 : 8, in der Wärme viel leichter löslich und krystallisiert daraus in schönen Nadeln. 4—10-proz. wässrige Lösungen opalisieren etwas, offenbar weil das Dihydrobromid ein wenig zu schwerlöslichem Monohydrobromid hydrolysiert ist. Beim Erwärmen oder beim Verdünnen mit Wasser, oder auf Zusatz von wenig Säure werden die Lösungen blank; um die optische Drehung im obigen Konzentrationsgebiete bestimmen zu können, setzten wir auf je 25 cm³ Lösung 2 Tropfen 25-proz. wässrige Bromwasserstoffsäure hinzu. Infolgedessen liegen folgende Drehwerte für 7 aufeinanderfolgende Krystallisationen im Hinblicke auf die Doppelkurve S. 560 etwas zu hoch:

¹⁾ Der *Amsterdamsche Chininefabrik*, Amsterdam, sind wir dafür zu Dank verpflichtet.

Nr. der Krystallisation	c in Wasser (bezogen auf wasserfreies Dihydrobromid)	Temperatur	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	3,6583	22°	+ 195,5°	+ 954°
2	3,6563	22°	+ 197,6°	+ 964°
3	3,6604	27°	+ 195,5°	+ 959°
4	3,6491	24°	+ 196,9°	+ 961°
5	3,6836	25°	+ 193,2°	+ 943°
6	3,6776	23°	+ 194,4°	+ 949°
7	3,5914	24°	+ 194,2°	+ 948°
Mittel	3,6628	24°	+ 196°	+ 953°

Wassergehalt der lufttrockenen Krystallisationen 1—7;

Ber. f. $C_{20}H_{26}O_2N_2$, 2 HBr, $2\frac{1}{2} 2H_2O$: 8,42%

1. 0,8995 g Subst. verloren bei 110° 0,0795 g = 8,84%
2. 0,4420 g „ „ „ „ 0,0393 g = 8,89%
3. 0,9325 g „ „ „ „ 0,0820 g = 8,79%
4. 0,7070 g „ „ „ „ 0,0640 g = 9,07%
5. 0,6703 g „ „ „ „ 0,0550 g = 8,21%
6. 0,7175 g „ „ „ „ 0,0600 g = 8,36%
7. 0,1645 g „ „ „ „ 0,0135 g = 8,21%

Dagegen nahmen 0,8200 g Subst. bei 110° getrocknet, an der Luft nur 0,0590 g = 6,71% wieder auf, was nur 2 H₂O (ber. 6,88%) entspricht.

0,4455 g Subst. (wasserfrei) gaben 0,3490 g AgBr

$C_{20}H_{26}O_2N_2$, 2 HBr Ber. Br 32,75 Gef. Br 32,65%

Basel, Pharmazeutische Anstalt der Universität.
Königsberg i. Pr., Pharmazeutisch-chemisches Institut
der Universität, März 1932.

Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe II

(VIII. Mitteilung über Acetylderivate¹⁾)

von Paul Ruggli und Morton Welge.

(10. III. 32.)

Vor sechs Jahren erhielten *P. Ruggli* und *E. Peyer*²⁾ bei der Bromierung des Natriumsalzes der p,p'-Dinitro-stilben-o,o'-disulfosäure (I) das Brom-monolacton II, welches sich durch Behandlung mit warmer Kalilauge in das Salz der p,p'-Dinitro-tolan-o,o'-disulfosäure (III) überführen liess.

¹⁾ VII. Mitteilung Helv. 11, 180 (1928).

²⁾ Helv. 9, 929 (1926).

Nr. der Krystallisation	c in Wasser (bezogen auf wasserfreies Dihydrobromid)	Temperatur	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	3,6583	22°	+ 195,5°	+ 954°
2	3,6563	22°	+ 197,6°	+ 964°
3	3,6604	27°	+ 195,5°	+ 959°
4	3,6491	24°	+ 196,9°	+ 961°
5	3,6836	25°	+ 193,2°	+ 943°
6	3,6776	23°	+ 194,4°	+ 949°
7	3,5914	24°	+ 194,2°	+ 948°
Mittel	3,6628	24°	+ 196°	+ 953°

Wassergehalt der lufttrockenen Krystallisationen 1—7;

Ber. f. $C_{20}H_{26}O_2N_2$, 2 HBr, $2\frac{1}{2} 2H_2O$:	8,42%
1. 0,8995 g Subst. verloren bei 110°	0,0795 g = 8,84%
2. 0,4420 g „ „ „ „	0,0393 g = 8,89%
3. 0,9325 g „ „ „ „	0,0820 g = 8,79%
4. 0,7070 g „ „ „ „	0,0640 g = 9,07%
5. 0,6703 g „ „ „ „	0,0550 g = 8,21%
6. 0,7175 g „ „ „ „	0,0600 g = 8,36%
7. 0,1645 g „ „ „ „	0,0135 g = 8,21%

Dagegen nahmen 0,8200 g Subst. bei 110° getrocknet, an der Luft nur 0,0590 g = 6,71% wieder auf, was nur 2 H₂O (ber. 6,88%) entspricht.

0,4455 g Subst. (wasserfrei) gaben 0,3490 g AgBr
 $C_{20}H_{26}O_2N_2$, 2 HBr Ber. Br 32,75 Gef. Br 32,65%

Basel, Pharmazeutische Anstalt der Universität.
 Königsberg i. Pr., Pharmazeutisch-chemisches Institut
 der Universität, März 1932.

Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe II

(VIII. Mitteilung über Acetylderivate¹⁾)

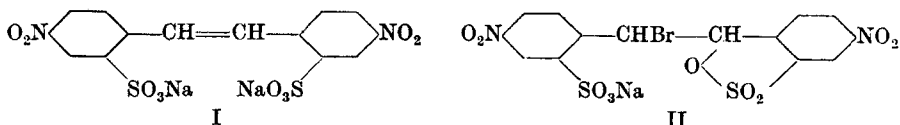
von Paul Ruggli und Morton Welge.

(10. III. 32.)

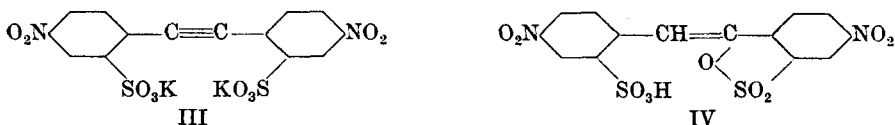
Vor sechs Jahren erhielten *P. Ruggli* und *E. Peyer*²⁾ bei der Bromierung des Natriumsalzes der p,p'-Dinitro-stilben-o,o'-disulfosäure (I) das Brom-monolacton II, welches sich durch Behandlung mit warmer Kalilauge in das Salz der p,p'-Dinitro-tolan-o,o'-disulfosäure (III) überführen liess.

¹⁾ VII. Mitteilung Helv. 11, 180 (1928).

²⁾ Helv. 9, 929 (1926).



Da diese Säure naturgemäss manche Ähnlichkeit mit der entsprechenden Stilbenverbindung aufweist, war der Zweck der vorliegenden Arbeit, diese Unterschiede genauer festzulegen und weitere Derivate darzustellen.



Unterschiede zwischen der Dinitro-tolan- und Dinitro-stilben-disulfosäure zeigten sich unter anderm in folgenden Punkten:

1. In der Löslichkeit der Kaliumsalze. Das Dikaliumsalz der Dinitro-tolan-disulfosäure ist etwa 3,3-mal leichter löslich als dasjenige der Dinitro-stilben-disulfosäure.

2. Verhalten der Dinatriumsalze gegen Salzsäure. Das Salz der Dinitro-tolan-disulfosäure gibt nach zweimaligem Behandeln seiner heissen Lösung mit konz. Salzsäure die zweibasische Dinitro-tolan-disulfosäure. Das Salz der Dinitro-stilben-disulfosäure gibt unter gleichen Bedingungen in der Regel das saure Natriumsalz (einbasisch titrierbar); nur unter bestimmten Bedingungen, d. h. bei schnellem Abkühlen und Anwendung verdünnter Lösungen, wird die freie Säure erhalten¹⁾. Sicherer erhält man die freie Säure durch Zerlegung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure.

3. Verhalten beim Erhitzen. Freie Dinitro-tolan-disulfosäure lagert sich beim Erhitzen auf 190—195° unter Schmelzen in das Lacton²⁾ der Enolform der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure (IV) um, während Dinitro-stilben-disulfosäure nach Erhitzen auf 200° noch zweibasisch titrierbar ist und sich erst gegen ca. 240—260° zersetzt. Bei raschem Erhitzen auf 200° kann letztere Säure auch gelegentlich verpuffen.

4. Die Bromierung der Dinitro-stilben-disulfosäure und der Übergang des labilen Dibromids in ein Brom-monolacton (II) und weiterhin beim Kochen in ein Dilacton (IX) sind bereits früher beschrieben worden³⁾. — Bei der Dinitro-tolan-disulfosäure (III) war die formell mögliche Addition von vier Atomen Brom nicht zu erwarten, weil schon das gewöhnliche Tolan nur zwei Atome Brom addiert und die vorhandenen Sulfo- und Nitrogruppen eher hinderlich sind. Die Reaktion ist sehr abhängig von den Versuchsbedingungen.

¹⁾ A. G. Green und A. R. Wahl, B. 31, 1078 (1898); vgl. dort auch die frühere Literatur.

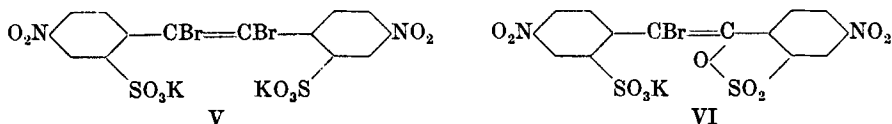
²⁾ P. Ruggli und E. Peyer, Helv. 9, 935 (1926).

³⁾ Helv. 9, 936, 949 (1926).

Die Erkennung bzw. Identifizierung der Produkte ist etwas umständlich und kann nur durch die Analyse geschehen, da die äusseren Eigenschaften trotz guter Krystallisation nicht besonders charakteristisch sind.

Es wurden Bromierungen bei 0°, 15° und 60° ausgeführt, und zwar haben wir mit den etwas schwerer löslichen und daher besser krystallisierenden Kaliumsalzen gearbeitet.

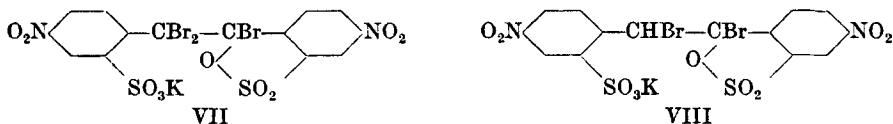
Fügt man zu der eiskalten wässrigen Lösung des dinitro-tolan-disulfo-sauren Kaliums etwas mehr als vier Atome Brom hinzu, so fällt das hellgelbe Dibromid V aus, welches noch eine Doppelbindung enthält. Ein Kontrollversuch mit Stilbensalz bestätigte die Verschiedenheit des Verhaltens, indem letzteres schon bei 0° das erwähnte farblose Brom-monolacton (II) bildet, indem offenbar beim gesättigten Dibromid die Tendenz zum Ringschluss grösser ist.



Das Dibromid der Tolanverbindung (V) vermag nun auch einen Ring zu schliessen, wenn man seine Lösung in Wasser auf 70 bis 80° erwärmt. Es entsteht unter Abspaltung von Kaliumbromid das Brom-monolacton VI. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man die Lösung des dinitro-tolan-disulfosauren Kaliums bei Zimmertemperatur (15°) bromiert; für diesen Versuch wurden etwas mehr als zwei Atome Brom verwendet. Ein ungesättigtes Dilacton wurde auch bei mehrstündigem Kochen nicht erhalten, ein Zeichen, dass bei den ungesättigten Verbindungen die Neigung zum Ringschluss geringer ist.

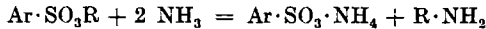
Leitet man in die Lösung des dinitro-tolan-disulfosauren Kaliums bei Zimmertemperatur Chlor ein, so entsteht das entsprechende Chlor-monolacton (Formel VI mit Chlor anstatt Brom).

Um die Bromierung unter energischeren Bedingungen zu wiederholen, liessen wir 4,4 Atome Brom bei 60° auf die Lösung des dinitro-tolan-disulfosauren Kaliums einwirken. Die erhaltenen gelben Krystalle gaben bei wiederholten Brombestimmungen verschiedener Präparate einen Bromgehalt von 30,2%, der nach Auffassung des einen von uns (*M. Welge*) in Verbindung mit dem Kaliumwert auf ein Tribrom-monolacton VII (mit 5 H₂O) schliessen lässt. Beim Erhitzen in Lösung entstand unter Abspaltung von Brom die Verbindung VI. Spätere Wiederholungen des Versuches ergaben jedoch ein Präparat, dessen Analyse auf die Formel VIII mit 2 Atomen Brom stimmt. Da das Ergebnis in der Tat stark von den Bedingungen abhängt, muss die Reaktion noch weiter untersucht werden.

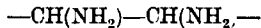


Die Aufspaltung des Dilactons IX mit Ammoniak.

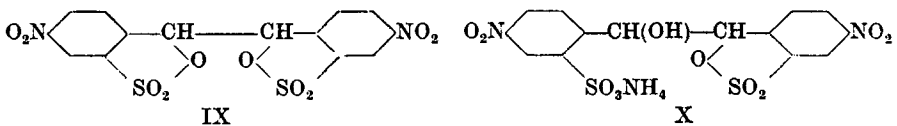
Es ist bekannt, dass Ester der Toluol-sulfosäure durch Ammoniak in dem Sinn aufgespalten werden, dass neben freier Toluol-sulfosäure (bzw. ihrem Ammoniumsalz) organische Amine erhalten werden, nach der Gleichung



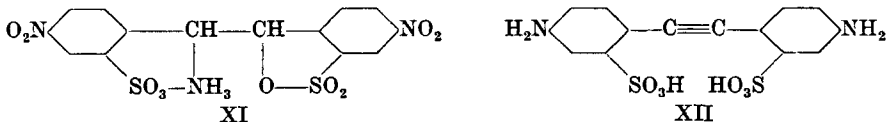
Da das Dilacton IX als innerer Alkylester einer Sulfosäure aufgefasst werden kann, wurde die Spaltung mit Ammoniak versucht, um zu prüfen, ob hier Verbindungen mit der Mittelgruppe



erhalten werden können. Wenn man das Dilacton mit wässrigem Ammoniak versetzt, so entsteht zunächst eine ganz schwach violette Färbung. Bei mehrstündigem Erwärmen geht alles mit tief violetter Farbe in Lösung. Diese Färbung ist charakteristisch für die Abkömmlinge der p,p'-Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure, die auch isoliert wurde, und beruht auf dem Übergang in eine chinoide Isonitroform. Die Spaltung verläuft demnach ähnlich wie die früher beschriebene und formulierte Spaltung mit Kalilauge¹⁾. In der Kälte erfordert die Reaktion etwa drei Wochen und führt zu gelben Krystallen der Formel X, welche dem Ammoniumsalz einer einbasischen Lactonsäure entsprechen. Es wurde auch das entsprechende Bariumsalz dargestellt.



Dieselben Versuche wurden mit einer Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol wiederholt, doch trat hier dieselbe Spaltung ein. Der Grund für die Abweichung vom üblichen Reaktionstypus der Sulfoester liegt vielleicht darin, dass diese ringförmigen Lactone im Sinne der Formel XI Ammoniak einlagern, wie dies bereits für die Pyridinverbindungen beschrieben wurde²⁾, und dass die Produkte dann völlig hydrolysiert werden.



¹⁾ P. Ruggli und E. Peyer, Helv. 9, 931, 947 (1926).

²⁾ Zahlreiche Beispiele finden sich in der erwähnten Arbeit von P. Ruggli und E. Peyer. Vgl. ferner J. Ferns und A. Lapworth, Soc. 101, 278 (1912).

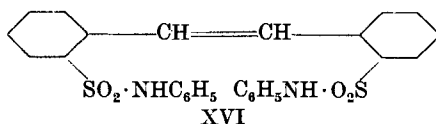
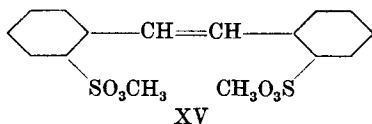
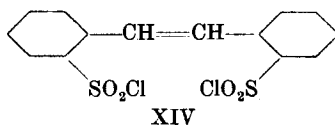
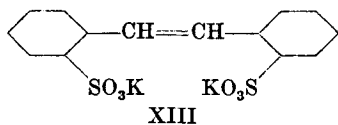
Hydrierungsversuch mit p,p'-Diamino-tolan-o,o'-disulfosäure
(Formel XII).

Diese Säure wurde durch Reduktion der Dinitroverbindung mit Stannochlorid und Salzsäure gewonnen¹⁾. Es lag nahe, sie durch den Verbrauch von Wasserstoff bei der Hydrierung von der analogen Stilbenverbindung zu unterscheiden, doch nahm sie in Gegenwart von Nickelkatalysator²⁾ keinen Wasserstoff auf. Die Aminogruppe scheint also eine schützende Wirkung auf die ungesättigte Mittelgruppe auszuüben. Dies steht völlig im Einklang mit den Beobachtungen von *H. Rupe* und *H. Vogler*³⁾ sowie *H. Rupe* und *A. Metzger*⁴⁾ an Nitro-cyan-verbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe. Die Nitrogruppe liess sich dort katalytisch zur Aminogruppe reduzieren, aber die sonst beobachtete Hydrierung der Cyangruppe blieb aus.

Nachdem wir bei unserem Beispiel die Aminogruppe eliminiert hatten, trat normale Hydrierung ein, wie weiter unten beschrieben wird.

Derivate der (nitro-freien) Stilben-o,o'-disulfosäure und Tolan-o,o'-disulfosäure.

Die nitro-freie Stilben-o,o'-disulfosäure wird nach dem früher beschriebenen Verfahren⁵⁾ durch Entazotieren der Diaminoverbindung gewonnen. Sie wurde als freie Säure nicht krystallisiert erhalten; auch andere Autoren haben sulfonierte Stilbene nicht krystallisiert erhalten. Wohl aber lässt sich das Dikaliumsalz (XIII) in gelbbraunen Nadelchen schön krystallisiert gewinnen. Dieses Kaliumsalz liess sich mit Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid (XIV) überführen, das nach entsprechender Reinigung ebenfalls krystallisiert erhalten wurde. Durch vorsichtige Einwirkung von Methylalkohol in Gegenwart von Natriumbicarbonat wurde daraus der Dimethylester der Stilben-o,o'-disulfosäure (XV) dargestellt. Durch Einwirkung von Anilin auf das Säurechlorid entsteht das entsprechende Dianilid (XVI).



¹⁾ Helv. 9, 949 (1926).

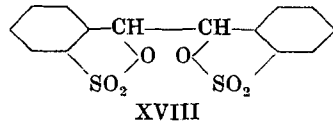
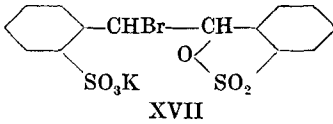
²⁾ Dargestellt nach *H. Rupe*, *A. Akermann* und *H. Takagi*, Helv. 1, 452 (1918).

³⁾ Helv. 8, 832 (1925).

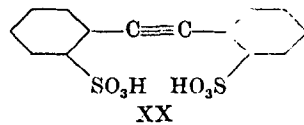
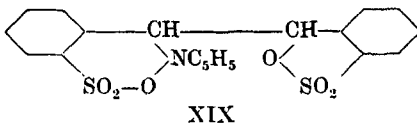
⁴⁾ Helv. 8, 838 (1925).

⁵⁾ Helv. 9, 950 (1926).

Bei der Bromierung des stilben-o,o'-disulfosauren Kaliums ist das normale Dibromid wiederum unbeständig; an seiner Stelle ist infolge ein- oder zweimaliger Abspaltung von Kaliumbromid ein Brom-monolacton XVII oder ein Dilacton XVIII zu erwarten.

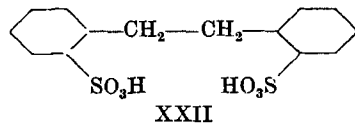
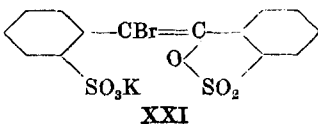


Es zeigte sich, dass die Tendenz zum Ringschluss hier noch grösser ist als bei den nitrierten Verbindungen. Die Bromierung bei 55°, welche in der nitrierten Reihe zum Brom-monolacton führt, führt hier bereits zum (bromfreien) Dilacton XVIII. Führt man die Reaktion unter Kühlung aus, so kann man das Brom-monolacton XVII fassen. Dieses geht beim Erwärmen seiner Lösung in das Dilacton XVIII über. Wird das Dilacton mit Pyridin erwärmt, so lagert es eine Molekel Pyridin ein und bildet die Pyridiniumverbindung XIX.



Die freie Tolan-o, o'-disulfosäure (XX) wurde aus Diaminotolan-disulfosäure durch Diazotieren und Verkochen mit Alkohol erhalten. Sie konnte als freie Säure ebensowenig wie die Stilben-disulfosäure krystallisiert erhalten werden. Beim Eindampfen der Lösung wurde sie als lackartige hygroskopische Masse isoliert, deren Gehalt durch Titration mit Kalilauge ermittelt wurde. Die hierbei erhaltene Lösung des Dikaliumsalses ging nach Eindampfen bis zur Syrupkonsistenz und Abkühlen teilweise in Krystalle über, die aber wegen der Zähflüssigkeit der konzentrierten Lösung und der Leichtlöslichkeit des Salzes nicht isoliert werden konnten. Das Bariumsals wurde in feinpulvriger Form erhalten und analysiert.

Durch Bromierung des Kaliumsalses bei 90° wurde, ähnlich wie bei der nitrierten Verbindung, ein Brom-monolacton XXI erhalten.



Endlich wurde noch die Hydrierung der Stilben- und Tolan-disulfosäure mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelkatalysator zu Dibenzyl-o,o'-disulfosäure (XXII) ausgeführt. Die Hydrierung

der Alkalisalze entspricht ungefähr der erwarteten Aufnahme von zwei bzw. vier Atomen Wasserstoff (vgl. das Nähere im experimentellen Teil). Sie ist aber insofern unvollkommen, als die beiden Säuren nicht krystallisiert vorlagen und ihr Gehalt daher nur aus der Titration mit Alkali abgeleitet wurde.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel sagen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unseren verbindlichsten Dank.

Experimenteller Teil.

p, p'-Dinitro-stilben-*o, o'*-disulfosäure (Formel I).

Di-natriumsalz. Das „technisch reine“ Di-natriumsalz wurde vor der Verwendung zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Eine bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknete Probe war nach zwei Wochen gewichtskonstant und erwies sich als Pentahydrat. Es blieb bei 200° konstant, verlor aber sein Wasser bei 250°.

0,1613 g Subst. gaben	0,0407 g Na ₂ SO ₄	
0,2000 g Subst. gaben	0,0506 g Na ₂ SO ₄	
5,0000 g Subst. verloren bei 250°	0,7944 g H ₂ O	
C ₁₄ H ₈ O ₁₀ N ₂ S ₂ Na ₂ , 5 H ₂ O	Ber. Na 8,15	H ₂ O 15,96%
	Gef. „ 8,12; 8,20	„ 15,89%

Mono-natriumsalz. Wir können die Angabe von A. G. Green und A. R. Wahl¹⁾ bestätigen, dass aus der mit Salzsäure versetzten Lösung des Di-natriumsalzes je nach den Bedingungen das Mono-natriumsalz oder die freie Säure krystallisiert. Jedenfalls ist bei ruhigem Erkalten die Tendenz zur Bildung des Mono-natriumsalzes recht gross. Es wird z. B. erhalten, wenn man 40 g Di-natriumsalz in 400 cm³ heissem Wasser löst und mit 80 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Das nach ruhigem Erkalten abgessaugte Salz behält nach nochmaliger gleicher Behandlung seinen Natriumgehalt. Hellgelbe Nadeln aus Wasser, die im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet 4 Mol Krystallwasser enthalten.

0,4175 g Subst. verbrauchten	8,06 cm ³ 0,1-n. Natronlauge; ber. für
	C ₁₄ H ₈ O ₁₀ N ₂ S ₂ Na, 4 H ₂ O 8,00 cm ³
5,0537 g Subst. verloren bei 100°	0,7050 g Wasser
C ₁₄ H ₈ O ₁₀ N ₂ S ₂ Na, 4 H ₂ O	Ber. H ₂ O 13,74 Gef. H ₂ O 13,95%
Bei etwa 295° zersetzt sich das Salz unter Schwarzfärbung.	

Di-kaliumsalz. 5 g Di-natriumsalz wurden in 35 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 25 cm³ kaltgesättigter Kaliumchloridlösung versetzt, worauf das Di-kaliumsalz krystallisierte. Es wurde aus kaliumchloridhaltigem Wasser und dann aus reinem Wasser umkrystallisiert und war bereits wasserfrei.

Bariumsalz. 10 g Di-natriumsalz werden in 150 cm³ heissem Wasser gelöst und mit gesättigter Bariumchloridlösung versetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt. Nach einigem Stehen wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich.

0,1879 g Subst. gaben	0,0774 g BaSO ₄
C ₁₄ H ₈ O ₁₀ N ₂ S ₂ Ba	Ber. Ba 24,24 Gef. Ba 24,41%

¹⁾ B. 31, 1078 (1898).

Freie Säure¹). Am sichersten wird sie aus dem Bariumsalz erhalten, indem man dieses in der 15-fachen Wassermenge suspendiert und mit der berechneten Menge Schwefelsäure erwärmt. Nimmt man etwas zu wenig Schwefelsäure, so werden mit dem Bariumsulfat einige Krystalle des Bariumsalzes mit abfiltriert. Beim Eindampfen erhält man die hellgelbe krystallisierte Säure; wenn sie bei 130° bis zur Konstanz getrocknet wird, ist sie wasserfrei.

0,3094 g Subst. verbrauchten 14,40 cm³ 0,1-n. Natronlauge; Ber. für C₁₄H₁₀O₁₀N₂S₂ 14,39 cm³

0,4933 g Subst. verbrauchten 22,93 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd; Ber. 22,92 cm³

0,5258 g Subst. wurden 10 Minuten auf 140—200° erhitzt. Sie verbrauchten dann 24,24 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd; Ber. 24,43 cm³. Die Säure ist also zweibasisch geblieben; bei zweistündigem Erhitzen auf 200° findet geringe Verkohlung statt.

Oxydation zu p-Nitro-o-sulfo-benzoesäure²).

20 g Di-natriumsalz wurden in 150 cm³ warmem Wasser gelöst und mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und Soda bis zur bleibenden Rotfärbung oxydiert. Das Filtrat vom Mangandioxyd wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, filtriert und auf 70 cm³ eingedampft. Beim Stehen krystallisierten lange hellgelbe Nadeln, die aus dem Mono-natriumsalz der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure bestanden. Sie enthielten nach dem Trocknen bei 120° ein Mol Krystallwasser (Titration, Natriumbestimmung).

10 g des Salzes wurden in 100 cm³ heissem Wasser gelöst und mit einem starken Überschuss von Bariumchloridlösung versetzt. Beim Abkühlen wurden feine Krystalle des neutralen Bariumsalzes erhalten, die nach dem Auswaschen aus viel Wasser umkrystallisiert und bei 120° getrocknet wurden.

0,2132 g Subst. gaben 0,1284 g BaSO₄

C₇H₃O₇NSBa Ber. Ba 35,86 Gef. Ba 35,41%

Durch Zerlegung mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure und Abfiltrieren vom Bariumsulfat wurde nach Eindampfen die freie Säure erhalten (Titration).

Löslichkeit der Di-kaliumsalze der Dinitro-tolan- und Dinitro-stilben-disulfosäure.

Um die beiden Salze durch ihre verschiedene Löslichkeit zu charakterisieren, wurden je 10 g im Messkolben mit Wasser zu 500 cm³ aufgefüllt und unter öfterem Schütteln sechs Stunden bei 19° stehen gelassen. In beiden Fällen blieb ein Bodenkörper zurück. Nach dem Filtrieren wurden je 100 cm³ der gesättigten Lösungen auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, bis Gewichtskonstanz erreicht war. 100 cm³ enthielten

1,1365 g dinitro-tolan-disulfosaures Kalium; Löslichkeit bei 19°: 1 g in 88 cm³ Wasser.

0,3448 g dinitro-stilben-disulfosaures Kalium; Löslichkeit bei 19°: 1 g in 290 cm³ Wasser.

¹) A. G. Green und A. R. Wahl, B. **30**, 3100 (1897); **31**, 1078 (1898). Die Angaben der Autoren über den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit wurden durch Titration der Produkte bestätigt. 10 g Di-natriumsalz in 200 cm³ kochendem Wasser mit 400 cm³ 27-proz. Salzsäure versetzt geben bei rascher Kühlung die zweibasische Säure in Blättchen, bei langsamem Erkalten das Mono-natriumsalz in Nadeln.

²) Lit. in *Beilstein's Handbuch*, 4. Aufl. **11**, 380. Über die Entstehung von Nitro-benzaldehyd-sulfosäure bei dieser Reaktion vgl. A. Wahl und Jonica, C. r. **190**, 1198 (1930).

Dibromid des dinitro-tolan-disulfosauren Kaliums (Formel V).

3 g Dinitro-tolan-disulfosaures Kalium wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und auf 0° gekühlt. Unter Rühren wurden 2,09 g Brom zugegeben (4,4 Atome, also ein grosser Überschuss). Es fiel sofort ein hellgelbes Produkt aus, das sich durch das überschüssige Brom dunkler färbte. (Zur präparativen Darstellung ist also die Verwendung von nur zwei Atomen Brom bzw. etwas mehr zu empfehlen.) Am andern Tag wurden die Krystalle abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Brom im Vakuum über Schwefelsäure und Ätznatron bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

0,2000 g Subst. gaben 0,1135 g AgBr
 $C_{14}H_6O_{10}N_2S_2Br_2K_2$ Ber. Br 24,09 Gef. Br 24,15%

Bei einer Wiederholung in verdünnterer Lösung (6 g Kaliumsalz, 400 cm³ Wasser, 4,2 g Brom), ebenfalls bei 0°, krystallisierte dieselbe Substanz nach fünftägigem Stehen in grossen gelben Nadeln, die mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

0,3000 g Subst. gaben 11,25 cm³ N₂ (15°, 734 mm)
 0,2000 g Subst. gaben 0,1123 g AgBr
 0,4000 g Subst. gaben 0,1020 g K₂SO₄
 $C_{14}H_6O_{10}N_2S_2Br_2K_2$ Ber. N 4,17 Br 24,09 K 11,74%
 Gef. „ 4,23 „ 23,90 „ 11,43%

Ungesättigtes Brom-monolacton (Formel VI).

1. Darstellung aus dem Dibromid. Man löst 3 g des oben beschriebenen Dibromids in 50 cm³ Wasser unter Erwärmen auf 70 bis 80°; es scheidet sich ein hellgelbes Krystallpulver ab, das abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum zur Konstanz getrocknet wird.

0,3000 g Subst. gaben 0,1041 g AgBr
 0,5000 g Subst. gaben 0,0806 g K₂SO₄
 $C_{11}H_8O_{10}N_2S_2BrK$ Ber. Br 14,68 K 7,15%
 Gef. „ 14,75 „ 7,24%

2. Darstellung durch direkte Bromierung bei Zimmertemperatur. 3 g dinitro-tolan-disulfosaures Kalium wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und mit 0,97 g Brom (2,2 Atome) versetzt. Nachdem das Brom durch Schütteln gelöst war, schied sich über Nacht ein hellgelbes Krystallpulver ab, das abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Ätznatron zur Konstanz getrocknet wurde. Die Substanz war nach einer Brombestimmung bereits rein; nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wurde die Analyse wiederholt und zeigte die unveränderte Zusammensetzung.

0,3000 g Subst. gaben 13,40 cm³ N₂ (14°, 732 mm)
 0,4000 g Subst. gaben 0,1389 g AgBr
 0,6000 g Subst. gaben 0,0965 g K₂SO₄
 $C_{14}H_6O_{10}N_2S_2BrK$ Ber. N 5,13 Br 14,68 K 7,15%
 Gef. „ 5,04 „ 14,78 „ 7,21%

Ungesättigtes Chlor-monolacton aus dinitro-tolan-disulfosaurem Kalium
(Formel VI, mit Chlor anstatt Brom).

In eine Lösung von 3 g dinitro-tolan-disulfosaurem Kalium in 100 cm³ Wasser wurde bei Zimmertemperatur mehrere Stunden Chlor eingeleitet. Das nahezu farblose Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Ätznatron zur Konstanz getrocknet. Die Analysen wurden mit zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt.

	0,4000 g Subst. gaben 0,1148 g AgCl	
	0,5000 g Subst. gaben 0,1431 g AgCl	
	0,5000 g Subst. gaben 0,0877 g K ₂ SO ₄	
C ₁₄ H ₈ O ₁₀ N ₂ S ₂ ClK	Ber. Cl 7,10	K 7,80%
	Gef. „ 7,12; 7,08	„ 7,86%

Aufspaltung des Dilactons IX mit Ammoniak.

Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure. 10 g Dilacton wurden mit 30 cm³ Alkohol benetzt und unter Umschwenken mit 300 cm³ konz. wässrigem Ammoniak versetzt. Dann wurde vorsichtig angewärmt und schliesslich sechs Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt, wobei alles mit tief violetter Farbe in Lösung ging. Die Lösung wurde auf 30 cm³ eingedampft und heiss mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei die Farbe, welche von einem chinoiden Isonitro-salz der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure herrührt, nach Gelb umschlug. Beim Erkalten erhielt man einen Krystallbrei, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus je 30 cm³ Wasser keine Chlorionenreaktion mehr zeigte. Das Ammoniumsalz wurde in 100 cm³ heissem Wasser gelöst und mit konz. Bariumchloridlösung das Bariumsalz gefällt. Die braunen Krystalle wurden durch gründliches Aufschlänmen und Waschen gereinigt und im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es lag das neutrale Bariumsalz der Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure vor. Der Bariumgehalt wurde allerdings zu niedrig gefunden.

0,4012 g Subst. gaben 17,30 cm ³ N ₂ (10°, 734 mm)	
1,0472 g Subst. verbrauchten nach Kjeldahl 39,20 cm ³ 0,1-n. Schwefelsäure	
0,3242 g Subst. gaben 0,2616 g BaSO ₄ (S-Best.)	
0,3000 g Subst. gaben 0,1185 g BaSO ₄ (Ba-Best.)	
C ₁₄ H ₈ O ₁₁ N ₂ S ₂ Ba	Ber. N 5,06 S 11,57 Ba 24,77%
	Gef. „ 4,96; 5,20 „ 11,07 „ 23,20%

Durch Aufschlänmen des Bariumsalzes in kochendem Wasser, Versetzen mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure, Filtrieren und Eindampfen wurden Krystalle der bereits früher beschriebenen Dinitro-desoxybenzoin-disulfosäure erhalten.

Einbasische Lactonsäure (Formel X). Diese Säure wurde durch mildere Spaltung des Dilactons (IX) mit Ammoniak gewonnen. 5 g Dilacton wurden mit 15 cm³ Alkohol benetzt und mit 100 cm³ konz. wässrigem Ammoniak nur zwei Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Die violetterte Lösung, welche ihre Farbe ebenfalls einem chinoiden Isonitro-salz verdankt, wurde auf 20 cm³ eingedampft und mit konz. Salzsäure stark angesäuert. Der beim Erkalten erhaltene Krystallbrei wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Die Lactonsäure erwies sich durch die Titration als einbasisch.

0,5000 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 10,95 cm³ 0,1-n. Salzsäure. Ber. 11,15 cm³.

Die einbasische Lactonsäure wurde auch erhalten, als das mit Alkohol benetzte Dilacton drei Wochen mit Ammoniak bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Diesmal wurden die abgeschiedenen Krystalle des Ammoniumsalzes als solche analysiert.

0,2500 g Subst. gaben 20,30 cm ³ N ₂ (15°, 732 mm)	
0,2502 g Subst. gaben 20,50 cm ³ N ₂ (16°, 736 mm)	
C ₁₄ H ₁₃ O ₁₁ N ₃ S ₂	Ber. N 9,07 Gef. N 9,13; 9,25%

Dasselbe Ammoniumsalz entstand auch, als 5 g Dilacton mit 50 cm³ alkoholischem¹⁾ Ammoniak 40 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Es krystallisierte beim Erkalten aus und wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

0,3060 g Subst. gaben 24,40 cm³ N₂ (15,5°, 739 mm)
 C₁₄H₁₃O₁₁N₃S₂ Ber. N 9,07 Gef. N 9,01%

Auch beim Stehen mit kaltem alkoholischem Ammoniak entstand dasselbe Ammoniumsalz der einbasischen Lactonsäure. Nach einer Stunde war alles gelöst, nach 12 Stunden fand Krystallisation statt. (Ber. N 9,07; gef. 8,90%.) Auch hier wurde die freie Säure dargestellt und erwies sich als einbasisch titrierbar.

Durch Lösen in heissem Wasser und Fällern mit Bariumchlorid wurde das gelbe Bariumsalz erhalten. Es wurde bis zum Verschwinden der Chlorionen mit Wasser gewaschen. In heissem Wasser ist es löslich.

0,4958 g Subst. gaben 25,30 cm³ N₂ (12°, 735 mm)
 0,3000 g Subst. gaben 0,2664 g BaSO₄ (S-Best.)
 0,3000 g Subst. gaben 0,0682 g BaSO₄ (Ba-Best.)
 0,5000 g Subst. gaben 0,1158 g BaSO₄ (Ba-Best.)
 C₂₆H₁₃O₂₂N₄S₄Ba Ber. N 5,45 S 12,46 Ba 13,33%
 Gef. „ 5,80 „ 12,20 „ 13,36; 13,62%

Stilben-o, o'-disulfosäure (Formel XIII).

Die Säure wurde entsprechend den früheren Angaben²⁾ durch Diazotierung der p,p'-Diamino-stilben-o, o'-disulfosäure und Verkothen mit Alkohol in Gegenwart von Cuprooxyd gewonnen. Wenn man nach dem Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff zur Trockne eindampft und im Vakuum über Natronkalk die anhaftende Salzsäure entfernt, erhält man die freie Stilben-disulfosäure als braune, lackartige, mässig hygroskopische Masse, die nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Auch das Dinatriumsalz ist sehr leicht löslich.

Zur Isolierung in krystallisierter Form eignet sich das Dikaliumsalz. 30 g der rohen Stilben-disulfosäure wurden in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und mit n. Kalilauge gegen Lackmus neutralisiert. Beim Stehen über Nacht waren etwa 15 g Dikaliumsalz auskrystallisiert; ein weiterer Anteil konnte durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden. Das Salz wurde dreimal aus heissem Wasser umkrystallisiert (15 g : 50 cm³) und bildete gelbbraune feine Nadelchen, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad in ihrem Krystallwasser schmelzen. Es ist demnach zweckmässiger, die Substanz bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator zu trocknen; nach 30 Stunden war sie gewichtskonstant und bestand aus dem Pentahydrat.

1,0000 g Subst. gaben 0,3412 g K₂SO₄
 C₁₄H₁₀O₆S₂K₂ · 5 H₂O Ber. K 15,41 Gef. K 15,30%

¹⁾ Der absolute Alkohol war über wasserfreiem Kupfersulfat entwässert.

²⁾ P. Ruggli und E. Peyer, Helv. 9, 950 (1926).

Zur völligen Entwässerung wurde das Salz vorsichtig auf 130 bis 140° erhitzt; nach drei Stunden war es gewichtskonstant und wasserfrei.

0,3000 g Subst. gaben	0,3320 g BaSO ₄
0,3000 g Subst. gaben	0,1238 g K ₂ SO ₄
C ₁₄ H ₁₀ O ₆ S ₂ K ₂	Ber. S 15,38 K 18,75%
	Gef. „ 15,20 „ 18,50%

Säurechlorid der Stilben-o,o'-disulfosäure (Formel XIV).

20 g des eben beschriebenen Dikaliums Salzes¹⁾ wurden in einer Schale mit 30 g Phosphorpentachlorid gut verrieben und der Brei eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Es bildete sich eine braune, zähflüssige Masse, die noch warm in Eiswasser eingerührt zu braunen Krystallen erstarrte. Nach dem Abfiltrieren wurde das Säurechlorid noch dreimal mit kaltem Wasser kräftig verrieben und scharf abgesaugt. In rohem Zustande darf es nicht über zwölf Stunden im Exsikkator (Vakuum, Schwefelsäure und Ätznatron) stehen gelassen werden, da es sich sonst unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt.

Zur Reinigung löste man 2,5 g (nach zwölfstündigem Stehen im Vakuum) in 40 cm³ siedendem Benzol. Infolge des geringen Wassergehaltes bildet sich etwas Schmiere am Boden, von der man die Benzollösung abfiltriert. Die klare hellbraune Lösung lässt man im Vakuum neben Paraffin unter teilweisem Verdunsten krystallisieren und erhält so hellgelbe Krystalle, die sich bei 161° zersetzen.

Zur Analyse übergoss man 0,1 g Säurechlorid im Becherglas mit 10 cm³ destilliertem Wasser, setzte etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat und 15 bis 20 cm³ reine rauchende Salpetersäure hinzu und erhitzte zwei Stunden im siedenden Wasserbad. Nach dieser Zeit war alle Substanz umgesetzt, und man konnte das gebildete Silberchlorid nach Verdünnen mit heissem Wasser abfiltrieren.

0,1000 g Subst. gaben	0,0745 g AgCl
C ₁₄ H ₁₀ O ₄ S ₂ Cl ₂	Ber. Cl 18,83 Gef. Cl 18,40%

Dimethylester der Stilben-o,o'-disulfosäure (Formel XV).

Zur Darstellung des Dimethylesters trug man 5 g reines Säurechlorid in 50 bis 100 cm³ absoluten Methylalkohol ein. Da bei der Umsetzung Salzsäure frei wird und diese das Reaktionsprodukt verseifen kann, gab man noch die zur Neutralisation berechnete Menge trockenes Natriumbicarbonat portionsweise hinzu und schüttelte gut um. Nach 12 Stunden hatte sich alles Sulfochlorid unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Abscheidung von Kochsalz umgesetzt, worauf man nach dem Abfiltrieren das neutrale Filtrat in Eiswasser einlaufen liess. Der abgeschiedene Ester wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die

¹⁾ Man kann das Pentahydrat verwenden; bei Anwendung des wasserfreien Salzes ist die Ausbeute etwas besser.

Substanz wurde aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte den Zersetzungspunkt 168—170°

4,666 mg Subst. gaben	8,900 mg CO ₂	und	1,713 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₆ O ₆ S ₂	Ber. C 52,17	H 4,34%	
	Gef. „ 52,01	„ 4,09%	

Dianilid der Stilben-o,o'-disulfosäure (Formel XVI).

2 g reines Säurechlorid wurden in 5 cm³ Anilin eingetragen, wobei unter Selbsterwärmung eine Umsetzung eintrat; zur Vervollständigung wurde noch fünf Minuten zum Kochen erwärmt. Die klare Lösung wurde mit Eis abgekühlt und das ausgefallene Anilid, welches noch Anilin-chlorhydrat enthielt, abgesaugt. Um das im Filtrat noch gelöste Anilid zu gewinnen, versetzte man es mit 10-proz. Salzsäure, filtrierte die ausgeschiedene Substanz ab und vereinigte sie mit der Hauptmenge. Da dem Präparat noch etwas freies Anilin anhaftete, wurde die Gesamtmenge nochmals mit 10-proz. Salzsäure verrieben und nach dem Absaugen gründlich mit warmem Wasser gewaschen. Die Ausbeute an trockenem Produkt betrug 2,2 g. Dreimal aus je 10 cm³ Aceton umkrystallisiert bildet das Dianilid farblose Krystalle, die bei 253° schmelzen.

0,2142 g Subst. gaben	10,80 cm ³ N ₂	(13°, 726 mm)
C ₂₆ H ₂₂ O ₄ N ₂ S ₂	Ber. N 5,71	Gef. N 5,66%

Brom-monolacton der Stilben-o,o'-disulfosäure (Kaliumsalz)
(Formel XVII).

7 g Dikaliumsalz der Stilben-o,o'-disulfosäure wurden bei Zimmertemperatur in 25 cm³ Wasser gelöst. Nach Kühlen mit Eis versetzte man die Lösung unter Umschütteln mit 2,9 g Brom (2,2 Atomen), die sofort aufgenommen wurden. Nach einstündigem Stehen erhielt man eine Krystallisation von schwach gelben Nadelchen, die scharf abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Das Brom-monolacton wurde im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali zur Konstanz getrocknet.

0,1112 g Subst. gaben	0,0456 g AgBr
0,1000 g Subst. gaben	0,1015 g BaSO ₄
0,1000 g Subst. gaben	0,0188 g K ₂ SO ₄
C ₁₄ H ₁₀ O ₆ BrS ₂ K	Ber. Br 17,50 S 14,00 K 8,50%
	Gef. „ 17,44 „ 13,91 „ 8,43%

Dilacton der Stilben-o,o'-disulfosäure (Formel XVIII).

2 g Brom-monolacton (voriges Präparat) wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und zwei Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Der ausgefallene weisse Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,7 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde er in weissen Krystallen vom Zersetzungspunkt 243—245° erhalten. 0,1 g Substanz

hinterliessen beim Verbrennen keinen Rückstand, waren also frei von Kalium.

4,802 mg Subst. gaben 8,697 mg CO₂ und 1,171 mg H₂O
 $C_{14}H_{10}O_6S_2$ Ber. C 49,70 H 2,95%
 Gef. „ 49,40 „ 2,71%

Pyridinverbindung des Dilactons der Stilben-disulfosäure (Formel XIX).

2 g Dilacton wurden mit 5 cm³ Pyridin im Reagenzglas über freier Flamme kurz erhitzt und die klare Lösung erkalten gelassen. Die erhaltenen weissen Krystalle wurden zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

0,4000 g Subst. gaben 11,25 cm³ N₂ (14°, 738 mm)
 $C_{15}H_{15}O_6NS_2$ Ber. N 3,35 Gef. N 3,20%

Tolan-o,o'-disulfosäure (Formel XX).

30 g p,p'-Diamino-tolan-o,o'-disulfosäure¹⁾ wurden unter Zusatz von 10 g Natriumcarbonat in 180 cm³ Wasser gelöst und mit einer Mischung von 25 g konz. Schwefelsäure und 45 cm³ Wasser fein verteilt ausgefällt. Unter Rühren wurde bei 0° innerhalb einer Stunde mit einer wässrigen Lösung von 14 g Natriumnitrit diazotiert. Man überzeugte sich nach Beendigung der Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkepapier, dass ein kleiner Überschuss an salpetriger Säure vorhanden war. (Wird kein Überschuss an Nitrit verwendet, so löst sich beim späteren Verkochen mit Alkohol nicht alle Substanz auf; der Rückstand besteht dann aus unveränderter Diamino-tolan-disulfosäure).

Die Diazoverbindung wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und sofort²⁾ in 160 cm³ absoluten Alkohol eingetragen. Nach Zugabe einer Messerspitze Kupferoxydul wurde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler vorsichtig erwärmt. Man muss die Reaktion langsam einleiten, da sonst durch die lebhaftige Stickstoffentwicklung leicht ein Übersäumen eintritt. Die Entazotierung beginnt schon bei 40° und wird durch allmähliches Erwärmen bis zum Siedepunkt des Alkohols zu Ende gebracht.

Nachdem im ganzen eine Stunde erwärmt worden war, destillierte man den Alkohol vollständig ab, löste den Rückstand in 200 cm³ Wasser und 15 cm³ konz. Salzsäure und fällte das gelöste Kupfer heiss mit Schwefelwasserstoff aus. Um letzteren zu vertreiben, wurde die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Der dunkelbraune lackartige Rückstand wurde mit 100 cm³ heissem Wasser und 20 cm³ verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen, gut mit Tierkohle durchgeschüttelt, filtriert und wieder zur Trockne eingedampft. Um die letzten Spuren Salzsäure zu entfernen, wurde die Substanz im Vakuum über Calciumchlorid und Natronkalk getrocknet.

¹⁾ Helv. 9, 950 (1926).

²⁾ Einmal verpuffte die trockene Substanz beim Berühren mit dem Spatel.

Kaliumsalz. Die in Wasser gelöste Säure wurde mit Kalilauge genügend neutralisiert und stark eingedampft. Nach langem Stehen unter Eiskühlung zeigten sich in der syrupösen braunen Lösung Krystalle, die aber wegen der Zähflüssigkeit nicht isoliert werden konnten. Durch Ausfällen mit Alkohol wurden nur hellbraune Flocken, aber keine Krystalle erhalten.

Bariumsalz. Zu einer heissen, ziemlich konzentrierten Lösung des Di-kaliumsalzes wurde überschüssige gesättigte Bariumchloridlösung zugegeben. Beim Abkühlen fiel ein feiner Niederschlag aus, der schwer filtrierbar war und nach dem Waschen und Trocknen bei 120° 28,8% Barium enthielt. Für $C_{14}H_8O_6S_2Ba$ Ber. Ba 29,17%.

Ungesättigtes Brom-monolacton aus Tolan-o,o'-disulfosäure
(Formel XXI).

5 g Tolan-disulfosaures Kalium wurden in 30 cm³ heissem Wasser gelöst, mit einem grossen Überschuss von Brom versetzt und drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es fiel 1 g einer braunen, schön krystallisierten Substanz aus, die nach dem Auswaschen im Exsikkator zur Konstanz getrocknet wurde. Ihre Analyse stimmt auf ein Brom-monolacton, das durch Addition von zwei Atomen Brom und Abspaltung von einer Molekel Kaliumbromid entstanden ist.

	0,2000 g Subst. gaben	0,0841 g AgBr.
	0,4000 g Subst. gaben	0,0740 g K_2SO_4
$C_{14}H_8O_6BrS_2K$	Ber. Br	17,58 K 8,57%
	Gef. „	17,89 „ 8,28%

Hydrierung der Stilben- und Tolan-disulfosäure.

Da die freien Säuren nicht krystallisierten, wurde ihr wahrer Gehalt nach Entfernung der Fremdstoffen durch Titration mit n. Natronlauge bestimmt (Tüpfelprobe auf Lackmuspapier). Die hierbei erhaltene Lösung der Di-natriumsalze wurde in Gegenwart von Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt.

Stilben-disulfosäure. 10 g im Exsikkator getrocknete Säure verbrauchten 57,50 cm³ n. Natronlauge anstatt 58,85 cm³. Die 10 g enthielten also 9,77 g reine Substanz. Für diese berechnet sich bei Aufnahme von einer Molekel Wasserstoff ein Verbrauch von 643 cm³. Aufgenommen wurden 650 cm³.

Tolan-disulfosäure. Die im Exsikkator getrocknete Säure erwies sich als hygroskopisch und war nicht wasserfrei. 12,49 g verbrauchten zur Neutralisation 56,0 cm³ n. Natronlauge, enthielten also 9,33 g trockene Säure. Die Aufnahme betrug 1070 cm³ anstatt der für zwei Molekeln Wasserstoff berechneten 1234 cm³. Das Ergebnis entspricht also 87% der Theorie; vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, dass der frisch reduzierte Katalysator selber nennenswerte Mengen Wasserstoff abgibt. Die Hydrierung soll daher mit krystallisierten Derivaten wiederholt werden, sobald hierfür geeignete Substanzen gefunden sind.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Die thermische Analyse ternärer Gemische isomerer Verbindungen.

Bemerkung zur Arbeit *Otto Wyler's*:

„Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole“

von T. v. d. Linden.

(9. III. 1932.)

In den *Helv. Chim. Acta* 15, 23 (1932) veröffentlichte *Otto Wyler* eine interessante Studie über die Nitration des Nitrobenzols, wobei er die von *Holleman* und *de Bruyn*¹⁾ ausgeführten Untersuchungen über das Verhältnis der entstehenden Isomeren auf höhere Temperaturen ausdehnt und auch für diesen Fall die Resultate dieser Gelehrten zu bestätigen weiss. Der Autor benutzt aber eine Methode zur quantitativen Bestimmung der isomeren Dinitrobenzole, die, besonders was den physikalischen Teil anbetrifft, m. E. nicht angewendet werden darf.

Was ist nämlich der Fall? Nachdem auf chemischem Wege der Gehalt des Nitrationsproduktes am Meta-Isomeren bestimmt worden ist, wird die Menge des Ortho- und des Para-Isomeren durch Bestimmung des Schmelzpunktes des im Vakuum destillierten Produktes gefunden. *Wyler* benutzt dazu die Projektion einer Gruppe von Isothermen im Konzentrationsdreieck, und besonders die Projektion einiger Isothermen der Metaschmelzfläche; vgl. Fig. 2, S. 30 in *Otto Wyler's* Abhandlung. In diesem Konzentrationsdreieck konstruiert er dann die gerade Linie, welche alle mit dem auf chemischem Wege gefundenen Metagehalt korrespondierenden Mischungen umfasst, also eine Linie, parallel mit der gegenüberliegenden Seitenlinie des Dreiecks. Der Schnittpunkt dieser Linie mit der mit dem konstatierten Schmelzpunkt korrespondierenden Isotherme ergibt die Zusammensetzung des Nitrationsgemisches. Nun gehört aber die Schmelzfigur der isomeren Dinitrobenzole, wie *Otto Wyler* selber auf Grund der Experimente von *Andrews*²⁾ nachdrücklich betont, zu den idealen Schmelzfiguren, und es ist eine bereits altbekannte Tatsache, dass die Isothermen jeder Schmelzfläche einer idealen ternären Schmelzfigur geradlinig sind und parallel zu der gegenüberliegenden Seitenfläche des Schmelzprismas verlaufen.

Die Linie, welche in der Projektion die Mischungen mit konstantem Metagehalt repräsentiert, fällt deshalb mit der korrespondierenden Isotherme zusammen, sodass es keinen bestimmten Schnittpunkt gibt, und selbstverständlich fällt damit die hierauf begründete Analysenmethode dahin.

Wyler's Methode beruht auf den Abweichungen der Idealität oder auf den Unvollkommenheiten seiner Schmelzpunktbestimmungen. Weil aber von *Andrews* die Idealität des Schmelzdiagramms der Dinitrobenzole unzweideutig bewiesen ist, — z. B. fand er für den Erstarrungspunkt eines 90% Meta und 10% Ortho enthaltenden Gemisches genau denselben Wert wie für den eines 90% Meta und 10% Para enthaltenden Gemisches, nämlich 83,2° — so sind die von *Wyler* bestimmten, von der Idealität abweichenden Isothermen nur eine Folge der Unvollkommenheit seiner Schmelzpunktbestimmungen oder (und) eine Folge irgendeines andern Fehlers.

Man muss deshalb konstatieren, dass die von *Wyler* aus seinen Untersuchungen gezogenen Schlüsse über das Verhältnis der bei der Nitration entstandenen Mengen des Para- und des Ortho-Isomeren kein Vertrauen verdienen und dass eine erneute Analyse seiner Nitrationsprodukte notwendig ist.

¹⁾ R. 19, 79 (1900).

²⁾ J. Phys. Chem. 29, 1041 (1925).

M. E. ist für diese erneute Analyse die angemessene Methode diejenige, welche bereits vor zwanzig Jahren von mir veröffentlicht¹⁾, im Jahre 1925 von *Kohman* und *Andrews*²⁾, die offenbar meine Arbeit auf diesem Gebiete nicht kannten, auf's neue abgeleitet und seit 1910 von *Holleman* und seinen Schülern bei mehreren Untersuchungen über die Substitution im Benzolkern angewendet worden ist. Sie beruht auf der Bestimmung erster und zweiter Erstarrungspunkte. Auf den Fall der Dinitrobenzole angewendet ist die Methode folgende: Man bestimmt den ersten Erstarrungspunkt des Nitrationproduktes. Aus der binären Erstarrungspunktlinie von Meta-Ortho oder Meta-Para liest man ohne weiteres den Gehalt am Meta-Isomeren ab. Hierfür braucht man also keine chemische Methode.

Das Verhältnis von o- zu p-Dinitrobenzol findet man nachher durch Bestimmung des zweiten Erstarrungspunktes, womöglich in demselben Gemisch. Vielleicht aber ist es notwendig vorher den Überschuss am Meta-Isomeren zu entfernen durch Absaugen des geschmolzenen Eutektikums von dem kristallisierten Meta-Isomeren bei einer Temperatur mehrere Grade unter dem ersten Erstarrungspunkte. Gibt dies Schwierigkeiten, so kann man sich helfen, indem man entweder das Ortho- oder das Para-Isomere in einer derartigen, aber bekannten Quantität hinzufügt, dass der zweite Erstarrungspunkt bequem bestimmt werden kann.

Auch die Methode von *Valeton*³⁾, ebenso von *Kohman* und *Andrews* (l. c.), ohne Erwähnung von *Valeton's* Publikation auf's neue beschrieben, kann angewendet werden.

Für die Erzielung zuverlässiger Resultate sind in derartigen Fällen Schmelzpunktbestimmungen immer zu verwerfen und man wird Erstarrungspunktbestimmungen anwenden müssen. Zur Konstruktion des Schmelzdiagramms braucht man im Falle der Idealität nur eine geringe Menge der reinen Komponenten, denn *Kohman* und *Andrews* (l. c.) haben eine Methode angegeben, nach welcher man aus nur wenigen Bestimmungen das ganze ideale ternäre Schmelzdiagramm konstruieren kann.

Amsterdam, Organ. Chem. Lab. d. Univ., März 1932.

Les tert.-butyl-cymènes et leurs produits de nitration

par Henri Barbier.

(22. III. 32.)

Les Muscs artificiels nitrés sont les dérivés trinitrés du tert.-butyl-toluène et du tert.-butyl-xylène. Les dérivés mononitrés et dinitrés de ces hydrocarbures ne possèdent pas l'odeur de musc, mais celle-ci apparaît dans les dérivés dinitrés lorsqu'on y introduit certains osmophores tels que CHO, CN, COCH₃, OCH₃, Cl, Br, etc. Des conditions de position paraissent nécessaires pour que l'odeur soit réalisée, car on connaît des muscs nitrés dont des isomères sont sans odeur, mais une règle générale ne peut être formulée. C'est ainsi que dans le Musc Xylène, le groupe butyle est en méta par rapport aux groupes méthyle, tandis qu'il est en para dans le Musc Ambrette,

¹⁾ J. chim. phys. **10**, 454 (1912).

²⁾ J. Phys. Chem. **29**, 1317 (1925).

³⁾ Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam **1910**, 754; J. chim. phys. **10**, 465 (1912).

M. E. ist für diese erneute Analyse die angemessene Methode diejenige, welche bereits vor zwanzig Jahren von mir veröffentlicht¹⁾, im Jahre 1925 von *Kohman* und *Andrews*²⁾, die offenbar meine Arbeit auf diesem Gebiete nicht kannten, auf's neue abgeleitet und seit 1910 von *Holleman* und seinen Schülern bei mehreren Untersuchungen über die Substitution im Benzolkern angewendet worden ist. Sie beruht auf der Bestimmung erster und zweiter Erstarrungspunkte. Auf den Fall der Dinitrobenzole angewendet ist die Methode folgende: Man bestimmt den ersten Erstarrungspunkt des Nitrationproduktes. Aus der binären Erstarrungspunktlinie von Meta-Ortho oder Meta-Para liest man ohne weiteres den Gehalt am Meta-Isomeren ab. Hierfür braucht man also keine chemische Methode.

Das Verhältnis von o- zu p-Dinitrobenzol findet man nachher durch Bestimmung des zweiten Erstarrungspunktes, womöglich in demselben Gemisch. Vielleicht aber ist es notwendig vorher den Überschuss am Meta-Isomeren zu entfernen durch Absaugen des geschmolzenen Eutektikums von dem kristallisierten Meta-Isomeren bei einer Temperatur mehrere Grade unter dem ersten Erstarrungspunkte. Gibt dies Schwierigkeiten, so kann man sich helfen, indem man entweder das Ortho- oder das Para-Isomere in einer derartigen, aber bekannten Quantität hinzufügt, dass der zweite Erstarrungspunkt bequem bestimmt werden kann.

Auch die Methode von *Valeton*³⁾, ebenso von *Kohman* und *Andrews* (l. c.), ohne Erwähnung von *Valeton's* Publikation auf's neue beschrieben, kann angewendet werden.

Für die Erzielung zuverlässiger Resultate sind in derartigen Fällen Schmelzpunktbestimmungen immer zu verwerfen und man wird Erstarrungspunktbestimmungen anwenden müssen. Zur Konstruktion des Schmelzdiagramms braucht man im Falle der Idealität nur eine geringe Menge der reinen Komponenten, denn *Kohman* und *Andrews* (l. c.) haben eine Methode angegeben, nach welcher man aus nur wenigen Bestimmungen das ganze ideale ternäre Schmelzdiagramm konstruieren kann.

Amsterdam, Organ. Chem. Lab. d. Univ., März 1932.

Les tert.-butyl-cymènes et leurs produits de nitration

par Henri Barbier.

(22. III. 32.)

Les Muscs artificiels nitrés sont les dérivés trinitrés du tert.-butyl-toluène et du tert.-butyl-xylène. Les dérivés mononitrés et dinitrés de ces hydrocarbures ne possèdent pas l'odeur de musc, mais celle-ci apparaît dans les dérivés dinitrés lorsqu'on y introduit certains osmophores tels que CHO, CN, COCH₃, OCH₃, Cl, Br, etc. Des conditions de position paraissent nécessaires pour que l'odeur soit réalisée, car on connaît des muscs nitrés dont des isomères sont sans odeur, mais une règle générale ne peut être formulée. C'est ainsi que dans le Musc Xylène, le groupe butyle est en méta par rapport aux groupes méthyle, tandis qu'il est en para dans le Musc Ambrette,

¹⁾ J. chim. phys. **10**, 454 (1912).

²⁾ J. Phys. Chem. **29**, 1317 (1925).

³⁾ Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam **1910**, 754; J. chim. phys. **10**, 465 (1912).

d'après *Kerkhoff*¹⁾ ou en ortho d'après *Darzens et Lévy*²⁾. Dans tous les muscs nitrés les groupes NO₂ sont en position 1,3 et 1,3,5, sauf dans le trinitro-tert.-butyl-hydrindène qui possède l'odeur de musc et où les groupes NO₂ sont en position 1,3,4³⁾.

Il faut donc, d'après tous les exemples connus, pour qu'il y ait odeur de musc, que l'hydrocarbure portant les groupes méthyle et butyle tertiaire soit trinitré, ou qu'il soit dinitré en possédant en outre l'une des substitutions osmophores citées précédemment. On pouvait donc supposer que les tert.-butyl-cymènes conduiraient à des dérivés trinitrés possédant l'odeur de musc ou à des dérivés dinitrés la possédant également si le groupe isopropyle y fonctionne comme groupe osmophore. Cette seconde hypothèse est plausible si on considère l'influence prépondérante du groupe isopropyle sur l'odeur des produits naturels et synthétiques qui le contiennent.

*Valentiner*⁴⁾ avait déjà observé qu'en mélangeant sous agitation du cymène, de l'alcool isobutylique et de l'acide sulfurique à une température de 45°, et en introduisant ce mélange dans de l'acide nitrique, on obtient un acide sulfonique nitré dont le sel de sodium possède l'odeur de musc. En vérifiant cette observation, j'ai reconnu que ce sulfonate de sodium ne possède pas d'odeur lorsqu'il est convenablement purifié et que l'odeur observée est due à la formation d'une petite quantité de produits nitrés non sulfonés qui prennent naissance en même temps que des résines pendant la nitration. Cette observation est en accord avec celle de *Noelting* sur l'odeur des produits de nitration de l'acide butyl-xylène-sulfonique dont les sels sont complètement inodores quand ils sont purs⁵⁾.

J'ai donc cherché à préparer le tert.-butyl-p-cymène et le tert.-butyl-m-cymène pour les nitrer ensuite.

Ces deux hydrocarbures sont inconnus. Il a été décrit l'isopropyl-isobutyl-toluène et l'isopropyl-n-butyl-toluène qui ont été obtenus par réduction des cétones correspondantes⁶⁾. Ces hydrocarbures qui ne contiennent pas le groupe butylique sous forme tertiaire sont inaptes à fournir des produits nitrés à odeur de musc.

Le p-cymène se prête mal à la réaction de *Friedel et Crafts* parce que le chlorure d'aluminium le détruit en grande partie, et, au moyen de cette réaction, on n'obtient à partir de p-cymène qu'une très faible proportion d'un hydrocarbure bouillant entre 220° et 230°. Un bon rendement en tert.-butyl-p-cymène n'a pu être obtenu qu'en traitant un mélange de p-cymène et d'alcool butylique tertiaire par l'acide sulfurique concentré à basse température pour éviter la sulfonation.

¹⁾ R. 48, 251 (1929). ²⁾ C. r. 193, 321 (1931).

³⁾ E. *Noelting*, Chimie et Industrie, 6, 719 (1921).

⁴⁾ Brevet anglais N° 15 687. ⁵⁾ B. 25, 786 (1892).

⁶⁾ *Claus*, J. pr. [2] 46, 486 (1892).

Le tert.-butyl-p-cymène donne par nitration ménagée un dérivé mononitré inodore et par nitration plus énergique un dérivé dinitré qui possède une intense odeur de musc.

Le m-cymène se prête mieux à la réaction de *Friedel et Crafts* que son isomère para, mais le tert.-butyl-m-cymène donne un dérivé dinitré qui ne possède qu'une très faible odeur.

Il est intéressant de constater que c'est le p-cymène et non le m-cymène dont le dérivé butylé donne par nitration un produit fortement odorant. On pouvait attendre le contraire par analogie avec la série du xylène où c'est l'isomère méta qui conduit au produit odorant. Et il est une autre constatation qui doit être signalée, c'est que, à partir du m-xylène, il faut aller jusqu'au dérivé trinitré du butyl-xylène pour obtenir l'odeur de musc, tandis qu'à partir du p-cymène, c'est le dérivé dinitré qui est odorant. Cette observation confirme le caractère osmophore du groupe isopropyle.

Dans le dinitro-tert.-butyl-p-cymène, il reste encore dans le noyau benzénique une place libre pour un substituant. Il est donc indiqué de chercher à introduire dans le dinitro-tert.-butyl-cymène un dernier substituant, comme cela a été fait pour le Musc Cétone, dans le but de modifier ou d'intensifier l'odeur du dérivé dinitré. Ces essais en cours d'exécution feront l'objet d'un prochain mémoire.

Partie expérimentale.

Tert.-butyl-m-cymène. A 200 gr. de m-cymène on ajoute 8 gr. de chlorure d'aluminium et 50 gr. de chlorure de butyle tertiaire. Après cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, le produit de la réaction est lavé à l'eau, puis avec une solution de soude caustique, et on le fractionne par distillation sous pression ordinaire ou dans le vide. Le m-cymène en excès distille tout d'abord puis entre 220° et 230°, ou entre 75° et 90° dans le vide, on recueille le tert.-butyl-m-cymène qu'on purifie par une nouvelle distillation.

Le tert.-butyl-m-cymène constitue un liquide incolore, d'odeur faible. Point d'ébullition, 227° sous 737 mm. (Thermomètre dans la vapeur.) $d_{20} = 0,8660$. $n_D^{20} = 1,4950$

4,865 mgr. subst. ont donné 15,780 mgr. CO₂ et 4,970 mgr. H₂O

C₁₄H₂₂ Calculé C 88,42 H 11,58%

Trouvé „ 88,46 „ 11,35%

Dinitro-tert.-butyl-m-cymène. 200 gr. d'acide nitrique (d = 1,5) sont refroidis au-dessous de 0° dans un mélange réfrigérant, et, sous constante agitation et sans laisser la température du mélange s'élever au delà de 0°, on fait couler 20 gr. de tert.-butyl-m-cymène. Le mélange est ensuite versé sur glace, le produit solide qui se sépare est essoré et lavé avec une solution étendue de soude caustique, puis on le purifie par cristallisations répétées dans l'alcool.

Le dinitro-tert.-butyl-m-cymène se présente sous forme d'aiguilles blanches dont le point de fusion est situé à 155°.

4,731 mgr. subst. ont donné 10,390 mgr. CO₂ et 3,120 mgr. H₂O
 3,291 mgr. subst. ont donné 0,292 cm³ N₂ (21,5°, 761 mm)
 C₁₄H₂₀O₄N₂ Calculé C 60,00 H 7,14 N 10,00%
 Trouvé „ 59,90 „ 7,32 „ 10,14%

Tert.-butyl-p-cymène. La réaction de *Friedel et Crafts* appliquée au p-cymène ne donne, comme je l'ai exposé précédemment, qu'un rendement très faible en hydrocarbures dont le point d'ébullition soit situé entre 220° et 235°. La raison en est que le p-cymène ne supporte pas sans décomposition l'action du chlorure d'aluminium¹). Mais on peut préparer le tert.-butyl-p-cymène avec un bon rendement par l'action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange d'alcool isobutylique ou d'alcool butylique tertiaire et de p-cymène à condition d'opérer à basse température pour éviter la sulfonation des hydrocarbures. L'alcool butylique tertiaire donne de meilleurs rendements et un produit plus pur que l'alcool isobutylique.

On refroidit 200 gr. d'acide sulfurique conc. ordinaire à -10° dans un bain réfrigérant, et sous agitation on y fait couler successivement ou en mélange 80 gr. de p-cymène et 16 gr. d'alcool butylique tertiaire en ayant soin de ne pas laisser la température du mélange dépasser 0°. On maintient ensuite l'agitation pendant quelques instants, on verse le tout sur de la glace, on décante la couche supérieure qu'on lave avec une solution diluée de soude caustique et on sépare le tert.-butyl-p-cymène par distillation fractionnée dans le vide ou sous pression ordinaire.

Le tert.-butyl-p-cymène constitue un liquide incolore dont le point d'ébullition est situé à 228° sous 730 mm. (thermomètre dans la vapeur), et à 64° sous 2 mm. $d_{15} = 0,8876$, $n_D^{20} = 1,4972$.

7,775 mgr. subst. ont donné 25,160 mgr. CO₂ et 8,150 mgr. H₂O
 C₁₄H₂₂ Calculé C 88,42 H 11,58%
 Trouvé „ 88,26 „ 11,65%

Des queues de distillation du tert.-butyl-p-cymène, il est possible de retirer par une minutieuse distillation fractionnée une portion dont le point d'ébullition est situé entre 236° et 237° sous 737 mm. et dont la composition centésimale est la même que celle de la fraction principale.

6,425 mgr. subst. ont donné 20,855 mgr. CO₂ et 6,810 mgr. H₂O
 C₁₄H₂₂ Calculé C 88,42 H 11,58%
 Trouvé „ 88,52 „ 11,77%

Il se forme donc dans cette réaction les deux isomères 1,2,4 et 1,3,4 et celui qui a le plus bas point d'ébullition est en proportion très

¹) *R. Anschütz*, A. **235**, 191 (1886); *E. Boedtker*, *O. M. Halse*, Bl. [4] **19**, 447 (1916); *A. W. Schorger*, Am. Soc. **39**, 2671 (1917); *A. Lacourt*, Bull. Soc. chim. Belg. **38**, 1 (1916).

prépondérante. Mais je n'ai aucune raison expérimentale pour attribuer une constitution déterminée à chacun d'eux.

Dinitro-tert.-butyl-p-cymène. On obtient ce dérivé dinitré en faisant couler goutte à goutte, sous agitation, 50 gr. de tert.-butyl-p-cymène (p. d'éb. 228°) dans 500 gr. d'acide nitrique ($d = 1,5$) préalablement refroidis au-dessous de 0°. On règle la vitesse d'introduction du butyl-cymène de façon à éviter une élévation de température au-dessus de 0°. Le mélange est ensuite versé sur de la glace et la masse cristallisée qui se sépare est, après lavage alcalin, purifiée par cristallisations répétées dans l'alcool bouillant.

Le dinitro-tert.-butyl-p-cymène constitue des cristaux lamellaires en forme de losanges dont le point de fusion est situé entre 132° et 133°. Ces cristaux qui sont de teinte jaune-clair sont solubles à raison de 7 gr. par kg. d'alcool à 15° et très solubles dans les différents dissolvants organiques. Par cristallisation dans l'acétone, on obtient de volumineux cristaux prismatiques.

Le dinitro-tert.-butyl-p-cymène possède une intense odeur de musc, dont la note très spéciale rappelle celle de la Graine d'Ambrette.

4,115 mgr. subst. ont donné 9,105 mgr. CO₂ et 2,670 mgr. H₂O

3,525 mgr. subst. ont donné 0,3386 cm³ N₂ (25°, 713 mm.)

C₁₄H₂₀N₂O₄ Calculé C 60,00 H 7,14 N 10,00%

Trouvé „ 60,34 „ 7,20 „ 10,09%

Des solutions-mères de cristallisation de la substance précédente qui constitue la majeure partie du produit de nitration brut, j'ai retiré deux produits cristallisés différents: L'un est en paillettes nacrées, fusibles à 126°, teneur en azote trouvée 10,09%, l'autre est en aiguilles blanches, fusibles à 145°, teneur en azote trouvée 10,04%. Ces deux substances qui sont inodores sont probablement deux isomères du produit principal de point de fusion 133°.

Genève, Laboratoire scientifique des
Usines L. Givaudan & Cie.

Recherches sur la caséine.

I. La caséine n'est pas un corps homogène.

Etude de son fractionnement par le chlorure d'ammonium

par Emile Cherbuliez et Margarethe Lily Schneider.

(22. III. 32.)

1. Introduction.

La caséine d'une espèce animale donnée est une substance qui présente des propriétés remarquablement constantes lorsque, dans sa préparation à partir du lait, on a soin d'éviter tout ce qui, selon les vues actuelles, pourrait l'altérer. Cette constance des propriétés de la caséine, notamment de celle qui est retirée du lait de vache, a fait affirmer déjà à *Hammarsten*¹⁾, dès 1877, son homogénéité.

A priori, la constance des propriétés d'un corps tel que la caséine²⁾ ne prouve pas grand'chose en ce qui concerne son homogénéité, car cette constance ne s'observe que pour des échantillons obtenus par un procédé toujours le même dans ses grands traits: précipitation à un p_H donné, éventuellement répétition de cette opération à partir d'une solution dans de l'alcali dilué, obtenue en ayant soin de ne jamais dépasser le p_H 7. Les conditions de précipitation étant ainsi constantes, il n'y a aucune raison d'espérer pouvoir réaliser une séparation de colloïdes s'entraînant réciproquement lors de leur floculation dans des conditions toujours les mêmes. Cette notion de l'impossibilité de séparer les constituants éventuels de la caséine par simple répétition de la précipitation a été développée particulièrement nettement par *Linderström-Lang*³⁾.

Malgré la constance de ses propriétés, la caséine a été considérée par un certain nombre d'auteurs comme un mélange d'au moins deux corps différents; il y a en effet toute une série d'observations qui sont difficiles à concilier avec la notion d'homogénéité de ce corps. Parmi ces faits, citons notamment les observations suivantes.

En 1880, déjà, *Danilewsky* et *Radenhausen*⁴⁾ ont observé que la caséine est partiellement soluble dans l'alcool à 50% à l'ébullition. Cette observation, qui n'a guère été retenue, est à rapprocher peut-être d'une constatation faite presque 40 ans plus tard par *Osborne* et

¹⁾ Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. N° X (1877), cité d'après *Linderström-Lang*, C. r. trav. Lab. Carlsberg, 17, N° 9 (1929).

²⁾ Dans la suite de cette note, nous entendrons par « caséine » tout court toujours la caséine du lait de vache.

³⁾ C. r. trav. Lab. Carlsberg 17, N° 9, 2 (1929).

⁴⁾ Forschungen auf dem Gebiet der Viehhaltung 2, 1 (1880), cité d'après *O. Hammarsten*, Z. physiol. Ch. 7, 227 (1883).

*Wakeman*¹⁾. Ces auteurs ont pu retirer de la caséine, par action de l'alcool chaud, une petite quantité (0,5%) d'un protide soluble dans l'alcool et exempt de phosphore.

En 1898, *Alexander*²⁾ a constaté que la précipitation de la caséine par le sulfate d'ammonium de la solution neutre dans de la soude caustique diluée, se fait dans un intervalle de concentrations relativement étendu, comparé au rapprochement de la limite des concentrations nécessaire pour le début d'une précipitation et suffisante pour une précipitation intégrale, pour d'autres protides.

*Kobrak*³⁾, en 1900, a fait une observation intéressante qui semble avoir passé à peu près inaperçue: il a constaté que la caséine du lait de vache, aussi bien que celle du lait de femme, est partiellement soluble dans les solutions diluées de quelques sels minéraux tels que le chlorure de sodium, le sulfate de magnésium et le sulfate de sodium.

Tout récemment, *Linderström-Lang* a repris l'étude de la caséine au laboratoire de Carlsberg, avec toute la précision et la méticulosité de cette école remarquable. Cet auteur a constaté d'abord⁴⁾ que la solubilité de la caséine dans l'acide chlorhydrique dilué en présence de chlorure de sodium, à température et concentration égales, était fonction de la quantité de caséine mise en œuvre — comme si la caséine était composée d'au moins deux fractions de solubilités différentes. Il a constaté en outre⁵⁾ qu'on pouvait obtenir des fractions qui se distinguent par leurs propriétés chimiques (composition centésimale, proportions des amino-acides dans les produits d'hydrolyse) et physico-chimiques (vitesse de coagulation par la présure, pouvoir neutralisant vis-à-vis de bases); il suffit de traiter la caséine par exemple par de l'alcool chlorhydrique très dilué, à 70°, et de précipiter les solutions obtenues, par addition fractionnée de soude, pour obtenir toute une série de fractions légèrement mais nettement différentes les unes des autres. *Linderström-Lang* croit pouvoir écarter l'hypothèse d'un début de désagrégation de la caséine par le traitement à l'alcool chlorhydrique en se basant sur des constatations expérimentales très nettes: non seulement l'azote formol n'est pas augmenté par ce traitement, mais encore toutes les fractions obtenues, réunies, donnent un produit qui possède toutes les propriétés physico-chimiques et chimiques de la caséine primitive. Les travaux cités tendent donc à admettre que ce qu'on appelle caséine est un mélange d'au moins deux corps différents; mais la séparation de ces corps encore plus ou moins hypothétiques n'a pas encore pu être réalisée. *Linderström-Lang* estime que ses différentes fractions ne représentent toujours

¹⁾ J. biol. Chem. **33**, 7, 243 (1918).

²⁾ Z. physiol. Ch. **25**, 411 (1898).

³⁾ *Pflüger's Arch. ges. Physiol.* **80**, 69 (1900).

⁴⁾ C. r. trav. Lab. Carlsberg, **16**, N° 1 (1925).

⁵⁾ Z. physiol. Ch. **176**, 76 (1928); C. r. trav. Lab. Carlsberg **17**, N° 9 (1929).

que des mélanges dans lesquels les proportions primitives des constituants sont seulement légèrement changées.

Les déterminations toutes récentes de poids moléculaire faites par *Svedberg* et ses collaborateurs¹⁾ par ultracentrifugation confirment la théorie de la non-homogénéité de la caséine. La caséine « pure » est un mélange de molécules de grandeurs très variables (75000 à 375000), tandis qu'une certaine fraction, obtenue selon *Linderström-Lang* par fractionnement dans l'alcool chlorhydrique, a présenté des molécules de grandeur constante (375000).

Le problème de la non-homogénéité de la caséine étant ainsi posé, il faut envisager non seulement la question du nombre et de la nature des constituants; il y a encore celle de la constance ou de la variation de leurs proportions respectives dans la « caséine » d'une espèce déterminée. Là encore, nous avons des données qui tendraient à faire admettre non seulement que la « caséine » pure est un mélange, mais encore que ce mélange, même chez un individu déterminé, n'est pas de composition constante.

*H. Meier*²⁾ a déterminé les limites inférieure et supérieure du p_H entre lesquelles la caséine est précipitée de la solution aqueuse de son sel alcalin, ceci en fonction de la température. Il constate que les limites de p_H entre lesquelles se fait cette précipitation sont d'autant plus rapprochées que la température est plus basse. On peut déterminer une température limite de floculation, minimum nécessaire, même au p_H optimum, pour obtenir la floculation. Or cette température limite varie non seulement pour les caséines des diverses espèces animales, mais encore, dans la même espèce, d'un individu à l'autre (notamment chez la femme). Ceci n'est pas un phénomène dû à des variations dans la composition du lait; ces différences se retrouvent encore avec les caséines isolées selon la technique habituelle de précipitation lente en solution diluée, à un p_H déterminé. Avec les solutions des caséines « pures », les différences ne sont toutefois bien marquées qu'en présence de petites quantités de sels neutres, dont l'influence très nette est intéressante à noter.

2. Fractionnement de la caséine par les sels neutres.

Le point de départ de nos expériences a été la constatation faite par *Kobrak*³⁾ qu'une partie de la caséine se dissout dans les solutions salines neutres, et qu'après quelques extractions répétées la caséine ne cède plus rien à la solution saline. Nous avons employé pour toutes nos expériences la « caséine selon *Hammarsten* » telle qu'elle est fournie par la maison *Schering-Kahlbaum*.

¹⁾ *Svedberg, L. M. Carpenter, B. C. Carpenter, Am. Soc. 52, 241 (1930).*

²⁾ *H. Meier, Bioch. Z. 178, 82 (1924).*

³⁾ loc. cit.

Nous avons déterminé tout d'abord approximativement comment se comportait la caséine à l'égard de solutions de sulfate de magnésium de concentrations variables, en agitant des prises de 1 gr. de caséine avec 50 cm³ de la solution à étudier. Une appréciation suffisamment précise de la quantité de protide qui a passé en solution peut être basée sur la précipitation d'une quantité donnée (5 cm³) de la solution filtrée, limpide, par de l'acide phosphotungstique en solution chlorhydrique (qui ne précipite pas par le sulfate de magnésium).

Voici le résumé de nos observations :

1 gr. caséine, 50 cm ³ SO ₄ Mg + 7 H ₂ O,	30% et plus conc.	pas de précipité
» » » » » » »	» 20%	trouble
» » » » » » »	» 10%	précipité abondant
» » » » » » »	» 5%	précipité très abondant
» » » » » » »	» 3%	précipité très abondant
» » » » » » »	» 1%	précipité faible
» » » » » » »	» 0% (eau distillée)	pas de précipité

Par une comparaison systématique de quelques sels, nous arrivons au classement suivant par ordre de grandeur décroissant de la quantité de substance extraite :

ClNH₄
 SO₄Mg
 Sel de mer
 ClNa
 SO₄(NH₄)₂ (très peu de précipité)

Comme l'acide phosphotungstique précipite les sels ammoniacaux, nous l'avons remplacé, dans ces essais comparatifs, par une solution d'acide tannique à 5% dans de l'acide chlorhydrique à 1,25%.

Le chlorure d'ammonium se prêtant le mieux à l'étude de cette propriété si frappante de la caséine, c'est exclusivement avec ce sel que nous avons travaillé dans la suite.

Pour déterminer à quelle concentration le chlorure d'ammonium présente un pouvoir dissolvant maximum, nous avons dosé le protide dissous dans des extraits préparés avec des solutions de sel de concentrations variables; à cet effet, des prises de 10 cm³ des extraits (1 gr. de caséine séchée à l'air (11% d'humidité), 50 cm³ de solution saline, agités pendant 3 heures) ont été précipitées par 10 gouttes de la solution indiquée d'acide tannique (ce qui représente un faible excès du réactif tannique); les précipités ont été filtrés, lavés à disparition du Cl' avec de l'eau distillée et séchés à poids constant à 50—60°. Comme le montre la figure 1, l'extraction est maximum pour une concentration de 5%. A cette concentration, le poids du précipité tannique représente 22% du poids de la caséine. Comme ces précipités tanniques contiennent environ 8,3% N, cela correspond à 13% de l'azote total de la caséine mise en œuvre.

Nous avons examiné aussi jusqu'à quel point la quantité de produit extrait dépendait de la proportion entre la caséine et le volume

de la solution saline. Le total du poids du précipité tannique passe de 22% dans l'extrait préparé avec 50 parties de solution à 28% (100 p. de solution), 30% (200 p. de solution), 34% (300 p. de solution) et 32% (500 p. de solution). On voit que dès 100 p. de solution, l'augmentation de la quantité extraite est très petite; à partir de 200 p. de solution, l'azote extrait représente environ 17% de l'azote de la caséine primitive. Pour la préparation de la fraction soluble, nous nous sommes contentés de faire deux extractions avec 100 parties de solution; pour éliminer aussi complètement que possible la partie soluble du résidu insoluble, nous avons fait en tout 7 extractions; à partir de la septième extraction, la quantité de substance dissoute était très faible et correspondait à peu près à la solubilité dans l'eau, indiquée pour la caséine (0,1%).

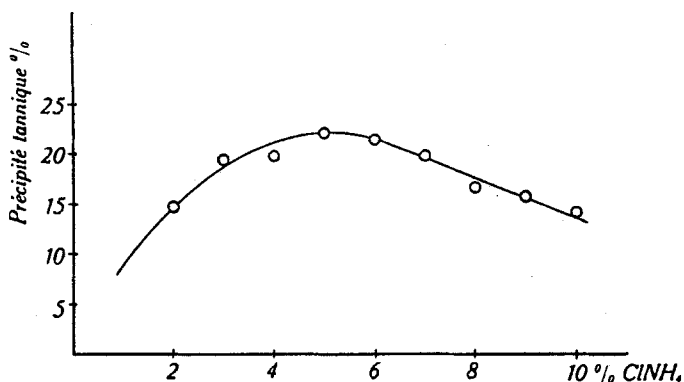


Fig. 1.

La précipitation par le tanin est très commode comme indication qualitative de la présence d'un protide dans une solution ou pour son dosage rapide, mais elle ne se prête naturellement pas à la séparation de ce corps de sa solution. La fraction soluble de la caséine se comporte comme une globuline. Elle peut être précipitée par dialyse, par addition de sels (chlorure de sodium, sulfate d'ammonium), ou encore par un acide (acide chlorhydrique dilué). La solution saline n'est pas précipitée par l'alcool, qui précipite le sel, mais elle est précipitée par addition de 4 volumes d'acétone (l'acétone ne provoque une cristallisation du sel dans une solution de chlorure d'ammonium à 5%, qu'à partir de l'addition d'au moins 8 volumes). Pour obtenir rapidement un produit pur et exempt autant que possible de cendres, c'est au dernier procédé que nous nous sommes adressés.

3. Fractionnement de la caséine par le chlorure d'ammonium: Caséine α et caséine β .

On sait combien il est difficile d'atteindre un état d'équilibre vrai à partir d'un corps solide, amorphe et non-homogène, qui, au

contact du dissolvant choisi, ne passe que partiellement en solution colloïdale. Pour séparer la caséine en deux fractions, l'une soluble dans le chlorure d'ammonium, l'autre insoluble, il semble tout indiqué de procéder comme suit: partir d'une solution de caséine dans la soude ou de l'ammonique diluées contenant du chlorure d'ammonium, transformer par addition de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique dilué (à 5% de ClNH_4) la base employée en chlorure, et réaliser ainsi une séparation intégrale de la fraction soluble dans le chlorure d'ammonium dilué, qui restera en solution, de l'autre fraction, qui devrait précipiter. Or, lorsqu'on procède ainsi, on constate qu'après addition de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique à une solution de caséinate neutre en présence de chlorure d'ammonium, il n'y a aucune précipitation; ce n'est qu'après avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique que la caséine dissoute précipite plus ou moins complètement, selon la quantité d'acide ajoutée. On ne peut donc pas atteindre un état d'équilibre entre les deux fractions présumées de la caséine, l'une soluble, l'autre insoluble dans le chlorure d'ammonium dilué neutre, en partant d'une solution de caséinate. Ce fait n'est nullement en contradiction avec cet autre fait que la caséine solide ne passe que partiellement en solution au contact de chlorure d'ammonium dilué. Il peut s'agir de deux fractions dont les vitesses de peptisation sont très différentes; ou bien la fraction « soluble » peut servir de colloïde protecteur à la fraction « insoluble » qui se trouve déjà en solution, sans pouvoir en provoquer la peptisation lorsque cette dernière fraction est floculée. Comme nous le montrerons plus loin, la réalité de l'existence d'au moins deux fractions différentes dans la caséine est mise en évidence, non seulement par leur comportement à l'égard d'une solution de chlorure d'ammonium, mais encore par de nombreuses différences dans leurs propriétés chimiques. Sans vouloir discuter dès maintenant l'interprétation des phénomènes de solubilité dont nous venons de parler, nous les signalons pour motiver notre manière de procéder dans le fractionnement par le chlorure d'ammonium.

Les résultats des études préliminaires nous ont dicté la méthode suivante pour la séparation de la caséine en deux fractions, l'une insoluble dans le chlorure d'ammonium, que nous désignerons provisoirement par caséine α , l'autre soluble, la caséine β .

On extrait 5 gr. de caséine suspendus dans 100 parties (500 cm^3) d'une solution du sel à 5% en secouant dans un flacon rodé, à la machine, pendant 3 heures. La solution est centrifugée un quart d'heure à 4000 tours, la solution faiblement opalescente est décantée du dépôt dans un flacon de 2 l. bouché à l'émeri (450 cm^3) et additionnée de 4 volumes (1800 cm^3) d'acétone. De la solution qui se trouble se dépose assez lentement un précipité volumineux et incolore de caséine β . Après quelques heures de repos, on filtre le précipité

à la trompe sur du coton serré (débarrassé de son apprêt par un traitement à la soude bouillante très diluée et par un lavage soigneux à l'eau). Comme la centrifugation ne fournit pas une solution tout-à-fait limpide, nous avons redissous la caséine β dans du chlorure d'ammonium, pour la reprécipiter. On introduit à cet effet le coton avec le précipité dans un flacon rodé avec 400 cm³ de solution, on secoue pendant une heure, on centrifuge la solution opalescente dans laquelle le précipité s'est entièrement dissous, on décante du faible dépôt formé et on filtre le liquide obtenu. Cette solution presque limpide (390 cm³) est précipitée de nouveau par 4 volumes d'acétone. Le précipité est filtré sur coton, lavé à l'acétone (80%), en ayant soin de garder le précipité toujours couvert de liquide; on introduit le précipité plié dans le coton dans un appareil Soxhlet, modifié de manière à réaliser une extraction à la température ordinaire (v. fig. 2). On extrait le précipité d'abord à l'acétone (1 h.), puis à l'éther (1 h.), on l'introduit rapidement dans un dessiccateur à vide et on le conserve sur du chlorure de calcium. On obtient ainsi la caséine β sous forme d'une poudre blanche, très volumineuse et très hygroscopique.

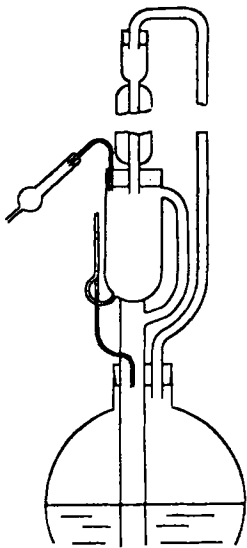


Fig. 2.

Nous insistons sur le traitement du précipité tel qu'il est décrit; il est absolument indispensable que la fraction soluble, très hygroscopique, soit débarrassée aussi complètement que possible de l'eau, et ceci par extraction avec l'acétone et l'éther, avant d'être séchée dans le vide, si on veut obtenir un produit pulvérulent. La dessiccation en présence d'eau conduit invariablement à un produit complètement racorni, qui ne se laisse pas détacher du filtre et qui n'est guère pulvérisable.

Pour obtenir un produit pur, il faut avoir soin d'employer des réactifs très purs (chlorure d'ammonium et acétone).

Lors de nos premiers essais, la teneur en soufre des deux fractions était si élevée (par ex. 1,38% pour α et 2,35% pour β), qu'elle correspondait à une quantité totale de soufre bien supérieure au soufre

primitif (caséine: S = 0,64%). Cette anomalie est évidemment due au fait que les fractions, notamment la fraction β , fixent les traces d'ion sulfurique que peuvent contenir les solutions. A ce point de vue, il faut vérifier la pureté non seulement du sel, mais aussi de l'acétone; un produit commercial d'acétone puriss. donnait par exemple un trouble visible lorsqu'on ajoutait à 10 cm³ un volume égal d'eau distillée et quelques gouttes de solution de chlorure de baryum. Pour

purifier l'acétone, il faut distiller ce dissolvant en évitant les bouchons en caoutchouc (le contact des vapeurs avec le caoutchouc introduit des traces de soufre qui finissent évidemment par s'oxyder en ion sulfurique). Le chlorure d'ammonium peut être purifié par recristallisation en présence de chlorure de baryum, suivie d'une sublimation. Ainsi préparés, les réactifs se sont montrés exempts de SO_4'' (par le chlorure de baryum), Ca'' (par l'oxalate), PO_4''' (par le molybdate d'ammonium).

Pour préparer la caséine α , on suspend le résidu insoluble de la première extraction dans une nouvelle portion de 100 p. (500 cm^3) de solution, on agite $\frac{1}{2}$ h, on centrifuge, etc. En prélevant après chaque centrifugation 2 cm^3 du liquide, et en les additionnant de 8 cm^3 d'acétone, on obtient une gamme de précipités de volume rapidement décroissant; nous avons indiqué déjà plus haut que, dès la septième extraction, la quantité de produit qui passe en solution est constante et excessivement faible. La caséine traitée 7 fois par la solution saline est suspendue dans 500 cm^3 d'eau distillée en présence d'un peu de toluène; on laisse reposer quelques heures à la glacière, on filtre et lave à l'eau distillée jusqu'à disparition de l'ion chlore. Le résidu humide est traité ensuite au Soxhlet modifié, d'abord à l'acétone, puis à l'éther, et séché dans le vide.

Le rendement en caséine β a été en moyenne de 11%; la caséine α n'est obtenue qu'avec des pertes assez considérables dues à l'entraînement mécanique d'une certaine quantité de produit dans les nombreuses opérations de décantation et de transvasage; nous n'en avons obtenu que 50% de la caséine primitive. Comme d'autre part la proportion d'azote de la caséine qui passe en solution s'élève jusqu'à 17% de l'azote total (v. plus haut, p. 601), on arrive à la conclusion que le rapport de β à α doit être compris entre 1:8 et 1:5.

4. Etude des fractions α et β .

La première question qui se pose, est de savoir si on est en droit de considérer les deux fractions α et β comme des produits dont le mélange constitue la substance qu'on appelle caséine, ou si ces fractions sont tout simplement des produits résultants d'un début de désagrégation hydrolytique du protide primitif.

A priori, une hydrolyse de la caséine dans nos conditions de travail paraît très peu probable. La caséine est extrêmement sensible à l'action de l'eau dès que le p_{H} dépasse 7, mais en milieu très faiblement acide, elle est considérée à bon droit comme parfaitement stable. Or, le p_{H} de nos solutions dans le chlorure d'ammonium est d'environ 4,6; c'est donc une très faible acidité. En outre, toutes les opérations se font à la température ordinaire.

La composition centésimale¹⁾ des deux fractions s'écarte très peu de celle de la caséine primitive, à l'exception du phosphore et du soufre qui présentent une variation relative très nette. Ces variations sont cependant telles que le calcul de la composition de la caséine, basé sur les analyses des deux fractions, et sur une proportion de 7 α à 1 β , conduit aux chiffres trouvés effectivement pour la caséine.

	C	H	N	S	P
Caséine	52,45	7,21	15,59	0,64	0,84
Caséine α	52,52	7,12	15,25	0,61	0,72
Caséine β	52,80	6,88	15,34	0,75	2,32

L'absence de fortes variations dans la composition centésimale ne saurait peser d'un grand poids comme argument contre l'hypothèse d'une hydrolyse, lorsqu'il s'agit de substances d'un poids moléculaire très élevé. Mais dans le cas particulier de la caséine, on sait que la dégradation en milieu neutre ou alcalin débute par la mise en liberté d'acide phosphorique. C'est à ce point de vue qu'il est intéressant de noter que, si le traitement au chlorure d'ammonium conduit à la séparation d'une fraction soluble plus riche en phosphore que la caséine, il ne s'accompagne d'aucune libération d'acide phosphorique; ceci ressort non seulement des chiffres trouvés pour le phosphore dans les deux fractions, mais surtout du fait que dans les eaux-mères acétoniques, après élimination de l'acétone au bain-marie, on ne trouve pas de phosphates précipitables par le molybdate d'ammonium.

Ce qui parle nettement en faveur de l'intégrité de nos fractions, ce sont les chiffres obtenus lors du dosage, soit de l'azote formol, soit du poids équivalent à la neutralisation à la phénolphtaléine. En cas d'hydrolyse, l'azote formol devrait augmenter, le poids équivalent à la neutralisation à la phénolphtaléine devrait diminuer. Nos chiffres pour la caséine ne sont pas exactement superposables à ceux qu'on trouve indiqués; ce qui est essentiel, c'est que les chiffres obtenus dans des conditions déterminées et identiques pour la caséine et les deux fractions, sont très rapprochés les uns des autres. Ajoutons que le pouvoir rotatoire des deux fractions ne se distingue guère de celui de la caséine.

	1 gr. neutr. à la phénolphtaléine cm ³ NaOH 0,1-n.	Azote formol en % de l'azote total	$[\alpha]_D$ en sol. 1% dans NaOH 0,01-n.
Caséine . .	10,75	2,1	— 111°
Caséine α .	10,33	2,0	— 111°
Caséine β .	10,15	1,7	— 111°

¹⁾ On trouvera réunies à la fin de cette note les données analytiques se rapportant à ce paragraphe.

Nous considérons par conséquent comme établi que nos caséines α et β ne constituent pas des produits de désagrégation hydrolytique de la caséine primitive, mais qu'elles sont contenues dans la caséine primitive, qui n'est pas un corps homogène mais un mélange.

Si les indications qui précèdent font ressortir surtout les propriétés que les deux fractions partagent avec la caséine primitive, elles ont d'autre part toute une série de propriétés qui les différencient l'une de l'autre, en rapprochant naturellement la plus abondante, α , de la caséine entière, tandis que la caséine β possède des caractères très divergents.

Dans leurs solubilités d'abord: la fraction α se comporte à peu près comme la caséine, tandis que la fraction β se rapproche à ce point de vue des globulines. Comme les protides de ce dernier groupe, la caséine β est insoluble dans l'eau distillée, mais soluble dans les solutions salines diluées; elle peut en être précipitée soit par dialyse, soit par salage (avec les chlorures de sodium et d'ammonium et avec les sulfates de magnésium et d'ammonium); elle est précipitée en outre de sa solution saline par acidulation au p_H 3,6 environ. La solution de β dans le chlorure d'ammonium à 5% se trouble à l'ébullition; ce trouble disparaît par refroidissement.

Les deux fractions se distinguent encore nettement dans leur comportement vis-à-vis de la pyridine à 70%. β se dissout dans 200 p. de pyridine aqueuse rapidement et intégralement à la température ordinaire; α ne cède presque rien à la pyridine aqueuse, même après plusieurs heures de contact. De nouveau, la caséine primitive se comporte comme un mélange: traitée avec de la pyridine à 70%, elle se dissout partiellement.

Ce qui rapproche par contre les deux fractions, c'est qu'elles ont toutes les deux des propriétés nettement acides, et possèdent pour la neutralisation à la phénolphthaléine pratiquement le même poids équivalent (celui de la caséine entière). Grâce à ce caractère acide, la caséine β se dissout aussi facilement que α ou la caséine entière dans l'eau dès que le p_H est supérieur à 7.

Les limites de concentration du salage au sulfate d'ammonium peuvent également servir à caractériser nos deux fractions. En solution neutre, dans de la soude centnormale, la caséine α est précipitée à partir de 22% de saturation; β ne précipite qu'à partir de 32% de saturation. Ces chiffres sont intéressants à rapprocher de ceux qu'*Alexander*¹⁾ avait déjà trouvés pour la caséine: le caséinate de sodium en solution neutre commence à précipiter nettement à partir de 22% de saturation, mais une partie appréciable ne précipite qu'à 30%. Nous retrouvons approximativement ces deux limites, chacune pour une de nos fractions.

¹⁾ loc. cit.

La réaction au *sulfure de plomb* (caractéristique des dérivés de la cystine) est très faible pour la caséine. On sait depuis les travaux de *Mörner*¹⁾ que la caséine ne contient qu'une part très faible de son soufre sous forme de dérivés de la cystine. Nos deux fractions se distinguent l'une de l'autre en ce sens que α donne la réaction à peu près comme la caséine, tandis que β ne la donne que beaucoup plus faiblement, malgré sa teneur plus élevée en soufre. Il sera intéressant de vérifier si β fournit la méthionine (ce nouvel amino-acide soufré découvert dans la caséine²⁾) en proportion plus élevée que la caséine.

La *coagulabilité par la présure* est nettement différente chez les deux fractions. En solution à 3%, α est coagulé comme la caséine, avec formation d'un coagulum assez ferme pour qu'on puisse retourner l'éprouvette sans provoquer la dislocation du caillot. β par contre, à la même concentration, coagule mal et donne lentement un coagulum très mou qui ne supprime aucunement la fluidité de la solution.

5. Résumé.

Nous croyons avoir montré que la caséine n'est pas un corps homogène, mais un mélange d'au moins deux substances différentes, séparables par un traitement au moyen d'une solution diluée de chlorure d'ammonium.

La fraction α , insoluble dans la solution saline, possède à peu près les propriétés de la caséine dont elle constitue la majeure partie (8/9èmes à 4/5èmes). La caséine β , soluble dans le chlorure d'ammonium dilué, se distingue très nettement de la fraction insoluble, non seulement par sa solubilité, mais encore notamment par sa teneur en phosphore et en soufre, et par son comportement lors du salage et de l'emprésurage.

Il va de soi que le problème de la non-homogénéité de la caséine est loin d'être résolu par ces expériences. Nous insistons en particulier sur le fait que nos résultats ne nous permettent pas de nous prononcer sur l'homogénéité éventuelle des deux fractions obtenues, homogénéité qui nous paraît peu probable.

6. Données analytiques.

a) Composition centésimale³⁾.

Pour gagner de la place, nous n'indiquerons le détail des chiffres que pour les données les plus importantes, c'est-à-dire pour l'azote, le soufre et le phosphore. Les substances ont été séchées à poids constant dans le vide sur de l'anhydride phosphorique à 50—60°.

<i>Caséine:</i>	0,2550 gr. ont neutr.	28,40 cm ³ d'acide 0,1-n.
	15,730 et 12,473 mgr. ont donné	0,710 et 0,605 mgr. SO ₃ Ba
	13,917 et 16,379 mgr. ont donné	8,070 et 9,540 mgr. [PO ₄ · 12MO ₃] (NH ₄) ₂
	Trouvé	N 15,59 S 0,62; 0,66 P 0,84; 0,84%

¹⁾ Z. physiol. Ch. **34**, 295 (1901-02). ²⁾ J. H. Mueller, J. biol. Chem. **56**, 157 (1923).

³⁾ Les micro-analyses ont été faites pour la caséine par G. Weiler, Berlin, et pour les caséines α et β , par M. Furter, Zurich, que nous remercions de leur concours d'autant plus précieux que l'hygroscopicité et la difficile oxydabilité de ces corps en ont rendu l'analyse délicate.

Caséine α: 5,352 mgr. ont donné 0,729 cm³ N₂ (21°, 725 mm.)
 21,880 et 18,955 mgr. ont donné 0,887 et 0,905 mgr. SO₄Ba
 8,186 mgr., colorimétrie d'après *Embden*, test 0,05 mgr. P, lecture 15,5:100
 Trouvé N 15,25 S 0,56; 0,65 P 0,72%

Caséine β: 2,018 mgr. ont donné 0,230 cm³ N₂ (21°, 724 mm)
 10,720 mgr. ont donné 0,583 mgr. SO₄Ba
 3,710 mgr. (*Embden*), test 0,05 mgr. P, lecture 42:100
 Trouvé N 15,25 S 0,75 P 2,32%

b) *Equivalent à la phénophtaléine et azote formol.*

On dissout environ 0,1 gr. de substance dans 15 cm³ d'eau distillée, bouillie et refroidie, et 5,00 cm³ NaOH 0,1-n., en activant la dissolution en écrasant les grumeaux avec une baguette. Dès que la solution est intégrale, on titre l'excès d'alcali par de l'acide chlorhydrique décimormal (microburette), en présence de phénophtaléine.

Le dosage de l'azote formol se fait selon la technique habituelle dans la solution neutre résultant du titrage précédent, en la ramenant à une teinte rose pâle par de la soude diluée (comparaison à une solution type), en ajoutant du formol neutre et en ramenant la solution décolorée par le formol, à la teinte rose type.

	Poids gr.	cm ³ NaOH 0,1-n. (neutr. à la phénophtaléine)	cm ³ NaOH 0,1-n. (azote formol)
Caséine . .	0,1023	1,10	0,24
Caséine α .	0,1064	1,10	0,23
Caséine β .	0,0886	0,90	0,17

c) *Pouvoir rotatoire.*

On dissout environ 0,1 gr. de substance dans de la soude centinormale et on porte, avec cette soude, à 10 cm³. Lectures faites à 20°, l = 1 dm.

caséine 0,1013 gr., $\alpha = -1,13^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -111^\circ$

caséine α 0,1034 gr., $\alpha = -1,15^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -111^\circ$

caséine β 0,0993 gr., $\alpha = -1,10^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -111^\circ$

d) *Solubilité dans la pyridine à 70%.*

0,01 gr. de produit + 2 cm³ de pyridine à 70%.

Caséine: la substance se dissout en partie. Le filtrat est légèrement louche; 1 cm³ de filtrat évaporé au bain-marie laisse un résidu appréciable qui donne une forte réaction du biuret.

Caséine α: la substance n'a pas l'air d'être modifiée, même après plusieurs heures de repos. Le filtrat est parfaitement limpide. Le résidu d'évaporation de 1 cm³ de filtrat est minime; repris dans une goutte de potasse 0,01-n. et additionné d'une goutte d'une solution de sulfate de cuivre très diluée, il donne une coloration biurétique à peine visible. La sensibilité de la réaction du biuret est d'environ 1:1300; la quantité de protide présent dans les II gouttes de liquide de la réaction du biuret (moins de 0,1 cm³) doit être inférieure à 0,1 mgr., de sorte que la caséine α a dû céder moins de 2% à la pyridine.

Caséine β: dissolution rapide et intégrale; la solution est légèrement louche, à peu près comme le filtrat obtenu dans l'essai avec la caséine entière. Le résidu d'évaporation de 1 cm³ de solution donne naturellement une forte réaction du biuret.

e) *Coagulation par la présure.*

Selon les indications récentes de *Porcher*¹⁾, on prépare une solution de caséinate et de phosphate de calcium, se rapprochant dans son état micellaire, sa concentration et son p_H du lait (par litre 30 gr. de caséine, 1,100 gr. d'oxyde de calcium, 0,7498 gr. d'acide phosphorique; $p_H = 7$).

A cet effet, on empâte 0,15 gr. de substance sèche avec un peu d'eau, en la broyant dans un mortier. A la pâte homogène, on ajoute goutte à goutte, en broyant toujours, 4,9 cm³ d'eau de chaux à 1,12 gr. CaO/l. Le caséinate de calcium, d'abord blanchâtre, prend un aspect de colle opalescente. Dans ce caséinate, on introduit par très petites gouttes (microburette) espacées, en agitant énergiquement, l'acide phosphorique sous forme de 0,58 cm³ d'une solution $\frac{2}{15}$ mol. De cette manière, il ne se produit aucun précipité visible, et on obtient un liquide laiteux d'apparence parfaitement homogène.

Pour l'essai à la présure, la solution est portée dans un bain-marie à 40° et additionnée de 1 goutte d'extrait de présure commerciale.

La caséine entière fait prise immédiatement, le caillé est assez ferme pourqu'on puisse retourner l'éprouvette sans qu'il se détache. La caséine α se comporte comme la caséine entière. Avec la caséine β par contre, il ne se forme que lentement un coagulum très mou; il n'est pas question de pouvoir retourner l'éprouvette.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université,
Genève.

The Acetylation and Methylation of Inulin²⁾

by Walter Norman Haworth and Harvey Richard Lyle Streight.

(25. III. 32.)

In an earlier paper³⁾ it was suggested that the results communicated on the structure of inulin were subject to the reservation that, in the preparation of trimethyl inulin by our earlier method, no fundamental change had occurred in the character of the polysaccharide during its first contact with considerable concentrations of alkali. We have now developed a procedure for the preparation of trimethyl inulin which obviates the need for this reservation, in that this inulin derivative is now made available by one methylation of its acetate. With this new specimen of the completely methylated polysaccharide we have been able to confirm the essential structure which *Haworth* and *Learner* advanced. We have isolated the same hydrolysis product as these authors and also its crystalline derivatives.

For the work we had in view large quantities of triacetyl and trimethyl inulin were required. The several acetyl derivatives of

¹⁾ Le lait au point de vue colloïdal, Lyon 1930.

²⁾ Part I of a paper read at the University of Zurich, on February 27th, 1932, on the occasion of the half-yearly meeting of the Swiss Chemical Society; published by decision of the Publication Committee.

³⁾ *Haworth* and *Learner*, Soc., 1928, 619.

e) *Coagulation par la présure.*

Selon les indications récentes de *Porcher*¹⁾, on prépare une solution de caséinate et de phosphate de calcium, se rapprochant dans son état micellaire, sa concentration et son p_H du lait (par litre 30 gr. de caséine, 1,100 gr. d'oxyde de calcium, 0,7498 gr. d'acide phosphorique; $p_H = 7$).

A cet effet, on empâte 0,15 gr. de substance sèche avec un peu d'eau, en la broyant dans un mortier. A la pâte homogène, on ajoute goutte à goutte, en broyant toujours, 4,9 cm³ d'eau de chaux à 1,12 gr. CaO/l. Le caséinate de calcium, d'abord blanchâtre, prend un aspect de colle opalescente. Dans ce caséinate, on introduit par très petites gouttes (microburette) espacées, en agitant énergiquement, l'acide phosphorique sous forme de 0,58 cm³ d'une solution $\frac{2}{15}$ mol. De cette manière, il ne se produit aucun précipité visible, et on obtient un liquide laiteux d'apparence parfaitement homogène.

Pour l'essai à la présure, la solution est portée dans un bain-marie à 40° et additionnée de 1 goutte d'extrait de présure commerciale.

La caséine entière fait prise immédiatement, le caillé est assez ferme pourqu'on puisse retourner l'éprouvette sans qu'il se détache. La caséine α se comporte comme la caséine entière. Avec la caséine β par contre, il ne se forme que lentement un coagulum très mou; il n'est pas question de pouvoir retourner l'éprouvette.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université,
Genève.

The Acetylation and Methylation of Inulin²⁾

by Walter Norman Haworth and Harvey Richard Lyle Streight.

(25. III. 32.)

In an earlier paper³⁾ it was suggested that the results communicated on the structure of inulin were subject to the reservation that, in the preparation of trimethyl inulin by our earlier method, no fundamental change had occurred in the character of the polysaccharide during its first contact with considerable concentrations of alkali. We have now developed a procedure for the preparation of trimethyl inulin which obviates the need for this reservation, in that this inulin derivative is now made available by one methylation of its acetate. With this new specimen of the completely methylated polysaccharide we have been able to confirm the essential structure which *Haworth* and *Learner* advanced. We have isolated the same hydrolysis product as these authors and also its crystalline derivatives.

For the work we had in view large quantities of triacetyl and trimethyl inulin were required. The several acetyl derivatives of

¹⁾ Le lait au point de vue colloïdal, Lyon 1930.

²⁾ Part I of a paper read at the University of Zurich, on February 27th, 1932, on the occasion of the half-yearly meeting of the Swiss Chemical Society; published by decision of the Publication Committee.

³⁾ *Haworth* and *Learner*, Soc., 1928, 619.

inulin recorded in the literature have varying physical properties. We have devised methods which enable us to prepare a standard product easily and in quantity. Owing to the susceptibility of fructofuranose residues towards decomposition in acid media, mild conditions of acetylation must be adopted to prevent depolymerisation.

At least two methods are recorded for the preparation of triacetyl inulin with pyridine and acetic anhydride (at 40° and 140°). A considerable quantity of the acetate was prepared by one of these methods¹⁾ the crude yields ranging from 87—99% and the yields of purified product from 72—80%. But the procedure was found to be extremely slow when adapted to large scale work. The process was not only lengthy but it seemed conceivable that depolymerisation might occur under this prolonged treatment at 40°.

Triacetyl inulin was also prepared at 140° by the method of *Pringsheim* and *Aronowsky*²⁾. This was much quicker but resulted in reduced yields — a quantitative yield of crude material giving only 26% of purified product, compared with the 15% yield quoted by *Pringsheim*. Evidently a certain amount of degradation occurred with the formation of acetates soluble in cold methyl alcohol. *Irvine* and *Stevenson's* method of purification³⁾ by pouring a hot methyl alcoholic solution into water, was not advantageous.

As *Tsuzuki* had prepared triacetyl starch in good yield by introducing zinc chloride or alkali thiocyanates⁴⁾ with acetic anhydride, we also attempted to apply these methods to inulin. The use of zinc chloride gave a viscous syrup which did not harden after several weeks, and potassium thiocyanate gave a slow and incomplete reaction. The latter reagents hindered the preparation by the normal *Bergmann* process. Inasmuch as acetylation with acetyl chloride gave a good yield of xylan acetate (unpublished work of this laboratory), this reagent was also tested for the acetylation of inulin. The acetate obtained had $[\alpha]_D -11.4^\circ$ in chloroform, compared with -34° for the normal acetate.

The following method for the preparation of triacetyl inulin under mild conditions has been devised. The advantages of the method are not only its rapidity, but also its applicability to large scale acetylations. The method is essentially a modification of the swelling process introduced by *Hess* and *Smith*⁵⁾ for the preparation of triacetyl starch. The method here adopted for inulin is quicker, requires less of the reagents, and gives a normal product in almost quantitative yield

¹⁾ *Bergmann* and *Knehe*, A. **449**, 302 (1926).

²⁾ B. **54**, 1281 (1921).

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2197 (1929).

⁴⁾ Bull. chem. Soc. Japan **3**, 276 (1928); **4**, 21 (1929).

⁵⁾ B. **62**, 1619 (1929).

(95%). Inulin, previously swollen with pyridine at 80°, was stirred at room temperature with acetic anhydride. The inulin triacetate was free from ash. When the pyridine gel was acetylated with acetyl chloride an acetate was obtained with the same specific rotation.

The molecular weight of a number of the above acetates was determined cryoscopically in camphor by the method of *Rast and Smith and Young*¹). Preliminary experiments were initiated to obtain conditions applicable for carbohydrates. The determinations were conducted with pure, dry, ash-free specimens of the acetates and the average molecular weight for the acetates prepared by *Bergmann's* method was 3000 corresponding to ten fructose units. The molecular weight of the acetate prepared by our new method was higher, 6300, corresponding approximately to 22 fructofuranose units. These serve as minimum values for the molecular weight of a triacetyl inulin. The method itself may not be applicable to substances of very high molecular weight, but the results show that inulin, in the form of its acetate, is a higher polymer than that suggested by the molecular weight determinations conducted in other media by earlier investigators²).

By simultaneous de-acetylation and methylation of triacetyl starch in acetone solution an excellent yield (average purified yield of 20 experiments 95%) of fully methylated inulin was obtained in one operation.

Our trimethyl inulin was identified by hydrolysis and the subsequent formation of the crystalline phenylosazone hydrate of 3,4,6-trimethyl fructofuranose as obtained by *Haworth and Learner*.

Experiments are in progress to determine whether methylated inulin contains an open straight chain or a closed chain of fructose units. In the former case we should be able to recognise a small first fraction of tetramethyl fructo-furanose. The quantitative recognition of this fraction has necessitated the employment of very large quantities of methylated inulin.

The properties of trimethyl inulin, prepared by this method, were compared with those reported by *Haworth and Learner* as follows; the solubilities were the same as those reported by these authors.

Property	<i>Haworth and Learner</i>	New Method
% OMe	43.5%	45.0%
$[\alpha]_D$ in chloroform	-50.3°	-54 to -55°

¹) J. Biol. Chem. 75, 289 (1927).

²) e. g. *Bergmann and Knehe*, A. 448, 302 (1926).

*Hibbert, Tipson and Brauns*¹⁾ prepared a trimethyl inulin soluble in ether by substituting potassium hydroxide for sodium-hydroxide in the procedure of *Haworth and Learner* (loc. cit.), but it seems probable that this product was slightly degraded.

Experimental.

Preparation of Triacetyl Inulin.

1. Swelling of Inulin in pyridine (The inulin was provided by *Kerfoot* of Bardsley Vale, or *Schuchardt* of Görlitz). Air dried and finely powdered inulin in 100 g. lots was vigorously stirred with a litre of pyridine at 80° for 45 minutes, and the colloidal solution was cooled, the stirring being continued. If the swelling of the inulin in pyridine has not been sufficiently effected the subsequent addition of acetic anhydride will precipitate inulin as a flocculent powder. It is advisable to take a test sample for trial before proceeding with the acetylation in order to decide at which stage to add the anhydride.

2. Acetylation of Inulin in Pyridine: To the above material, representing 90 g. of anhydrous inulin swollen in pyridine, 180 c. c. of acetic anhydride were slowly added with thorough mixing of the ingredients at about 20° during six hours. Afterwards further quantities (370 c. c.) of acetic anhydride were gradually added from a dropping funnel with stirring and cooling. The clear solution was kept overnight, although a small quantity (2 g.) of precipitated inulin sometimes settled out and was removed by filtration. (That this residue is inulin is shown by its rotation, $[\alpha]_D^{17} - 36^\circ$, and by its separate and quantitative conversion into triacetyl inulin). The large volume of solution was then poured into about 15 litres of ice-water. A white precipitate of triacetyl inulin was formed which was filtered in portions, and repeatedly washed with distilled water to remove pyridine and acetic acid products. The product was dried over potassium hydroxide.

Further purification of the product was effected by dissolving in ten times its weight of hot methyl alcohol, the solution was filtered hot, and the filtrate was heated to redissolve the prematurely separated product which was again allowed to separate slowly on cooling. Another such purification from methyl alcohol gave an analytically pure product. (Yield 95%.)

$$[\alpha]_D^{20} - 34^\circ \text{ (c, 1.5 in chloroform);}$$

$$- 43^\circ \text{ (c, 1.8 in acetic acid).}$$

Calculated for $(C_{12}H_{16}O_8)_x$ C 50.0; H 5.6%

Found „ 50.2; „ 5.6%

There was no residue of ash, although the ash in the original inulin varied from 0.1 to 0.9%.

¹⁾ Can. J. Res. 4, 221 (1931).

Acetyl evaluation. For the acetyl determinations the following method was found to be both simple and consistent. Approximately 20 c. c. of 0.5 N alcoholic potassium hydroxide was added to 0.5 g. of acetate and after 18 hrs., water (16 c. c.) was added and the excess alkali titrated with 0.1 N sulphuric acid. Controls with inulin alone showed that no error was introduced by this procedure.

0.4133 g. dried in vacuum at 60°, required (after 4 hours standing) 11.64 c. c. of 0.369 N-alcoholic potassium hydroxide.

Calculated CH_3CO 44.8% Found CH_3CO 44.6%

3. A further quantity of inulin was acetylated by the following modified method. The above inulin in pyridine mixture containing 5 g. of inulin was mixed slowly with 100 c. c. of acetyl chloride (effective cooling). After keeping for a day the triacetyl inulin was precipitated with ice-water and purified as already described. Yield 77%. The properties were identical with those just given.

4. De-acetylation: Triacetyl inulin (10 g.) was de-acetylated by warming with the calculated amount of sodium hydroxide in methyl alcohol (100 c. c.), the mixture taken to dryness after 2 hrs. Water was added and the white precipitate was filtered and purified as per inulin. A sample dried in vacuo had $[\alpha]_D^{25} - 38.2^\circ$ (c, 1.0 in water) and had the appearance and properties of inulin.

5. Molecular Weight Determinations of the above triacetyl inulin (method 2) in camphor (*Rast's* method: using the micro-method of *Smith* and *Young*, loc. cit.) gave the value 6300, but a lower value 5200 was found for the material prepared as under (3) with acetyl chloride. The acetyl inulin which we had prepared by *Bergmann's* procedure gave a value of 3100 by *Rast's* method.

As an example of an acetylation procedure which yields considerably degraded products, we have obtained a M. W. value of 1400 for a specimen of acetyl inulin prepared by acting on air-dried inulin, without previous swelling, with pyridine and acetyl chloride. The reaction occupied two weeks, and gave a 40% yield of a purified white product (Found C, 50.0; H, 5.9%).

6. Preparation of Acetate with Acetyl Chloride. One sample of air-dry inulin, which had stood over water for a day, was mixed with glacial acetic acid (5 parts) and pyridine (20 parts). Acetyl chloride (20 parts) was added with cooling, but the reaction was so vigorous that a tarry decomposition product resulted. In another experiment with air-dry inulin a slow reaction took place. After a fortnight the unattacked inulin was removed by filtration and the mixture, poured into ice-water, precipitated a white powder. (Crude yield, quantitative, allowing for the amount of inulin recovered.) When purified from hot methyl alcohol it softened on heating at 77° and flowed to a clear syrup at 122°;

$[\alpha]_D^{22} - 11.4^\circ$ in chloroform (c, 2.0).

(Found C, 49.95; H, 5.9%.)

7. Preparation of Trimethyl Inulin. Triacetyl inulin (12 g.) prepared by the method described under par. 2, was dissolved in acetone (250 c. c.) in a 2 litre flask fitted with an efficient mechanical stirrer. The temperature was kept at 55° during the gradual addition of dimethyl sulphate (120 c. c.) and 30% aqueous sodium hydroxide solution (320 c. c.) — one-tenth of the reagents being added every ten minutes. After the second or third addition an emulsion formed which persisted until the end, provided that sufficient acetone was added from time to time to keep the volume at 300 c. c. or more. After the last addition of the reagents, water (100 c. c.) was added and the temperature was raised to 75° for a brief period only (15 mins.) to distil off the bulk of the acetone. During the operation solid trimethyl inulin separated either as pellets or as a fine porous solid, its nature depending upon the final rate of stirring. The solid was filtered hot and thrice boiled with water (7 c. c.) for 2 hrs. when all soluble impurities were removed. Trimethyl inulin was obtained as a fine white powder after trituration with acetone and ether. Average yield of 20 experiments 95% of the theoretical.

$C_9H_{16}O_8$ requires C, 52.90; H, 7.90; OMe 45.6%

Found: ,, 52.85; ,, 8.0; ,, 45.0%

Close adherence to the above directions is necessary to obtain a fully methylated product in one operation. Crude acetate sufficed to give an identical product under the above conditions provided that the acetone solution was filtered before methylation. If the amount of acetate was increased from 12 to 15 g., a product was obtained with only a 43—44% methoxyl content. In certain early experiments decomposition accompanied the final removal of acetone; this was overcome by diluting the mixture before the final heating.

8. Properties of Trimethyl Inulin: M. p. 140°, softening to a colourless liquid. $[\alpha]_D^{20}$ — 55° in chloroform (c, 1.03); — 54° in benzene (c, 1.09); — 53° in dioxan (c, 1.03); and — 61° in tetrachlorethane (c, 1.18). (Products with a lower methoxyl content had higher m. p.'s and lower specific rotations in chloroform). Trimethyl inulin was insoluble in ether, petroleum ether and boiling water. It was soluble in acetic acid, chloroform, tetrachlorethane, and pyridine. In dioxan, benzene and toluene it swelled to form a gel which disappeared on warming. It was slightly soluble in methyl, ethyl, and isoamyl alcohols in the cold and soluble on prolonged boiling. Solutions in these solvents deposited amorphous trimethyl inulin on cooling. It was slightly soluble in ethyl acetate, butyl acetate, and carbon tetrachloride at the ordinary temperature, but it dissolved on warming and separated in a film from these solutions. Trimethyl inulin was also soluble in molten p-toluidine, naphthalene, benzamide and camphor, but sparingly soluble in glycerol and molten acetamide

and urea. In dust-free chloroform solution no *Tyndall* cone was observed under the ultramicroscope.

Trimethyl inulin was also prepared from *Pringsheim's* acetate and from the acetate prepared by *Bergmann's* method. The latter gave by *Rast's* method M. W. 2100. In both cases the m. p., specific rotation, solubility, etc. of each product were similar to those recorded above.

It was possible to purify a methylated inulin of deficient methoxyl content (7 g., OMe, 43.4%) from boiling ethyl alcohol (200 c. c.). The solution was filtered hot and a fine white product separated on cooling. This was filtered and washed with ether, ground to a powder and dried in vacuo when it appeared as a white amorphous powder (5.1 g., OMe, 45.0%), with the physical constants — m. p. 140—141°; $[\alpha]_D^{17}$ — 55.8° in chloroform (c, 1.02). On concentration, the yellow mother liquors (not 50 c. c.) deposited only a very small amount of product. This method appears useful for the purification of an incompletely methylated product.

Hydrolysis of Trimethyl Inulin: Finely powdered trimethyl inulin (5 g.) was hydrolysed as described by *Haworth* and *Learner*, and yielded mainly 3,4,6-trimethyl fructofuranose as these authors indicated. This gave the phenylosazone m. p. 81—82° described by those authors. Oxidation of the trimethyl sugar with nitric acid, followed by methylation of the isolated product and treatment with ammonia yielded crystalline tetramethyl fructofuronic amide, m. p. 100—101°. (*Haworth* and *Learner*, loc. cit.).

In an accompanying paper from my laboratory by Dr. *W. E. Hagenbuch* a still further modified procedure for the acetylation of inulin is developed in which a quercetin pyridine and acetic anhydride are the reagents. The quoted value $[\alpha]_D$ — 45° (chloroform) was changed to — 40° when the acetylated product was fractionally purified from methyl alcohol, and the yield is likewise diminished to below 50% of the theoretical. Whilst the procedure has the merit of rapidity in its execution, there is evidence that degraded products accompany the formation of the substance. The higher negative rotation (— 40° in chloroform) is identical with that which one of us obtained with a previous preparation by the method of *Bergmann* and *Knehe* (loc. cit.), but usually the value is lower than this. *Bergmann* quotes $[\alpha]_D$ — 39° to — 40° in acetic acid only, and the value in chloroform is always several degrees lower than in acetic acid. *Drew* and *Haworth* showed¹⁾ that a degraded inulin has a higher rotation than inulin. We have investigated this problem further, but meanwhile it may be said that the conditions outlined in the main part of the present paper are best adapted to the preparation of a representative sample of triacetyl inulin.

University of Birmingham, Edgbaston.

¹⁾ Soc. 1928, 2690.

Über die Acetylierung von Inulin

von Werner Ed. Hagenbuch.

(16. II. 32.)

Die Acetylierung von Polysacchariden ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren stellt im allgemeinen, selbst bei erhöhten Temperaturen, eine äusserst langsam verlaufende Reaktion dar. Durch die Vergrösserung der mit dem Veresterungsmittel zu Anfang der Reaktion in Berührung kommenden Oberfläche dieser hochmolekularen Stoffe, sei es durch Quellung oder kolloide Lösung, wird die Veresterungsdauer ausserordentlich verkürzt. Es liegt z. B. das Verhältnis der Acetylierungszeiten von Baumwolle im Faserverbande¹⁾ zu Cellulose in Lösung²⁾ in der Grössenordnung von 5000. Eine ähnliche Zahl ergibt sich für Inulin bei Raumtemperatur in Suspension³⁾ und in Lösung, nämlich ca. 2000.

Pyridin wird bei Acetylierungen von Polysacchariden zum Zwecke der möglichen Vermeidung jeglicher Hydrolyse während der Veresterung zugegeben. Diese heterocyclische Base besitzt jedoch noch eine andere, für die Veresterungsgeschwindigkeit sehr wichtige Eigenschaft. Nämlich Pyridin, wasserhaltiges Pyridin und Verbindungen von Pyridin z. B. mit Benzylchlorid besitzen die Fähigkeit, gequollene Polysaccharide in diesem Zustande zu fixieren, wie auch ganz allgemein diese Körper zu quellen oder gar aufzulösen. So gelingt es, mit wässriger Natronlauge vorbehandelte⁴⁾, d. h. aufgequollene Linters mit einem Gemisch von Pyridin und Essigsäure-anhydrid in relativ kurzer Zeit und relativ niedriger Temperatur bis zum Triacetat zu verestern. Stärke quillt in 20% wasserhaltigem Pyridin⁵⁾ sehr stark und lässt sich in diesem Zustande in einem Tage bei Raumtemperatur völlig acetylieren. Die Anlagerungsverbindung von Benzylchlorid an Pyridin⁶⁾ löst Cellulose bei erhöhter Temperatur und diese Lösung kann dann sehr leicht mit Essigsäure-anhydrid verestert werden.

Inulin nun, suspendiert, lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid in ca. 2 Tagen⁷⁾ acetylieren. Diese Methode zur Darstellung von Inulin-triacetat darf wohl als die schonendste bezeichnet werden. Diese Feststellung ist im Hinblick auf die Konstitutions- und speziell die Molekulargewichtsbestimmung dieser Substanz von besonderer Wichtigkeit.

¹⁾ Bernoulli, Schenk und Hagenbuch, Helv. 13, 552 (1930).

²⁾ Engl. Patent Nr. 359249 (1931).

³⁾ Hess und Stahn, A. 455, 104 (1927); Bergmann und Knehe, A. 449, 301 (1926).

⁴⁾ Hess und Ljubitsch, B. 61, 1460 (1928).

⁵⁾ Engl. Patent, loc. cit.

⁶⁾ Hess und Smith, B. 62, 1619 (1929).

⁷⁾ Hess und Stahn, loc. cit.

Ich habe nun gefunden, dass eine mindestens ebenso schonende Acetylierung in viel kürzerer Zeit, nämlich mit Leichtigkeit in wenigen Minuten durchgeführt werden kann. Löst man Inulin in wenig Wasser in der Wärme und gibt nachher viel Pyridin zu, so erhält man eine klare stabile Lösung, die ohne sichtliche Trübung wenigstens vier Tage haltbar ist. Durch Addition von Essigsäure-anhydrid gelingt nun die völlige Veresterung bei Raumtemperatur in 5—10 Minuten.

Die Acetylierung verläuft trotz der Gegenwart von Wasser sehr gut. Es scheint sogar, dass die Veresterung vor der Hydrolyse des überschüssigen Säureanhydrides durch das anwesende Wasser stattfindet. Denn eine Erwärmung des Reaktionsgutes durch die Umwandlung des Anhydrides in Essigsäure tritt erst 5—10 Minuten nach der Zugabe des Veresterungsmittels ein, also in einem Zeitpunkt, wo die Acetylierung schon beendet sein dürfte.

Die physikalischen Eigenschaften des auf diesem Wege hergestellten Triacetates weichen von den Literaturangaben¹⁾ ab. Sowohl der Wert für die optische Drehung, als auch derjenige für den Schmelzpunkt liegen höher.

Es sei noch erwähnt, dass sich Stärke wahrscheinlich nach einem ähnlichen Prinzip in sehr kurzer Zeit bei Raumtemperatur acetylieren lässt.

Experimenteller Teil.

Es wurde von lufttrockenem Inulin (*Kerfoot*, England) mit ca. 10% Feuchtigkeit ausgegangen. 10 g dieser Substanz wurden mit 40 g Wasser während 5—10 Minuten geschüttelt, bis eine milchige Suspension entstand. Durch Erwärmen dieser Suspension während 10—15 Minuten auf 75° C im Thermostaten geht diese in eine klare Lösung über. Da Inulin in Wasser erst bei Siedetemperatur langsam Hydrolyse erleidet, darf bei obiger Temperatur und während dieser kurzen Zeit der Abbau praktisch gleich Null gesetzt werden. Die Lösung liess man auf 40° C abkühlen und goss dann 160 g kaltes Pyridin zu (dieses braucht in diesem Falle selbstverständlich nicht vorher getrocknet zu werden). Die Lösung blieb klar, opaleszierte und war leicht gelblich gefärbt. Ob Inulinlösungen dieser Art lange Zeit hindurch haltbar sein werden, wurde nicht untersucht. Auf jeden Fall liess sich nach vier Tagen noch keine sichtbare Veränderung, z. B. Trübung konstatieren.

Die Acetylierungsflüssigkeit bestand aus einer Mischung von 300 g 95-proz. Essigsäure-anhydrid und 120 g nicht speziell getrocknetem reinem Pyridin, was ungefähr einem Molekulargewichtsverhältnis von 2 : 1 entspricht.

¹⁾ *Pringsheim* und *Aronowsky*, B. 54, 1281 (1921); *Bergmann* und *Knehe*, loc. cit.; *Hess* und *Stahn*, loc. cit.

In diese Mischung wurde die Inulinlösung in Portionen von 30—40 cm³ eingegossen. Beim erstmaligen Zugießen fiel das Inulin in schleimigen Fetzen aus oder es entstand eine Trübung. Beide Präzipitate lösten sich jedoch nach 3—5 Minuten langem Schütteln bei Raumtemperatur leicht wieder auf. Jede folgende zugegebene Portion erzeugte wiederum eine Fällung, die aber durch Schütteln mit zunehmender Raschheit in Lösung gebracht werden konnte. Die letzte Ausfällung verschwand fast momentan wieder. Die ganze Operation benötigte eine Zeit von 5—12 Minuten. In diesem Punkte ist die Veresterung vollständig. Durch die Acetylierung hatte eine geringe, kaum merkliche Temperaturerhöhung stattgefunden. Jetzt begann die Temperatur durch die Hydrolysierungswärme des überschüssigen Anhydrides rasch zu steigen. Es wurde nötig, etwa 15—20 Minuten, bis die Wärmeezeugung aufgehört hatte, mit Eiswasser zu kühlen. Die klare Lösung wurde dann langsam unter heftigem Rühren in 8 Liter Wasser gegossen. Nachdem das abfiltrierte Triacetat viermal aus Eisessig oder warmem Methylalkohol umgefällt worden war, bildete es ein vollkommen weisses, sehr feines Pulver. Manchmal war die Ausfällung aus Methylalkohol milchig fein, dann konnte eine leicht filtrierbare und leicht salzfrei waschbare Flockung durch Zugabe von Natriumsulfat erzeugt werden.

Das Inulin-triacetat lässt sich in 8—10 Stunden im feuchtigkeitsfreien Luftstrome bei 35° C vollkommen trocknen.

Eigenschaften des Triacetates:

Schmelzpunkt: 150—160° C.

Beginnende Sinterung: 50—55° C.

Bildung einer glasklaren, sehr zähen Masse: 95—100° C.

Scharfer, jedoch nie konstanter Schmelzpunkt: 150, 155, 159° C.

Spezifische Drehung, in Eisessig: $[\alpha]_D^{20} = -45,5^\circ$ (Mittel aus 8 Präparaten).

0,2966 g Subst., 14,9998 g Eisessig; $\alpha_D^{20} = -0,90$; $[\alpha]_D^{20} = -45,5^\circ$

0,2922 g Subst., 15,0003 g Eisessig; $\alpha_D^{20} = -0,88$; $[\alpha]_D^{20} = -45,2^\circ$

4,503 mg Subst. gaben 8,024 mg CO₂, 2,489 mg H₂O und 0,016 mg Asche.

C₆H₇O₅(COCH₃)₃ Ber. C 50,00 H 5,60%

Gef. „ 50,09 „ 5,99%

Essigsäuregehalt: 0,4366 g Acetat werden mit 10,0694 cm³ n. NaOH 24 Stunden bei Raumtemperatur unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Davon wurden mit H₂SO₄ (Phenolphthalein) 5,566 cm³ zurücktitriert. Essigsäuregehalt: 61,6% CH₃COOH.

Organische Abteilung des Chemischen Institutes
(Prof. W. N. Haworth), Universität Birmingham (England).

Recherches sur la déshydratation du phénol.

Contribution à la catalyse de contact

par E. Briner, Mme J. Bron-Stalet et H. Paillard.

(25. III. 32.)

La déshydratation catalytique des corps organiques constitue un chapitre important de la catalyse hétérogène. On connaît en effet les nombreux et intéressants résultats, de portée scientifique et technique, obtenus dans ce domaine par une foule d'expérimentateurs, parmi lesquels *Sabatier* et ses collaborateurs¹⁾ se sont particulièrement distingués.

Beaucoup de systèmes ont été étudiés pour lesquels des catalyseurs classiques de déshydratation tels que l'alumine, la thiorine, etc. ont été utilisés. Pour la plupart de ces systèmes, on s'est préoccupé surtout de la détermination des rendements de la déshydratation, en opérant dans des conditions variées. Dans les travaux modernes, on s'est efforcé en outre d'établir le mécanisme de l'action exercée par le catalyseur²⁾.

Ce dernier côté du problème s'étant révélé particulièrement complexe, il nous a paru indiqué de rechercher un exemple de catalyse relativement simple et se prêtant, dans de bonnes conditions, à une étude méthodique. La déshydratation du phénol nous a semblé répondre à ces conditions. Cette déshydratation fournit un corps, l'oxyde de phényle, qu'il est facile de doser en le séparant du phénol non transformé. De plus, la réaction de déshydratation de la vapeur de phénol en oxyde de phényle et eau ne comporte pas de variation de volume, ce qui facilite l'application des formules de la mécanique chimique.

Bien que la préparation de l'oxyde de phényle présente un intérêt industriel — ce corps fait l'objet d'une certaine consommation sous le nom d'essence de géranium artificielle — il n'a pas été, à notre connaissance du moins, l'objet de recherches approfondies. *Sabatier* et *Maihle*³⁾ ont fait une série de mesures, à la suite desquelles ils indiquent que l'on peut atteindre des rendements de transformation du phénol en oxyde de phényle de l'ordre de 50%. Ils observent aussi que la réaction est caractérisée par une certaine réversibilité, qui est établie par le fait que l'on peut régénérer du phénol à partir de l'oxyde de phényle et de l'eau. Dans les Laboratoires de Chimie

¹⁾ *Sabatier*, La Catalyse en Chimie organique.

²⁾ Voir à ce sujet les différents rapports publiés par le Comité de la catalyse de contact, dans le *Journal of Physical Chemistry*.

³⁾ C. r. 151, 492 (1910); C. r. 155, 260 (1912).

technique et théorique de l'Université de Genève, la déshydratation catalytique du phénol a été examinée incidemment à l'occasion de recherches sur l'obtention de l'aniline à partir du mélange phénol-ammoniac¹⁾, et à l'occasion de recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes phénol-alcools²⁾. La première étude méthodique d'ensemble a été faite par *Humbert*³⁾, qui a examiné l'action exercée sur la déshydratation du phénol par divers facteurs, tels que la température, le débit, la durée de contact avec le catalyseur, la masse et la nature du catalyseur. Ces essais et d'autres, effectués ultérieurement par *R. Wunenburger*, ont permis d'établir les conditions à réaliser pour améliorer le rendement de déshydratation. On a pu ainsi atteindre un rendement de 62 %, supérieur aux rendements indiqués jusqu'alors.

Dans le présent travail, nous avons repris ces recherches en nous attachant plus spécialement au côté physico-chimique du problème. Les concentrations d'équilibre ont été établies par voie dynamique, le phénol circulant sur le catalyseur, et par voie statique, le phénol étant chauffé dans une ampoule fermée. On notera à ce propos que, jusqu'à présent, dans les études relatives à la catalyse de contact, on a en général donné la préférence aux méthodes dynamiques. Or, comme on le verra, en ce qui touche la déshydratation du phénol, les essais statiques ont conduit à des résultats assez inattendus, qui donnent quelques nouvelles précisions sur le rôle joué par le catalyseur, spécialement par la thorine, dans la déshydratation catalytique par contact.

Dans les pages suivantes, nous exposerons très brièvement les méthodes expérimentales mises en œuvre et les résultats obtenus⁴⁾. Nous déduirons ensuite de ces résultats quelques conséquences qui pourront être utiles à la connaissance du mécanisme de la déshydratation catalytique par contact.

Essais par circulation (Essais dynamiques).

Appareils et mode de travail. Nous avons adopté, pour cette première partie, les appareils employés par *Humbert*⁵⁾ et perfectionnés par *Wunenburger*⁶⁾. Le phénol fondu dans une cuve de verre tombe goutte à goutte dans un tube de porcelaine ayant 1 m. de long sur 12 mm. de diamètre intérieur.

¹⁾ *Briner, Ferrero et de Luserna*, *Helv.* 7, 282 (1924).

²⁾ *Briner, Plüss et Paillard*, *Helv.* 7, 1046 (1924).

³⁾ Thèse Genève, 1928.

⁴⁾ Pour plus de détails, concernant la partie expérimentale, voir Thèse de Mme *J. Bron-Stalet*, Genève, 1932.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ La disposition du tube à catalyse est semblable, pour l'introduction du phénol, à celle adoptée par *P. Ferrero* et *R. Wunenburger* dans leurs recherches sur la chloration du naphthalène. *P. Ferrero et Wunenburger*, *Helv.* 11, 763 (1928), et *Wunenburger*, Thèse, Genève, 1928.

Ce tube est porté à la température de l'expérience par le four dans lequel il est introduit. Celui-ci est constitué par une enveloppe de fer revêtue d'amiante et chauffée électriquement. Les températures sont mesurées thermoélectriquement au moyen d'un couple nickel-argent.

Le tube à réaction contient le catalyseur réparti régulièrement sur toute la longueur du tube. Nous avons choisi la thorine comme catalyseur plutôt que l'alumine. Elle possède sur l'alumine l'avantage de pouvoir être régénérée par calcination¹⁾ et de ne pas donner, dans le cas du phénol tout au moins, de déshydrogénation bien marquée. Généralement, nous avons introduit 25 gr. de catalyseur dans le tube.

Les produits de la réaction sont recueillis dans un ballon *Cassia*, pesés, additionnés de soude caustique à 10% qui dissout le phénol, tandis que l'oxyde de phényle sur-nageant est mesuré directement dans le long col gradué du ballon.

Variation de l'activité du catalyseur. Ainsi que cela avait été déjà constaté auparavant²⁾, l'activité du catalyseur varie avec sa durée d'usage.

Nous avons vérifié ce fait dans cette série d'essais portant chacun sur 5 gr. de phénol, passant en une heure dans le tube à réaction, à la température de 450°. Le tube était rempli de 25 gr. de thorine fournie par la *Maison Poulenc*³⁾. Dans une deuxième série d'essais, le tube a été rempli de 25 gr. de thorine que nous avons préparée sans précautions spéciales à partir du nitrate de thorium. Nous appelons ce produit thorine A.

			Thorine <i>Poulenc</i>	Thorine A
Première	heure	Rendement en oxyde de phényle	20 %	19,5%
Deuxième	"	" " " "	35 %	23 %
Troisième	"	" " " "	48 %	37 %
Quatrième	"	" " " "	39,7%	21 %
Cinquième	"	" " " "	36,1%	14 %
Sixième	"	" " " "	34,1%	—
Septième	"	" " " "	10,5%	—

Il y a donc bien, d'abord, accroissement d'activité du catalyseur, puis affaiblissement, et cela aussi bien pour la thorine *Poulenc* très active que pour la thorine A beaucoup moins active.

L'addition et le départ des molécules d'eau pendant les premières heures contribuent probablement, comme c'est généralement le cas pour les catalyseurs qui acquièrent une activité plus grande par la formation, à donner à la thorine une structure physique plus favorable à la catalyse. La diminution ultérieure de l'activité peut s'expliquer par l'encrassement progressif du catalyseur; encrassement qui se manifeste d'ailleurs par la teinte grise prise par la thorine. Cependant, l'abaissement de l'activité éprouvée par le catalyseur entre la sixième et la septième heures d'usage est tellement marqué qu'il y a peut-être encore une autre cause agissant défavorablement.

¹⁾ *Sabatier*, loc. cit., p. 276.

²⁾ Notamment dans les recherches déjà signalées, faites dans ce laboratoire.

³⁾ Dans la suite, nous désignerons ce produit du nom de thorine *Poulenc*.

Action de la température.

Température	Rendement Thorine Poulenc	Thorine A
300°	3,7% d'oxyde de phényle	traces d'oxyde
350°	10,8%	—
400°	29%	9,3%
450°	48%	37 %
500°	38%	36,3%
550°	30%	16,6%

La température de 450° paraît donc la meilleure pour la thorine. Sauf autre indication, c'est à cette température qu'ont été effectués les essais relatés plus loin.

Influence du débit.

Le débit de phénol règle la durée de contact entre ce corps et le catalyseur: on peut donc prévoir que le débit aura une influence très marquée.

Essais sur 25 gr. de thorine Poulenc. Le débit est réglé par le robinet compte-gouttes qui conduit le phénol de la cuve dans le tube à réaction. Voici les résultats enregistrés:

- I. 12 gouttes par minute soit 7 gr. par heure ou 3,4 litres de vapeur de phénol par heure: 34%
- II. 6 gouttes par minute soit 3,5 gr. par heure ou 1,7 litres de vapeur de phénol par heure: 48%
- III. 2 gouttes par minute soit 1,1 gr. par heure ou 0,6 litre de vapeur de phénol par heure: 64,1%

Il est inutile de diminuer davantage, car la goutte entrant dans le tube ressort à l'autre extrémité avant que la goutte suivante ait coulé. D'ailleurs le rendement réalisé correspond à la limite atteinte dans d'autres essais et notamment dans les essais statiques dont il sera question plus loin, essais effectués, soit sur le phénol, soit sur le système oxyde de phényle-eau.

Nous considérons ce chiffre de 64% comme le rendement maximum de la transformation du phénol en oxyde de phényle que l'on peut atteindre à la température de 450°, en présence de thorine. *Sabatier*¹⁾ a indiqué des rendements de l'ordre de 50%; l'augmentation que nous avons réalisée est due sans doute à l'accroissement de la durée de contact.

Réversibilité de la réaction et limite de transformation aux températures plus élevées.

Le caractère de réversibilité de la réaction a été déjà établi par *Sabatier*, qui a constaté la formation de phénol lorsqu'on conduit sur la thorine un mélange de vapeur d'eau et d'oxyde de phényle.

¹⁾ loc. cit.

Nous avons reproduit cette réaction en faisant circuler de l'oxyde de phényle¹⁾ et de la vapeur d'eau entraînée par un courant d'azote dans le tube à réaction contenant la thorine.

Les proportions de phénol formées ont varié de 6 à 14%, mais le mode de dosage utilisé: combinaison du phénol avec l'iode, ne donne pas des résultats suffisamment précis. Ces essais démontrent bien cependant la réversibilité de la réaction et sa limitation à une certaine proportion de phénol transformé. Nous reviendrons sur les limites de transformation qui caractérisent l'équilibre à propos des résultats obtenus dans les essais statiques, lesquels se prêtent mieux à ce genre de détermination.

Rendement maximum de transformation aux températures plus élevées.

Il nous a paru utile d'établir ces rendements dans les conditions de débit indiquées plus haut, qui donnent les valeurs maxima à des températures supérieures à 450°. Les vitesses d'établissement de l'équilibre étant accélérées par l'élévation de température, on est en droit de considérer les chiffres trouvés comme les limites de transformation des opérations. Les chiffres suivants ont été trouvés:

Température	450°	500°	540°
% de phénol transformé	64%	54%	50,1%

On voit, d'après ces valeurs que les proportions limites de phénol transformé en oxyde de phényle et en eau diminuent avec l'accroissement de température. Nous nous servirons plus loin de ces résultats pour la discussion de l'équilibre:



réalisé en présence de la thorine.

Influence des modes d'obtention et de traitement de la thorine sur son activité.

Les différences de rendement assez grandes enregistrées avec les deux qualités de thorine utilisées montrent que la nature de la thorine peut exercer une influence notable. Nous avons cru devoir examiner de plus près cette question.

Nous avons procédé à la détermination de l'eau contenue dans la thorine en mesurant la perte de poids après calcination prolongée. 25 gr. de thorine *Poulenc* contiennent 0,1395 gr. d'eau, ce qui correspondrait, si cette eau était sous forme d'hydrate, au corps $(\text{ThO}_2)_2\text{H}_2\text{O}$. Après l'opération, la teneur a augmenté du fait de l'absorption d'une partie de l'eau dégagée dans la déshydratation. Toutes corrections faites, en tenant compte d'une petite quantité de phénol et d'oxyde restés absorbés, on a trouvé, pour les 25 gr., 0,3816 gr. de H_2O , ce qui correspondrait à $(\text{ThO}_2)_4\text{H}_2\text{O}$. L'augmentation d'eau contenue représente à peu près 60% de l'eau mise en liberté par la déshydratation²⁾.

Le mode de préparation exerce une influence marquée. Ainsi des auteurs ont trouvé des activités différentes en changeant la base ajoutée à la solution de nitrate de thorium pour précipiter l'hydrate de thorium³⁾. Voici sur ce sujet les résultats de quelques uns de nos essais. Ces essais ont été faits à 450° en employant 12 gr. de catalyseur.

¹⁾ L'oxyde de phényle utilisé dans nos essais a été mis gracieusement à notre disposition par la Maison *Mühlethaler*, à Nyon. Nous exprimons nos remerciements à cette Maison et à son collaborateur, M. le Dr. *Baud*.

²⁾ Au sujet de l'état sous lequel l'eau est retenue par un catalyseur de déshydratation, voir plus loin: „Remarques générales“.

³⁾ Bl. [4] 46, 1580 (1929): *Lévi*, *Atti Accad. Lincei* [6] 2, 419 (1925).

Des solutions de nitrate de thorium bouillantes ont été précipitées par des solutions également bouillantes de potasse caustique, de soude caustique ou d'ammoniaque. La thorine a été ensuite séchée à 120°; on a obtenu:

	Rendement
Thorine précipitée par la potasse caustique	31% d'oxyde formé
„ „ „ „ soude caustique	18,5%
„ „ „ „ l'ammoniaque	21,4%

La température de précipitation ne paraît pas exercer d'effet. En revanche, la température de séchage de la thorine occasionne de fortes variations de rendements, comme le montrent les chiffres ci-dessous relatifs à une thorine préparée par précipitation du nitrate de thorium par l'ammoniaque:

	Rendement
Echantillon séché à 120°	21,4%
„ „ „ 250°	52%

Le rendement de 52% est inférieur au rendement maximum de 60–64% obtenu dans les opérations précédentes, car nous avons opéré ici sur 12 gr. au lieu de 25, ce qui diminue d'autant la durée de contact, laquelle, comme on l'a vu, influence beaucoup le rendement.

Nous avons préparé ensuite une thorine en nous servant du meilleur agent de précipitation, la potasse caustique, et en desséchant le précipité filtré et longuement lavé à 250°. Le rendement obtenu a été de 62% d'oxyde de phényle. Ce produit est plus actif que tous ceux que nous avons eu l'occasion d'utiliser, y compris la thorine *Poulenc*. En effet, il a été possible d'obtenir le rendement qui paraît être maximum en mettant en œuvre dans le tube une quantité de catalyseur moitié moindre, c'est-à-dire en réduisant de moitié la durée de contact.

Rappelons ici les rendements moins favorables obtenus en utilisant l'alumine pour la déshydratation du phénol en oxyde de phényle et en eau¹⁾. Il a été reconnu notamment qu'avec l'alumine, la déshydratation était accompagnée d'une déshydrogénation fournissant des proportions notables d'oxyde de phénylène (C₆H₄)₂O.

Autres catalyseurs.

Pour se rendre compte si le pouvoir déshydratant était associé au pouvoir catalysant, nous avons examiné une série de silicates qui, après calcination, sont susceptibles de reprendre leur eau de cristallisation. En opérant à 450° avec les silicates suivants: zéolithe chlorée, natrolithe, apophyllite, il n'a pas été trouvé de proportions appréciables d'oxyde de phényle formé.

Enfin nous mentionnons ici que la vapeur de phénol seule circulant à la vitesse normale dans le tube à réaction, ne contenant pas le catalyseur n'a pas été sensiblement altérée. Ce résultat met en évidence le grand pouvoir accélérateur exercé par la thorine sur la vitesse de déshydratation.

¹⁾ *Humbert*, loc. cit. et *Briner, Plüss et Paillard*, *Helv.* 7, 1048 (1924).

Essais statiques.

Ces essais ont été entrepris surtout en vue d'examiner si la vapeur de phénol maintenue suffisamment longtemps à la température de 450° subissait une transformation appréciable.

Mode opératoire. Nous avons employé des ampoules de quartz ou de pyrex d'une contenance de 250 cm³ environ. Nous y introduisons le système étudié phénol ou oxyde de phényle et eau, accompagné ou non de catalyseur. Après avoir fait le vide, l'ampoule est scellée au chalumeau.

En faisant varier les quantités de phénol ou d'oxyde de phényle introduites, on réalisera des pressions différentes. Par exemple, pour 0,5 gr. de phénol introduit, la pression à 450° dans l'ampoule sera approximativement d'une atmosphère. Les résultats obtenus dans ces conditions pourront être comparés avec les valeurs enregistrées dans les essais dynamiques.

L'ampoule est placée dans un four électrique dont la température est mesurée, comme dans les essais dynamiques, par un couple thermoélectrique.

Après un temps donné, l'ampoule est sortie du four et le refroidissement est suffisamment brusque pour tremper le système, c'est-à-dire pour le maintenir dans l'état chimique auquel il se trouve à 450°; en utilisant l'ampoule de quartz, on peut même se permettre de la plonger dans l'eau froide immédiatement au sortir du four.

L'ampoule ouverte, son contenu est recueilli et sa teneur en phénol établie. Celui-ci est déterminé par la combinaison, le tribromophénol, qu'il forme avec le brome¹⁾. Il faut remarquer que cette méthode n'est pas tout à fait exacte pour le problème qui nous occupe, car l'oxyde de phényle lui-même est légèrement bromé. Les valeurs trouvées pour le phénol sont donc erronées par excès. Dans ces conditions, à titre de contrôle et surtout pour vérifier l'absence de phénol, nous avons eu recours aux réactions colorimétriques caractéristiques de ce corps: réaction au chlorure ferrique, réaction à l'aldéhyde benzoïque, réaction avec le réactif de *Millon*²⁾. Ci-après les résultats obtenus dans les diverses séries d'essais statiques.

Séries d'essais avec catalyseur.

1ère série. Corps introduits dans l'ampoule: 0,5 gr. de phénol, 2 gr. de thorine *Poulenç*; température 450°; pression approximative 1 atm.

Durée	3 jours	6 jours	9 jours	2 mois
Proportion de phénol transformé	54,1%	45,3%	37,4%	39%

Les limites atteintes sont bien à peu près celles enregistrées dans les essais dynamiques à 450°. Mais les durées nécessaires sont forcément beaucoup plus longues vu les conditions de contact bien moins favorables.

2ème série. Démonstration de la réversibilité de la réaction: Corps introduits: 0,89 gr. d'oxyde de phényle purifié de toute trace de phénol par lavage à la soude; eau en quantité correspondante à celle de l'oxyde plus un excès égal à la quantité absorbée par la thorine telle qu'elle a été trouvée précédemment; température 450°; pression environ 1 atm.

Durée	3 jours	5 jours	8 jours	2 mois
Phénol formé . . .	23,7%	27%	43,6%	42,9%

Ces deux derniers résultats dépassent quelque peu la limite de 60—62% de phénol transformé, soit de 38—40% de phénol formé enregistrée dans les essais dynamiques

¹⁾ *Treadwell*, Analyse quantitative, t. 2, p. 655.

²⁾ *Rosenthaler*, Nachweis der organischen Verbindungen.

et dans les essais statiques de la série précédente. Mais il faut tenir compte des erreurs dues à notre méthode d'analyse du phénol, qui donne toujours des valeurs trop élevées pour le phénol. En outre, l'hydratation de la thorine exerce une certaine influence sur laquelle on ne peut agir qu'imparfaitement par l'eau introduite au début.

Mais le résultat essentiel est la démonstration du caractère réversible et limité à 60% environ, dans les conditions de nos expériences, de la transformation du phénol en oxyde de phényle et en eau en présence de thorine. Cette valeur représentant la transformation dans les essais statiques est voisine de celle observée dans les essais dynamiques.

3ème série. Essais sous pression: Corps introduits: 3 gr. de phénol, 2 gr. de thorine; température 450°; pression approximative 5 atm.

Durée 6 jours
Phénol formé . . . 53%

Comparant ce résultat à celui, enregistré pour la pression atmosphérique dans la première série: 54,1% de phénol transformé après 3 jours, on reconnaît que l'élévation de la pression n'a eu que très peu d'influence sur la vitesse de la réaction. Cette constatation prouve que la réaction en présence du catalyseur s'accomplit dans le système absorbé et non pas dans la phase gazeuse.

Corps introduits: 3,5 gr. d'oxyde de phényle; eau en excès; 2 gr. de thorine; température 450°; pression approximative 5 atm.

Durée 6 jours
Phénol formé . . . 37%

Ce résultat démontre une fois de plus la réversibilité de la réaction. La limite trouvée concorde approximativement avec celle enregistrée dans les autres essais dynamiques et statiques.

Essai relatif à l'action du catalyseur sur l'oxyde de phényle sans adjonction d'eau¹): Corps introduits: 5 gr. d'oxyde de phényle débarrassé des traces de phénol par lavage à la soude; 5 gr. de thorine; température 450°; pression approximative 7-8 atm.; durée 2 jours. Les corps introduits ne contenaient pas de phénol; réaction négative du chlorure ferrique. Après l'opération, le système a donné une réaction très nette avec le chlorure ferrique dénotant une formation notable de phénol, décelé aussi par l'odeur très marquée. A la sortie l'ampoule encore très chaude n'a pas présenté de fluorescence sensible, ce qui aurait caractérisé une certaine déshydrogénation avec production d'oxyde de phénylène.

Séries d'essais sans catalyseur.

4ème série: Corps introduit dans l'ampoule: 0,5 gr. de phénol; température 450°; pression approximative 1 atm.

Durée 20 jours
Phénol transformé 49,5%

Corps introduit: 3 gr. de phénol; température 450°; pression approximative 5 atm.

Durée 8 jours
Phénol transformé . 96%

¹) Cet essai a été effectué avec le concours de M. Mottier que nous tenons à remercier ici de son obligeance.

Le phénol a été pour ainsi dire transformé intégralement. En effet, le chiffre 96% résulte de la proportion de phénol retrouvé, 4,1%, laquelle est trop forte du fait de la cause d'erreur signalée plus haut.

Cet essai a été répété dans les mêmes conditions avec le même résultat.

Corps introduit: 3,2 gr. d'oxyde de phényle; quantité d'eau correspondante; température 450°; pression approximative 5 atm.; durée 8 jours.

Le système a été analysé par la méthode au brome qui donne une proportion de phénol formé de 1,3%. En raison de la cause d'erreur due à la méthode d'analyse, cette proportion doit être encore plus faible. En effet, les réactions colorimétriques que nous avons indiquées plus haut n'en révèlent aucune trace. Cet essai a été répété dans les mêmes conditions avec le même résultat.

En l'absence de catalyseur, la réaction est caractérisée par une forte accélération exercée par la pression. A la pression atmosphérique et après 20 jours, la proportion de phénol transformé a été de 49,5%, tandis que, à la pression de 5 atm., elle a été de près de 100% après une durée beaucoup plus courte, 8 jours. Ainsi, en l'absence de catalyseur, l'augmentation de pression a contribué à accélérer fortement la réaction, ce qui prouve qu'elle a lieu, en phase homogène gazeuse, ou que les parois des ampoules de quartz ou de pyrex, si elles agissent, se comportent comme un catalyseur peu actif. Le résultat essentiel de cette série est la démonstration qu'en l'absence de thorine, et si l'on attend suffisamment longtemps, la transformation du phénol en oxyde de phényle et en eau est à peu près complète à 450°. Cette transformation complète paraît bien correspondre à un équilibre puisque l'oxyde de phényle et l'eau mis en présence dans les mêmes conditions en l'absence de catalyseur ne donnent pas lieu à la formation de phénol. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

5ème série. Emploi d'alumine à la place de thorine: Corps introduits: 0,5 gr. de phénol, 2 gr. d'alumine; température 420° (optimum pour l'action de l'alumine); pression environ 1 atm.

Durée 8 jours
Phénol transformé . . . 72%

Une portion de ce phénol a été transformée, non en oxyde de phényle, mais en oxyde de phénylène par déshydrogénation (voir plus haut).

Corps introduits: 0,5 gr. d'oxyde de phényle, eau en quantité correspondante, 2 gr. d'alumine. Mêmes conditions opératoires que plus haut. Après 8 jours de chauffe, on a constaté une formation de phénol de 15%.

Notre but étant d'étudier plus spécialement la thorine, nous nous bornons à ces deux essais sur l'alumine; ils suffisent d'ailleurs pour établir la réversibilité et la limitation de la réaction de déshydratation du phénol en présence d'alumine.

6ème série. Déshydratation du β -naphтол. Ces essais ont pour but d'établir si les phénomènes constatés pour le phénol se produisent pour d'autres corps du même groupe.

Essai sans catalyseur. Corps introduits: 4,8 gr. de naphтол; température 450°; pression approximative 5 atm.; durée 8 jours. La proportion de naphтол est analysée

par la méthode au brome indiquée plus haut à propos du phénol. Pour plus de précision, les solutions de brome et de thiosulfate ont été étalonnées au moyen d'une solution type de β -naphтол. β -naphтол retrouvé 2%, soit proportion de naphтол transformé 98%.

Comme pour le phénol, la transformation a pour ainsi dire été complète. Cette transformation doit fournir surtout de l'oxyde de naphhtyle¹⁾.

Pour établir le caractère réversible et limité de cette déshydratation en présence de la thorine, il aurait fallu procéder à une opération à partir de l'oxyde de naphhtyle. Ne disposant pas de ce corps, nous avons opéré comme suit:

4,8 gr. de β -naphтол ont été maintenus pendant 8 jours à la température de 450°. Comme l'a montré l'essai précédent, la transformation du naphтол a dû être à peu près complète. L'ampoule renferme donc une certaine proportion d'eau, d'oxyde de naphhtyle. Elle a été ouverte et nous y avons ajouté 2 gr. de thorine. Après fermeture, elle a été portée à 450° pendant 8 jours. L'analyse a permis de constater la présence de 42% de β -naphтол.

Ainsi, en présence et en l'absence de thorine, le β -naphтол s'est comporté de la même façon que le phénol.

Détermination de la chaleur de la réaction de déshydratation.

Il est utile de connaître cette donnée qui est susceptible de renseigner sur le sens dans lequel l'équilibre véritable serait déplacé par la variation de la température.

Selon les règles de la thermochimie, la chaleur de la réaction de déshydratation

$$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + Q$$

peut être déduite des chaleurs de combustion du phénol *A* et de l'oxyde de phényle *B*, par l'équation:

$$Q = 2 A - B$$

La chaleur de combustion du phénol donnée dans les tables est 733 Cal.²⁾. Pour l'oxyde de phényle, dont la chaleur de combustion ne se trouve pas dans les tables, la détermination calorimétrique à laquelle nous avons procédé a donné 1455 Cal. D'où $Q = 11$ Cal.

Les chaleurs de combustion du phénol et de l'oxyde de phényle ne pouvant être déterminées qu'avec une précision de 2 ou 3‰, leur différence, c'est-à-dire la chaleur de réaction cherchée, *Q*, doit être affectée d'un coefficient correctif que nous estimons à quelques calories en plus ou en moins. La réaction de déshydratation est donc nettement exothermique.

Pour évaluer la chaleur qui serait dégagée par la réaction aux températures de nos expériences, par exemple à 500°, il faut tenir compte, selon la règle de *Kirchhoff*, des chaleurs spécifiques et des chaleurs latentes des corps réagissants.

En admettant pour les chaleurs spécifiques la règle d'additivité (règle de *Kopp* et *Neumann*) et en utilisant pour les chaleurs latentes les valeurs trouvées dans les tables ou calculées par les formules qui conviennent, on obtient pour *Q* à la température 500° la valeur 12 Cal. qui ne diffère que de peu de la valeur évaluée pour la température ordinaire.

¹⁾ La déshydratation, par la méthode dynamique, du β -naphтол et d'autres corps phénolés a fait l'objet d'une autre série de recherches (voir *A. Bron*, thèse Genève 1932) et une note qui paraîtra ultérieurement sur ce sujet dans les *Helvetica Chimica Acta*.

²⁾ Nous l'avons vérifiée par une mesure calorimétrique.

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET REMARQUES GÉNÉRALES.

Pour dégager le rôle du catalyseur dans une opération de catalyse, il est indiqué de comparer les résultats obtenus en présence et en l'absence de catalyseur. En vue d'approfondir le mode d'action de la thorine comme catalyseur de déshydratation, nous reprendrons ici et discuterons les résultats des essais consignés plus haut.

En présence de thorine, la déshydratation du phénol en oxyde de phényle et en eau est réversible et limitée à une certaine proportion de phénol transformé; cette limite est de 60% environ de phénol transformé à 450°.

Lorsqu'on accroît la température, le déplacement d'équilibre véritable doit s'accomplir dans le sens prévu par le principe de l'équilibre mobile, c'est-à-dire dans le sens de la réaction endothermique. La déshydratation du phénol étant une réaction exothermique, le véritable équilibre est représenté, aux basses températures, par l'état « oxyde de phényle + eau » et, aux températures suffisamment élevées, par l'état « phénol ». Aux températures intermédiaires, nous devons avoir en présence, dans leurs proportions d'équilibre, les trois corps: phénol, oxyde de phényle et eau.

Or l'accroissement de température à 500° et à 540° a bien donné lieu, dans les essais dynamiques relatés plus haut, à une diminution des proportions transformées de phénol.

Dans les essais statiques, en présence de catalyseur, la réaction de déshydratation n'a pas été sensiblement influencée par la pression. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, cela prouve que la réaction s'accomplit, non pas dans la phase gazeuse, mais surtout à la surface ou dans le catalyseur. Pour une étude quantitative, il n'est donc pas permis d'appliquer sans autre à l'équilibre réalisé dans la thorine la relation de *van t'Hoff* valable pour les systèmes homogènes gazeux:

$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

où K est la constante d'équilibre

$$K = \frac{C^2_{C_6H_5OH}}{C_{(C_6H_5)_2O} \cdot C_{H_2O}}$$

T la température, Q la chaleur de réaction, R la constante des gaz parfaits. Cependant, à titre d'indication, nous l'avons appliquée sous sa forme simplifiée, telle que la fournit l'intégration entre deux températures T_1 et T_2 , en admettant que Q ne varie pas pendant l'intervalle:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{4,57} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Les constantes K ont été évaluées d'après les proportions de phénol transformé en supposant que la concentration moléculaire de l'eau est égale à la concentration de l'oxyde de phényle formé. Or cette eau est, pour la plus grande partie, du moins au début de l'emploi de la thorine, absorbée par le catalyseur.

Le calcul est ainsi conduit, comme si le système absorbé se comportait à l'égal d'un système gazeux. De ce fait — nous l'avons déjà fait observer — on ne peut lui demander qu'une indication. On a trouvé ainsi pour Q les valeurs 15,3 Cal., pour l'intervalle 450—540°, 17 Cal. pour l'intervalle 450—500° et 14,7 Cal. pour l'intervalle 500—540°.

Sans vouloir en tirer un motif justifiant en général l'application de la formule de *van t'Hoff* aux systèmes adsorbés, nous constatons que les valeurs de ϑ sont bien de l'ordre de grandeur de celle établie par voie thermo-chimique.

En l'absence de catalyseur, il a été trouvé par les essais statiques qu'à 450° que la transformation du phénol était pour ainsi dire complète. Cette transformation complète doit correspondre à l'équilibre véritable puisque, mis en présence l'un de l'autre et en l'absence de thorine, l'oxyde de phényle et l'eau ont pu être maintenus à cette température de 450° et sous pression pendant plusieurs jours sans donner lieu à la formation de phénol¹).

En plus de ces faits expérimentaux, l'application du théorème de *Nernst* fournit aussi un argument à l'appui de cette manière de voir. Le volume du système ne changeant pas par la réaction — c'est là une circonstance favorable pour l'application du théorème de *Nernst* — on peut écrire d'après ce théorème:

$$\log K = - \frac{-Q}{4,57 T} + \Sigma C$$

où K est la constante d'équilibre, Q la chaleur de réaction (12000 cal.), T la température et ΣC la somme des constantes chimiques conventionnelles. Adoptant, pour la constante chimique de l'eau, la valeur 3,6 donnée dans les tables, pour celle du phénol la valeur 3,3 tirée de la chaleur latente observée de vaporisation, 10880 cal., et pour la constante chimique de l'oxyde le chiffre 3, valable pour une molécule d'un gaz normal, on obtient pour ΣC une valeur nulle. Une erreur de quelques dixièmes ne changerait d'ailleurs pas sensiblement la valeur de la constante K . Pour celle-ci, le calcul conduit, pour la température $t = 450^\circ$, $T = 723^\circ$, au chiffre:

$$\log K = -3,7 \quad K = 0,0002.$$

Représentant par x le coefficient de dissociation du phénol en oxyde de phényle et en eau, on a:

$$K = 4 \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

ce qui donne pour x la valeur 1 correspondant à une transformation complète. Pour réaliser, selon la formule, un équilibre comportant une proportion appréciable de phénol, il faudrait donner à T des valeurs supérieures à 1500°.

Ainsi, dans le cas de la déshydratation du phénol, en présence de la thorine, le catalyseur n'a pas, comme le ferait un catalyseur idéal, accéléré l'établissement d'un équilibre qui aurait été atteint, sans lui, après un temps beaucoup plus long; mais il y a provoqué l'établissement d'un autre état d'équilibre. On sait combien la conception du rôle d'un catalyseur a fait l'objet de controverses. La base thermodynamique du rôle du catalyseur idéal est bien connue; c'est un corps qui, sans subir d'altération, agit sur la vitesse de réaction sans influencer l'équilibre. Mais souvent les phénomènes ne sont pas si simples; car précisément la question de la modification ou

¹) Il ne peut s'agir ici d'un de ces équilibres auxquels *E. Baur* a consacré plusieurs études (voir son article d'ensemble sur ce sujet dans « *Activité et Structure des Molécules* », Réunion internationale de Chimie physique, Paris 1928, p. 173), qui ne peuvent être atteints que dans un seul sens. Tout récemment, *A. Berthoud* (Actes Soc. Helv. Sci. Nat. 1931, p. 302) a montré, pour un de ces équilibres, que la présence d'une petite quantité d'impureté était responsable de l'anomalie.

de la non-modification de l'état du catalyseur peut prêter à discussion. Dans le système que nous avons étudié, notamment, il est certain que le catalyseur a subi un changement; preuve en sont les absorptions d'eau et les variations d'activité avec la durée d'usage.

D'un point de vue plus général, il a été maintes fois observé que les corps de contact, par les actions de surface qu'ils déterminent, intervention de tensions superficielles, adsorption, peuvent entraîner des modifications dans les états d'équilibre. Comme ces phénomènes mettent en jeu de l'énergie, l'incompatibilité avec les principes de la thermodynamique est levée.

En prenant en considération ces phénomènes de surface, on a déduit, d'après *Gibbs*, la règle générale d'après laquelle l'équilibre à la surface de contact serait déplacé en faveur du corps le plus fortement adsorbé. Nous croyons devoir citer ici à ce sujet le travail de *H. Freundlich* et *F. Juliusburger*¹⁾ sur la transformation de la bromométhylamine en bromhydrate de diméthylène-imine. En présence de charbon, la transformation s'arrête à environ 63%, tandis que, en solution homogène neutre, elle se poursuit jusqu'à 90%. Inversément, la formation de la bromométhylamine *va*, en présence de charbon, jusqu'à 36%, tandis qu'elle s'arrête à 10% en solution homogène. C'est donc bien un cas de déplacement d'équilibre dû à la présence du charbon. L'équilibre a été déplacé en faveur de la bromométhylamine qui, effectivement, est plus fortement adsorbable que les autres constituants réactionnels.

Dans le système que nous avons étudié, le déplacement de l'équilibre en faveur du phénol par la thiorine, s'expliquerait par une plus forte adsorption du phénol.

Pour interpréter le rôle de la thiorine, *Sabatier*²⁾ fait intervenir la formation d'un corps intermédiaire instable, un thiorinate, soit dans le cas étudié ici, le corps $\text{Th}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, qui se décompose en oxyde de phényle en régénérant la thiorine.

La théorie du composé intermédiaire rejoindrait ici la théorie de l'adsorption³⁾ en remplaçant la force d'adsorption de la thiorine pour le phénol par une affinité chimique.

Nous pensons que l'on peut encore envisager la formation d'un catalyseur de déshydratation d'une manière un peu différente, en remarquant que ce catalyseur, par sa teneur en eau, crée un milieu hydraté. Suivant les conditions, ce milieu hydraté agira comme déshydratant ou comme hydratant. Mise en présence de phénol, la thiorine pro-

¹⁾ Z. physikal. Ch. 47, 321 (1930).

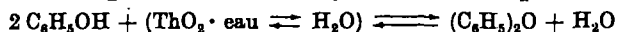
²⁾ loc. cit., p. 309.

³⁾ Sur la fusion de ces deux conceptions, voir l'ouvrage d'*Hilditch* « Les procédés catalytiques en Chimie appliquée », Dunod, 1931, p. 19. La manière de voir d'*Hilditch* a été rappelée à l'occasion d'une étude sur l'obtention des méthylamines par déshydratation catalytique (*E. Briner* et *J. Gandillon*, Helv. 14, 1288 (1931)).

voque une déshydratation. Par contre, mise en présence d'oxyde de phényle sans addition d'eau, cette même thorine, cōmme l'a montré une des expériences de la 3ème série d'essais statiques, est capable de céder une partie de l'eau qu'elle renferme pour hydrater l'oxyde de phényle en phénol¹⁾.

Du point de vue de l'équilibre chimique, le milieu hydratant agit comme si, dans le système gazeux, on avait ajouté de l'eau. Effectivement, l'addition d'eau en proportions suffisantes doit déterminer un déplacement de l'équilibre en faveur du phénol²⁾.

Pour tenir compte de ce mode d'intervention de l'eau, nous proposons de représenter, dans le cas du phénol, la réaction de déshydratation en présence du catalyseur selon l'équation ci-dessous :



Dans cette conception, c'est l'affinité relative de l'eau³⁾ pour le catalyseur ou pour les constituants réactionnels qui réglerait la réaction⁴⁾. De ce fait, la composition du système à l'équilibre serait modifiée si l'on change le catalyseur ou le phénol. En effet, les essais effectués sur le phénol en présence d'alumine ont donné des proportions différentes de phénol transformé.

Du point de vue énergétique, la différence d'énergie relative aux deux équilibres réalisés, l'un en présence de catalyseur, l'autre en son absence, doit correspondre au travail accompli par les actions superficielles ou d'adsorption ou par les affinités chimiques⁵⁾. Il est bien probable d'ailleurs que ces différentes actions superposent leurs effets, de là la complexité des phénomènes de catalyse de contact.

¹⁾ Dans son ouvrage « Aluminiumoxyd als Katalysator (Leipzig 1929), *Ipatiew* mentionne (p. 19) que l'alumine utilisée pour la déshydratation de l'alcool en éther est aussi susceptible, sans addition d'eau, d'hydrater cet éther en alcool.

²⁾ Un calcul simple montre qu'il suffit d'ajouter au système gazeux résultant de la déshydratation totale du phénol, ce qui correspond à l'équilibre véritable, un supplément de 40% de vapeur d'eau pour reproduire la composition du système équilibré réalisé en présence de thorine, soit environ 60% de phénol transformé.

³⁾ En nous servant du mot « affinité », nous ne préjugeons en rien de l'état sous lequel l'eau est adsorbée, car, sur point, les opinions des auteurs sont assez différentes. Voir sur le sujet, *Briner et Gandillon*, loc. cit., p. 1305, où l'on mentionne quelques articles relatifs à l'état de l'eau contenue dans l'alumine.

⁴⁾ Dans cette manière de voir, une réaction de déshydrogénation catalytique conduite avec le nickel comme catalyseur pourrait s'écrire :



On pourrait dire, à ce sujet, que chaque catalyseur de contact favorise l'espèce de reversibilité pour laquelle il est organisé.

⁵⁾ En raisonnant sur les systèmes gazeux en équilibre, l'énergie libre qui mesure l'affinité est donnée par l'expression : $-RT \ln K$. A la température de 450°, la transformation du phénol étant intégrale, l'affinité est donnée par la chaleur de réaction, soit 12000 cal. Si l'on suppose un changement d'équilibre correspondant aux proportions de phénol transformées en présence de thorine, soit 64%, la constante sera 0,8, l'énergie libre 7000, et la variation d'énergie en passant d'un équilibre à l'autre 5000 cal.

Comme conséquence pratique des résultats obtenus en présence ou en l'absence de thorine, on relèvera qu'en opérant sans catalyseur on réalisera une transformation plus complète du phénol: près de 100% contre 64% en présence de thorine. Mais le temps nécessaire à la réalisation de cette transformation limite est incomparablement plus faible lorsqu'on emploie le catalyseur. Pour atteindre la transformation intégrale, il faut, à la pression atmosphérique et à 450°, une durée d'un mois environ, alors que, dans les essais dynamiques, il suffit à la vapeur de phénol de séjourner 7 à 8 minutes seulement sur la thorine pour être déshydratée jusqu'à la proportion limite de 64%. L'emploi du catalyseur se justifiera d'autant plus, pratiquement, que le phénol non transformé pourra être remis en œuvre.

Les faits enregistrés pour le phénol présentent un caractère de généralité, puisqu'il a été trouvé que le β -naphтол se comportait d'une façon analogue, soit transformation intégrale en l'absence de catalyseur et transformation réversible et limitée à 60% environ en présence de thorine. Des recherches du même genre portant sur d'autres systèmes sont actuellement en cours au laboratoire de Chimie technique et théorique.

RÉSUMÉ.

La déshydratation du phénol en oxyde de phényle et en eau a été étudiée expérimentalement par de nombreux essais opérés par circulation (essais dynamiques) ou dans des ampoules scellées (essais statiques) en présence ou en l'absence de thorine.

En opérant à la température de 450° et après une durée de contact suffisante entre le phénol et le catalyseur, on a atteint un rendement maximum de 64% de phénol transformé. Aux températures supérieures, les proportions de phénol transformé diminuent.

Les essais statiques ont confirmé que la réaction, qui s'accomplit dans le catalyseur ou à sa surface, est bien réversible et limitée à 60—64% de phénol transformé à 450°.

En l'absence de catalyseur, c'est-à-dire en système homogène gazeux, des essais statiques suffisamment prolongés ont conduit à la constatation que l'équilibre véritable, à 450°, correspondait à une transformation intégrale du phénol. Ce résultat est d'accord avec les prévisions théoriques tirées du théorème de *Nernst* en se servant, pour la chaleur de la réaction de déshydratation, de la valeur 12000 cal. établie par des mesures thermochimiques.

Des effets semblables ont été observés en remplaçant la thorine par l'alumine, ou le phénol par le β -naphтол.

Le catalyseur a donc produit un déplacement de l'équilibre. Ces résultats, rapprochés d'autres, de portée semblable, sont discutés et interprétés en se fondant sur l'intervention de phénomènes d'adsorption ou d'affinité chimique provoqués par le catalyseur.

Du point de vue pratique, la présence du catalyseur a donc contribué à accélérer fortement l'établissement d'un équilibre qui, cependant, est moins favorable que celui réalisé en son absence.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève. Mars 1932.

Polyterpene und Polyterpenoide LXVIII¹⁾

Zur Kenntnis des Betulins

von L. Ruzicka, H. Brüngger und E. L. Gustus.

(25. III. 32)

Nachdem man durch die Dehydrierung einen gewissen Einblick in den Bau verschiedener Triterpene gewonnen hat²⁾, erhebt sich nun die Aufgabe, zu prüfen, ob sich die Dehydrierungsergebnisse mit den Produkten eines systematischen Abbaus in Einklang bringen lassen. Zu den am leichtesten zugänglichen Triterpenen gehört das Betulin, das weisse Pigment der Birkenrinde, zu dessen Abbau wir hier einige Beiträge mitteilen möchten.

Die richtige Bruttoformel des Betulins wurde zuerst von K. A. Vesterberg³⁾ und O. Dischendorfer⁴⁾ erkannt. Die Analysen des Dibrom-allobetulons⁵⁾ sowie die genaue Bestimmung der Verseifungszahl des Betulin-diacetats³⁾ waren ausschlaggebend für die Aufstellung der Formel $C_{30}H_{50}O_2 (\pm 2 H)$. Die Zahl von 30 C-Atomen kann als sicherstehend betrachtet werden⁶⁾, während besonders Dischendorfer wiederholt auf die Unsicherheit der Zahl der H-Atome aufmerksam machte. Zur Entscheidung hat Herr Dr. M. Furter eine Reihe von aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisierten Betulinpräparaten sorgfältig analysiert. Wir haben absichtlich verzichtet, ein durch Substitution gewonnenes Bromderivat für diesen Zweck zu gebrauchen, da man bei solchen Bromderivaten in verschiedenen Fällen

¹⁾ LXVII. Mitt. siehe Helv. 15, 482 (1932). Es seien hier noch einige Druckfehler aus dem letzten Fasciculus der Helv. korrigiert: S. 433, Zeile 18 v. o. ist die Zahl „15“ zu streichen. S. 436, Zeile 4 v. u. ist das Wort „Sapotalin“ durch „Sapogenin“ zu ersetzen. S. 476, Zeile 3 v. o. ist nach „fanden“ zuzufügen „die für die Formel $C_{30}H_{48}O_3$ spricht“. S. 489, Zeile 7 v. u. soll es statt „10“ heissen „10“.

²⁾ Helv. 15, 431 (1932)

³⁾ A. 428, 246 (1922) und B. 56, 845 (1923).

⁴⁾ B. 55, 3692 (1922).

⁵⁾ Dischendorfer und Grillmayer, M. 47, 241 (1926).

⁶⁾ Trotzdem nehmen Zelinsky und Koslow, B. 64, 2130 (1931) immer noch die falsche, von Trautenberg, Ж. 44, 133, 1202 (1912); 49, 381 (1917), vorgeschlagene Formel $C_{24}H_{40}O_2$ an.

Du point de vue pratique, la présence du catalyseur a donc contribué à accélérer fortement l'établissement d'un équilibre qui, cependant, est moins favorable que celui réalisé en son absence.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève. Mars 1932.

Polyterpene und Polyterpenoide LXVIII¹⁾

Zur Kenntnis des Betulins

von L. Ruzicka, H. Brüngger und E. L. Gustus.

(25. III. 32)

Nachdem man durch die Dehydrierung einen gewissen Einblick in den Bau verschiedener Triterpene gewonnen hat²⁾, erhebt sich nun die Aufgabe, zu prüfen, ob sich die Dehydrierungsergebnisse mit den Produkten eines systematischen Abbaus in Einklang bringen lassen. Zu den am leichtesten zugänglichen Triterpenen gehört das Betulin, das weisse Pigment der Birkenrinde, zu dessen Abbau wir hier einige Beiträge mitteilen möchten.

Die richtige Bruttoformel des Betulins wurde zuerst von K. A. Vesterberg³⁾ und O. Dischendorfer⁴⁾ erkannt. Die Analysen des Dibrom-allobetulons⁵⁾ sowie die genaue Bestimmung der Verseifungszahl des Betulin-diacetats³⁾ waren ausschlaggebend für die Aufstellung der Formel $C_{30}H_{50}O_2 (\pm 2 H)$. Die Zahl von 30 C-Atomen kann als sicherstehend betrachtet werden⁶⁾, während besonders Dischendorfer wiederholt auf die Unsicherheit der Zahl der H-Atome aufmerksam machte. Zur Entscheidung hat Herr Dr. M. Furter eine Reihe von aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisierten Betulinpräparaten sorgfältig analysiert. Wir haben absichtlich verzichtet, ein durch Substitution gewonnenes Bromderivat für diesen Zweck zu gebrauchen, da man bei solchen Bromderivaten in verschiedenen Fällen

¹⁾ LXVII. Mitt. siehe Helv. 15, 482 (1932). Es seien hier noch einige Druckfehler aus dem letzten Fasciculus der Helv. korrigiert: S. 433, Zeile 18 v. o. ist die Zahl „15“ zu streichen. S. 436, Zeile 4 v. u. ist das Wort „Sapotalin“ durch „Sapogenin“ zu ersetzen. S. 476, Zeile 3 v. o. ist nach „fanden“ zuzufügen „die für die Formel $C_{30}H_{48}O_3$ spricht“. S. 489, Zeile 7 v. u. soll es statt „10“ heissen „1,0“.

²⁾ Helv. 15, 431 (1932)

³⁾ A. 428, 246 (1922) und B. 56, 845 (1923).

⁴⁾ B. 55, 3692 (1922).

⁵⁾ Dischendorfer und Grillmayer, M. 47, 241 (1926).

⁶⁾ Trotzdem nehmen Zelinsky und Koslow, B. 64, 2130 (1931) immer noch die falsche, von Traubenberg, Ж. 44, 133, 1202 (1912); 49, 381 (1917), vorgeschlagene Formel $C_{24}H_{40}O_2$ an.

trotz theoretisch weiter als beim bromfreien Ausgangskörper auseinanderliegender Prozentzahlen keine günstigen Resultate erzielte, sei es, dass der Reinheitsgrad oder die glatte Verbrennbarkeit daran die Schuld trugen.

$C_{30}H_{48}O_2$ (440,4)	Ber. C 81,72	H 10,98%
$C_{30}H_{50}O_2$ (442,4)	„ „ 81,37	„ 11,39%
$C_{30}H_{52}O_2$ (444,4)	„ „ 81,00	„ 11,79%
	Gef. „ 81,20—81,45 (8) ¹⁾	„ 11,28—11,61 (8)
	im Mittel 81,33	im Mittel 11,47

Die Werte stimmen also gut für die Formel $C_{30}H_{50}O_2$.

Durch die Herstellung von Dihydro-betulin durch katalytische Hydrierung hat *R. Vesterberg*²⁾ die Anwesenheit von mindestens einer Kohlenstoffdoppelbindung im Betulin nachgewiesen. Im gleichen Sinne wäre die Beobachtung von *A. Winterstein* und *G. Stein*³⁾, dass Betulin-diacetat bei der Einwirkung von Benzopersäure 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, zu bewerten. Allerdings ist es zur völligen Sicherstellung in letzterem Falle noch nötig, das dabei vielleicht gebildete Monoxyd präparativ zu isolieren⁴⁾. Das Dihydro-betulin ist wahrscheinlich gesättigt, da es mit Tetrannitromethan in Chloroformlösung im Gegensatz zum Betulin selbst keine Gelbfärbung gibt⁵⁾. Zur weiteren Stütze dieser Feststellung soll noch das *Raman*-Spektrum und die Molekularrefraktion des Betulins und verschiedener Betulin-derivate untersucht werden. Vorläufig wurde nur die Molekularrefraktion eines durch Erhitzen des Dihydro-betulins mit Naphtalin- β -sulfosäure gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffs $C_{30}H_{43}$ bestimmt, die über 2 Doppelbindungen hinaus noch eine Exaltation von etwa + 1,2 aufweist. Der Versuch zur Wasserabspaltung aus Dihydro-betulin durch Erhitzen seines Diformiats auf über 300° scheiterte an der bemerkenswerten Beständigkeit dieser Verbindung, die dabei nur isomerisiert wurde.

Das Dihydro-betulin unterzogen wir der Einwirkung von Chromsäure, wobei eine Ketosäure $C_{30}H_{43}O_3$ gebildet wurde, die wir Dihydro-betulonsäure nennen wollen. Die Säure enthält nach *Zerewitinoff* nur 1 aktives H-Atom und liefert ein Mono-semicarbazon. Die Titration stimmt gut auf die angegebene Zahl von C-Atomen. Die Analysenwerte der Säure würden auch mit der Formel $C_{30}H_{50}O_3$ im Einklang stehen, die jedoch durch die beim Semicarbazon gefundenen Prozentzahlen ausgeschlossen wird.

¹⁾ Es sind dies die äussersten Grenzwerte von 8 Analysen, deren Mittel oben angegeben ist.

²⁾ B. 60, 1535 (1927).

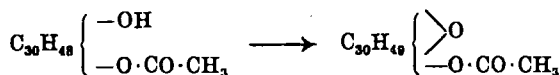
³⁾ Z. physiol. Ch. 199, 76, 79 (1931).

⁴⁾ Vgl. dazu Helv. 15, 484 (1932).

⁵⁾ *Winterstein* und *Stein* machen diese Beobachtung auch, ohne aber das benützte Lösungsmittel anzugeben.

$C_{31}H_{51}O_3N_3$ (Semicarbazon von $C_{30}H_{48}O_3$)	Ber. C 72,46	H 10,01%
$C_{31}H_{53}O_3N_3$ (Semicarbazon von $C_{30}H_{50}O_3$)	„ „ 72,17	„ 10,97%
	Gef. „ 72,38—72,66 (4) ¹⁾	„ 9,89—10,10 (4)
	im Mittel 72,47	im Mittel 10,02

Der Wasserstoffgehalt dieser Säure ist wichtig für eine vorläufige teilweise Auflösung der Bruttoformel des Betulins und seiner Derivate und Abbauprodukte. Zunächst sei noch eine andere schon bekannte Einzelheit erwähnt, die wir in unsere Formel aufnehmen möchten. *Dischendorfer* und *Pollak*²⁾ haben durch Überführung des Dibrom-allobetulons mit o-Phenylendiamin in ein Phenazin und *Dischendorfer* und *Juvan*³⁾ durch die Herstellung einer m-Nitrobenzylidenverbindung des Allo-betulons den Beweis für die Anwesenheit einer Methylengruppe in Nachbarstellung zum Carbonyl und somit auch zum sekundären Hydroxyl des Betulins erbracht, wenn man vorläufig annimmt, dass beim Übergang des Betulins ins Allobetulon (über Einzelheiten desselben vgl. unten) die sekundäre Alkoholgruppe erhalten bleibt. Die obige Bruttoformel der Dihydrobetulonsäure verlangt, dass neben einer sekundären auch eine primäre Hydroxylgruppe im Betulin anwesend sein muss, die bei der Oxydation des Dihydro-betulins mit Chromsäure in die Carboxylgruppe übergeht. Die Formeln I—III⁴⁾ sind danach ohne weiteres verständlich. Im Einklang damit steht auch die Beobachtung von *R. Vesterberg*, dass die beiden Verseifungskonstanten des Betulins 3,2 bzw. 0,58 sind (letztere wohl für die sekundäre Alkoholgruppe) und dass sich durch partielle Verseifung des Betulin-diacetats ein Monoacetat gewinnen lässt, das mit Ameisensäure ins Allobetulinacetat übergeht:



Dischendorfer und *Grillmayer* nahmen schon an, dass bei der Bildung von Allobetulin-formiat nach *Schulze* und *Pieroh*⁵⁾ durch Einwirkung von Ameisensäure auf Betulin die eine Hydroxylgruppe mit der Doppelbindung reagiert unter Entstehung einer ätherartigen Bindung. Es müsste sich dabei also um die primäre Hydroxylgruppe handeln, wonach man dem Allobetulin die Formel IV erteilen könnte.

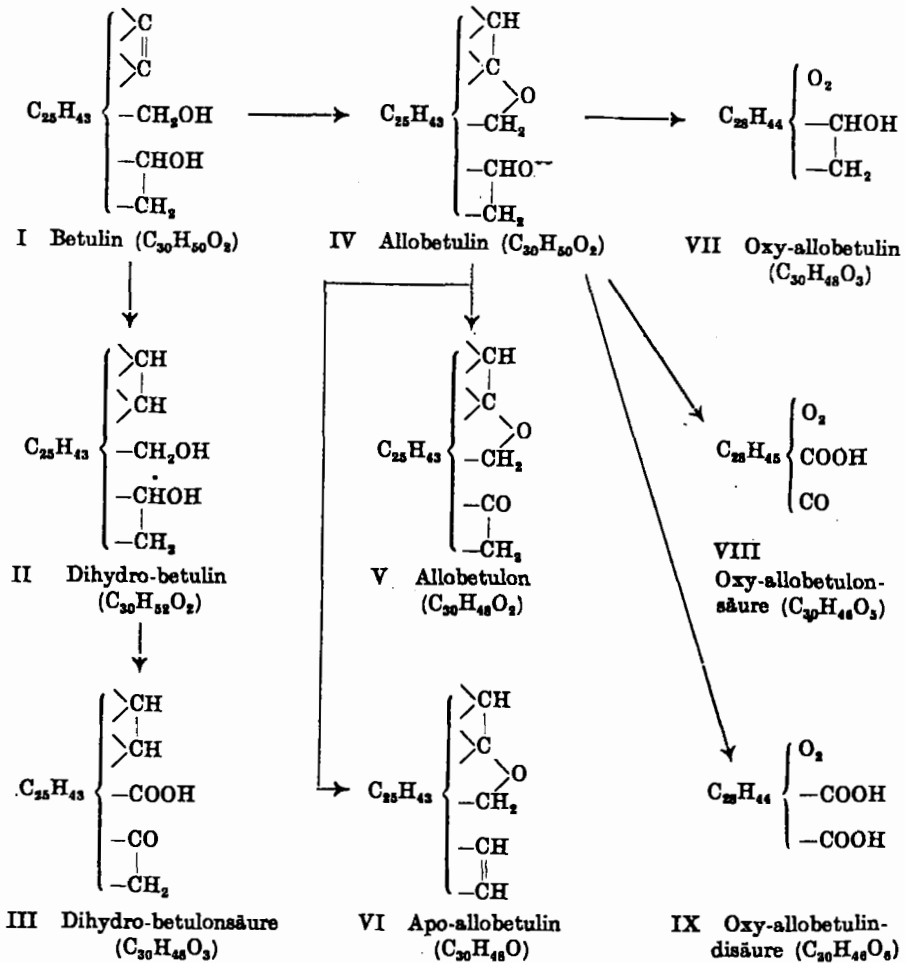
¹⁾ Es sind dies die Grenzwerte von 4 Analysen, deren Mittelwerte oben angegeben sind.

²⁾ M. 51, 43 (1929).

³⁾ M. 56, 542 (1930).

⁴⁾ Durch die Schreibweise der Doppelbindung soll nichts über die Zahl der daran gebundenen Wasserstoffatome ausgesagt werden.

⁵⁾ B. 55, 2332 (1922). Die von diesen Forschern angenommenen unrichtigen Formeln mit 32 oder 33 C-Atomen wurden später von *Dischendorfer* und Mitarbeitern in den angeführten Abhandlungen korrigiert. Wir geben bei unseren folgenden Ausführungen nur die korrigierten Formeln der von *Schulze* und *Pieroh* zuerst hergestellten Verbindungen an.



Allerdings war das Vorhandensein einer ätherartigen Bindung im Allobetulin und seinen Abkömmlingen, sowie der gesättigte Charakter dieser Verbindungen noch nicht völlig sichergestellt. Man konnte bisher zur Stütze dieser Annahmen nur auf die Tatsachen hinweisen, dass die Allobetulinreihe wesentlich beständiger ist gegen chemische Eingriffe als die entsprechenden Verbindungen der Betulinreihe und ferner, dass das Allobetulin nur Monoester liefert. Letztere Erscheinung könnte auch in der Anwesenheit einer tertiären Hydroxylgruppe ihre Erklärung finden. Wir haben daher eine Reihe von Verbindungen dem *Zerewitinoff*-Verfahren unterzogen. Während Betulin dabei 2 aktive H-Atome anzeigt, ist im Allobetulin nur eines anwesend. Dementsprechend war im Allobetulon, dem nach *Schulze* und *Pieroh* bei der gelinden Oxydation von Allo-betulin mit Chrom-

säure entstehenden Keton (Formel V), sowie im Apo-allobetulin (Formel VI¹⁾), das ebenfalls von *Schulze* und *Pieroh* durch Wasserabspaltung aus Allobetulin mit Phosphorpentachlorid hergestellt war, kein aktives Wasserstoffatom mehr nachweisbar. Die Anwesenheit eines Oxydringes in diesen Verbindungen erscheint also dadurch sichergestellt. Der gesättigte Charakter des Allobetulins folgt aus dem Ausbleiben der Gelbfärbung mit Tetranitromethan (in Chloroformlösung), während beim Apo-allobetulin diese Farbenreaktion positiv ausfällt.

Wir haben hier noch einige Beiträge zur Oxydation des Allobetulins mitzuteilen. *Schulze* und *Pieroh* erhielten bei der Einwirkung von Chromsäure auf Allobetulin-acetat einen „Oxy-allobetulin-acetat“ genannten Körper, der nach der Verseifung das Oxy-allobetulin $C_{30}H_{48}O_3$ lieferte, worin die Anwesenheit zweier ätherartiger Bindungen angenommen wird. *Dischendorfer* und *Pollak*²⁾ halten es für ungewiss, ob diesem Körper tatsächlich die genannte Zusammensetzung zukommt (die erklärlich wäre durch den Austritt zweier H-Atome bei der Oxydation) oder aber die um 2 H-Atome reichere, wobei dann nur ein Sauerstoffatom ins Allobetulin-acetat eingetreten wäre. Da aber in letzterem Falle eine neue Hydroxylgruppe entstanden sein müsste, prüften wir das Verhalten des Oxy-allobetulinacetats beim *Zerewitinoff*-Verfahren, wobei kein aktiver Wasserstoff nachweisbar war, was also zu Gunsten der angegebenen H-ärmeren Formel spricht.

Das Allobetulin oxydierten wir dann noch etwas energischer mit Chromsäure (= 6 Atomen Sauerstoff), wobei eine gegen Tetranitromethan gesättigte Säure der Zusammensetzung $C_{30}H_{46}O_5$ entstand. Es wurden davon zwei Präparate mit gleichen Analysenwerten und den Smp. 275° bzw. 285° isoliert, die miteinander gemischt keine Schmelzpunktsdepression geben. Beide sind nach der Titration einbasisch und zeigen nach der *Zerewitinoff*-Methode nur ein aktives H-Atom an. Der Methylester der ersteren gibt bei dem gleichen Verfahren keine Methanentwicklung. Mit Semicarbazid tritt wohl Reaktion ein, ohne dass jedoch bisher ein krystallisiertes Derivat gefasst werden konnte. Es kann daher vorläufig angenommen werden, dass hier eine Ketocarbonsäure vorliegt, die noch zwei Sauerstoffatome vielleicht in ätherartiger³⁾ Bindung enthält. Man ist schon beim Oxy-allobetulin nicht sicher, ob darin noch die ursprüngliche ätherartige Bindung des Allobetulins unverändert enthalten ist oder aber ob die beiden ätherartigen³⁾ Bindungen des Oxy-allobetulins von der des Ausgangskörpers verschieden sind. Die gleiche Unsicherheit, viel-

¹⁾ Die in der Formel VI angegebene Lage der Doppelbindung ist nur schematisch.

²⁾ l. c. S. 44.

³⁾ Eine davon könnte auch eine schwer verseifbare Lactonbindung oder eine Ketogruppe sein.

leicht noch in erhöhtem Masse, herrscht auch bei unserer neuen Säure. Bei dieser Säure, die wir Oxy-allobetulonsäure nennen wollen, ist es auch unbekannt, ob die darin wahrscheinlich enthaltene Ketongruppe die gleiche ist wie im Allobetulon. Die Formeln für die zwei diskutierten Körper können daher vorläufig nicht weiter aufgelöst werden, als es unter VII und VIII geschehen ist.

In diesem Zusammenhange sei noch auf die von *Dischendorfer* und *Pollak* bei der Oxydation des Allobetulins mit Salpetersäure entstehende Dicarbonsäure $C_{30}H_{46}O_8$ eingegangen, worin auch zwei Sauerstoffatome näher charakterisiert sind und vielleicht mit denen der Verbindungen VII und VIII übereinstimmen. Um eine einheitliche Nomenklatur in dieser Reihe anzubahnen, schlagen wir für diese Dicarbonsäure, der die Formel IX zukäme, anstelle der von den Entdeckern gewählten Bezeichnung Oxy-allobetulinsäure den Namen „Oxy-allobetulin-disäure“ vor.

Man wird allerdings die Allo-betulin-derivate bei der Konstitutionsaufklärung des Betulins, wegen der mit deren Entstehung vielleicht verbundenen Umlagerungen, nur mit Vorsicht verwenden dürfen. Die gleiche Bemerkung wäre auch bezüglich der Apo-allobetulin-derivate zu machen, bei denen wieder weitere Umlagerungen bei der Wasserabspaltung möglich sind. Dass der Verlauf der Wasserabspaltung beim Allobetulin sehr von den Reaktionsbedingungen und der Natur der Zwischenprodukte abhängt, zeigen folgende Beobachtungen. Das oben schon erwähnte bei 200° schmelzende Apo-allobetulin, das *Schulze* und *Pieroh* aus Allobetulin und Phosphor-pentachlorid erhielten, entsteht nach *Dischendorfer* und *Juvan* auch bei der Behandlung von Betulin mit Palladiumkohle bei $300\text{--}330^{\circ}$ oder mit Fullererde in kochendem Xylol. Wir konnten als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Betulin, wobei als Hauptprodukt das oben erwähnte Allobetulin-formiat entsteht, ein neues bei $186\text{--}187^{\circ}$ schmelzendes, von uns als β -Apo-allobetulin bezeichnetes, Isomeres isolieren. Dass hier nicht etwa nur verunreinigtes α -Apo-allobetulin¹⁾ vorliegt folgt daraus, dass beide gemischt einen Schmelzpunkt von etwa 160° zeigen. Ein weiteres Isomeres erhielten wir beim Erhitzen des Allobetulin-formiats auf 330° , wobei unter Abspaltung von Wasser und Kohlenoxyd, das bei $242\text{--}243^{\circ}$ schmelzende γ -Apo-allobetulin gebildet wurde. Die beiden neuen Apo-allobetuline geben nach *Zerewitinoff* keine Methanentwicklung und mit Tetranitromethan in Chloroformlösung deutliche Gelbfärbung. Es handelt sich also in allen Fällen um ungesättigte Verbindungen, die wohl ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom aufweisen.

Es sei noch erwähnt, dass das γ -Apo-allobetulin vielleicht einem von *Dischendorfer* und *Grillmayer* beobachteten Produkt

¹⁾ So möchten wir das schon bekannte Isomere bezeichnen.

nahesteht. Beim Erhitzen des Allobetulins mit Benzoylchlorid wurde von diesen Forschern unter Sprengung der ätherartigen Bildung ein Dibenzoat gewonnen. Das aus letzterem durch Verseifung gewonnene Hetero-betulin, über dessen Unterschiede vom Betulin man nicht genauer orientiert ist, gab beim Erhitzen mit Ameisensäure ein neues Allobetulin-formiat, woraus beim Verseifen ein noch nicht näher untersuchtes bei 245—255° schmelzendes Produkt gebildet wurde.

Bemerkenswert sind gewisse Analogien im Bau des Betulins und Hederagenins. Beide besitzen eine primäre und eine sekundäre Hydroxylgruppe¹⁾ und liefern bei der Dehydrierung mit Selen²⁾ neben Sapotalin (1,2,7-Trimethyl-naphtalin) ein Naphtol C₁₃H₁₄O, dessen Konstitutionsaufklärung über die Lage der sekundären Hydroxylgruppe Aufschluss geben wird.

Experimenteller Teil.

Über die Bereitung grösserer Mengen Betulin.

50 kg des äussersten, weissen, leicht ablösbaren Teiles der Birkenrinde, die im Frühjahr gesammelt war, wurden in etwa 1 cm breite und 10—15 cm lange Streifchen geschnitten und lufttrocken wiederholt mit Chloroform ausgekocht. Die filtrierte Chloroformlösung wurde stark eingeeengt und stehen gelassen. Es bildet sich an der Oberfläche eine dicke zusammenhängende Lage von Krystallen, die durchstossen wurde, damit man die Chloroformlösung abgiessen konnte. Die Krystalle wurden dann auf einer Nutsche scharf abgesaugt und die Mutterlauge mit dem abgossenen Teil der Chloroformlösung vereinigt und weiter eingeeengt. Nachdem wieder Krystallisation eingetreten war, wurden die beschriebenen Operationen so oft wiederholt als noch Krystalle erhalten werden konnten.

Die so gewonnene Krystallmasse wurde an einem warmen Ort getrocknet, fein gepulvert und dann mit einer 5-proz. Sodalösung gekocht, wobei gefärbte Bestandteile in Lösung gingen. Der Krystallbrei wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und an der Luft getrocknet, wonach das Gewicht 9 kg betrug. Zur Entfernung amorpher Anteile, die sonst die Krystallisation der Hauptmenge etwas verzögern, wurde zunächst mit Alkohol digeriert, filtriert und gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die alkoholische Lösung des Rohbetulins mit Tierkohle gekocht und das erhaltene Produkt zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es wird so der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von 251° (unkorr.³⁾) erreicht, der sich bei weiterem Umlösen aus Alkohol, Benzol oder Xylol nicht mehr

¹⁾ Vgl. bezüglich des Hederagenins W. A. Jacobs und E. L. Gustus, J. Biol. Chem. 59, 641 (1926).

²⁾ Helv. 15, 434 (1932).

³⁾ Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit, auch die nicht mit einer besonderen Bemerkung versehenen, sind nicht korrigiert.

ändert. Es wurden zur Kontrolle dennoch Präparate, die aus den genannten drei Lösungsmitteln mehrmals umkrystallisiert waren, zur Analyse gebracht. Die Präparate wurden vorher fein gepulvert und 10 Stunden auf 150° (12 mm) erhitzt, wonach Gewichtskonstanz eingetreten war.

Aus Alkohol umkrystallisiertes Betulin.

3,201 mg Subst. gaben 9,56 mg CO₂ und 3,28 mg H₂O

3,066 mg Subst. gaben 9,14 mg CO₂ und 3,14 mg H₂O

3,358 mg Subst. gaben 10,01 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,37 H 11,39% Akt. H 2,0

Gef. „ 81,45; 81,31; 81,30 „ 11,46; 11,46; 11,33%

Aus Benzol umkrystallisiertes Betulin.

3,589 mg Subst. gaben 10,685 mg CO₂ und 3,695 mg H₂O

3,123 mg Subst. gaben 9,30 mg CO₂ und 3,24 mg H₂O

Gef. C 81,20; 81,22 H 11,52; 11,61%

Aus Xylol umkrystallisiertes Betulin.

3,513 mg Subst. gaben 10,47 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O

3,382 mg Subst. gaben 10,10 mg CO₂ und 3,505 mg H₂O

3,363 mg Subst. gaben 10,04 mg CO₂ und 3,45 mg H₂O

11,025 mg Subst. gaben bei der Mikro-Zerevitinoff-Bestimmung 1,14 cm³

CH₄ (0°, 760 mm).

Gef. C 81,31; 81,45; 81,41 H 11,28; 11,59; 11,49% Akt. H 1,97

Kontrolle der Zusammensetzung und Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome bei einigen bekannten Betulinderivaten.

Allobetulin. Die Herstellung geschah nach der Vorschrift von Schulze und Piroh¹⁾ durch Erhitzen des Betulins mit Ameisensäure (vgl. darüber weiter unten einen folgenden Abschnitt), wobei Allobetulin-formiat gebildet wird, das verseift und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schön ausgebildeten dreieckigen Tafeln erhalten wurde, die bei 260—261° (unkorr.) schmelzen. Zur Analyse wurde 7 Stunden bei 140° im Vakuum getrocknet.

3,481 mg Subst. gaben 10,39 mg CO₂ und 3,605 mg H₂O

3,392 mg Subst. gaben 10,13 mg CO₂ und 3,44 mg H₂O

15,630 mg Subst. gaben 0,89 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,37 H 11,39% akt. H 1,0

Gef. „ 81,40; 81,45 „ 11,59; 11,35% „ „ 1,1

α-Apo-allobetulin. Gearbeitet wurde nach den Angaben von Dischendorfer und Juvan²⁾ durch Erhitzen des Betulins mit Fullererde in Xylol. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol werden glänzende bei 200—201° (unkorr.) schmelzende Nadeln gewonnen, die zur Analyse 8 Stunden bei 140° im Vakuum getrocknet wurden. Da die erste Analyse etwas zu tiefen C-Wert (Gef. C 84,55 und H 11,29%) ergab, wurden die Nadeln gepulvert und nochmals in der angegebenen Weise getrocknet.

3,387 mg Subst. gaben 10,525 mg CO₂ und 3,41 mg H₂O

16,451 mg Subst. gaben 0,04 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

C₃₀H₄₈O Ber. C 84,83 H 11,40% akt. H 0

Gef. „ 84,75 „ 11,27% „ „ 0,05

Allobetulin. Wir folgten den Angaben von Schulze und Piroh, wonach Allobetulin mit Chromsäure in Eisessig oxydiert wird. Zweimaliges Umkrystallisieren aus

¹⁾ B. 55, 2332 (1922), siehe auch Dischendorfer, M. 44, 139 (1923).

²⁾ M. 56, 542 (1930).

Alkohol liefert weisse Nadelchen vom Smp. 235—236°¹⁾ (unkorr.). Zur Analyse wurde 8 Stunden auf 150° (12 mm) erhitzt.

3,251 mg Subst. gaben 9,72 mg CO₂ und 3,175 mg H₂O
 3,437 mg Subst. gaben 10,29 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O
 21,734 mg Subst. gaben 0,28 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)
 C₃₀H₄₈O₂ Ber. C 81,75 H 10,98% akt. H O
 Gef. „ 81,54; 81,65 „ 10,93; 11,07% „ „ 0,28

Oxy-allobetulin-acetat. Allobetulin-acetat oxydierten wir nach *Schulze* und *Pieroh* (l. c.) mit Chromsäure in Eisessig. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig oder Benzol erhielt man ein bei 344° schmelzendes Produkt, das bei nochmaligem Umlösen in bei etwa 350° (unkorr.) unter Dunkelfärbung schmelzende²⁾ Nadelchen überging. Weiteres Umkrystallisieren aus Benzol oder Eisessig änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Zur Analyse wurde 6 Stunden im Vakuum auf 155° erhitzt.

3,664 mg Subst. gaben 10,36 mg CO₂ und 3,225 mg H₂O
 15,590 mg Subst. gaben 0,09 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)
 C₃₂H₅₀O₄ Ber. C 77,05 H 10,11% akt. H O
 Gef. „ 77,11 „ 9,94% „ „ 0,13

Über die Einwirkung von Ameisensäure auf Betulin.

160 g Betulin wurden mit 1300 g 100-proz. Ameisensäure 1 Stunde im Ölbade zum Sieden erhitzt. Der aus der erkalteten Lösung nach einiger Zeit abgeschiedene Krystallbrei wurde abgenutscht und dann einmal mit 1700 cm³ Alkohol während 40 Minuten und ein zweites Mal mit 500 cm³ 5 Minuten lang gekocht, wonach 121 g Allobetulin-formiat ungelöst zurückblieben.

Beim Abkühlen des ersten alkoholischen Auszuges auf —15° wurde noch ein Anteil weniger reinen Allobetulin-formiats erhalten. Die vereinigten alkoholischen Lösungen wurden dann auf etwa 400 cm³ eingengt, wobei sich Öltröpfchen abzuschneiden beginnen, und dann durch Zusatz von 1 l Wasser gefällt. Beim Aufnehmen der ausgefallenen halbfesten Masse in Äther und Stehenlassen scheidet sich zunächst etwas unreines Allobetulin-formiat ab. Die filtrierte Ätherlösung verdampfte man zur Trockne und zog den Rückstand mit 300 cm³ kochendem Petroläther vom Sdp. 40—70° aus. Nach dem Abfiltrieren der geringen unlöslichen Anteile und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst und bei —15° einige Zeit stehen gelassen. Die dabei ausgefallenen Krystalle, die unscharf bei 160—170° schmolzen, gaben bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton oder Benzol bzw. einem Gemisch dieser beiden Lösungsmittel etwas verunreinigtes Allobetulin-formiat. Beim teilweisen Verdunstenlassen der alkoholischen Mutterlauge bei Zimmertemperatur erhielt man 2,6 g Krystalle

¹⁾ *Schulze* und *Pieroh* geben 230—231° an, *Dischendorfer* und *Pollak* M. 51, 54 (1929) dagegen 239—241°.

²⁾ Nach *Schulze* und *Pieroh* sollte die Substanz bei 360° noch nicht schmelzen, während sie sich nach *Dischendorfer* und *Pollak*, l. c. S. 49, bei etwa 335° dunkel färbt ohne zu schmelzen.

die bei etwa 160° unscharf schmolzen. Der Schmelzpunkt stieg nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton auf 186—187° (unkorr.) und änderte sich dann nicht mehr. Mit dem bei 201° schmelzenden α -Apo-allobetulin gemischt wird ein Smp. von etwa 160° beobachtet.

3,439 mg Subst. gaben 10,70 mg CO₂ und 3,505 mg H₂O

18,920 mg Subst. gaben 0,05 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

C₃₀H₄₈O Ber. C 84,83 H 11,40%

Gef. „ 85,01 „ 11,41%

Die Substanz bezeichnen wir als β -Apo-allobetulin.

Beim weiteren Eindampfen der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge wurden nur noch ölige Substanzen erhalten.

Thermische Zersetzung des Allobetulin-formiats.

3,98 g Allobetulin-formiat wurden in einem Wasserstoffstrom 2 Stunden auf 320—335° erhitzt und die entstandenen flüchtigen Produkte in einem Calciumchloridröhrchen und einem Kaliapparat aufgefangen. Bald nach dem Schmelzen der Substanz wird eine kräftige Gasentwicklung beobachtet, die nach 2 Stunden vollkommen beendet war. Die Schmelze blieb klar und hell, während etwas feste Substanz in den kälteren Teil der Apparatur sublimierte. In den Absorptionsapparaten entsprach die Gewichtszunahme 1,2 Mol H₂O und 0,11 Mol CO₂. Sowohl die erstarrte Schmelze wie auch der sublimierte Anteil schmolzen roh bei etwa 225—227°.

Bei einem zweiten Versuch gaben 5,11 g Substanz, 6 Stunden auf 330—340° erhitzt, 1,06 Mol H₂O (0,207 g) und 0,32 Mol CO₂ (0,151 g). Der feste Rückstand betrug 4,650 g. Der somit nicht erfasste Gewichtsverlust beträgt 0,102 g und ist wohl als abgespaltenes Kohlenoxyd zu betrachten. Bei dreimaligem Umkrystallisieren der Substanz aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol wird ein Schmelzpunkt von 247—248° erzielt. Da beim Schmelzen immer noch ganz schwache Gasentwicklung beobachtet wird, die auf Anwesenheit geringer Mengen unzersetzten Allobetulin-formiats zurückgeführt wird, wurde die Krystallisation unter Vernachlässigung der schwerst löslichen Fraktionen wiederholt, wobei man das bei 242,5 bis 243° schmelzende γ -Apo-allobetulin erhielt, das ohne Gasentwicklung schmilzt und bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr änderte.

3,492 mg Subst. gaben 10,89 mg CO₂ und 3,57 mg H₂O

13,534 mg Subst. gaben nur geringe Spuren CH₄ bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung.

C₃₀H₄₈O Ber. C 84,83 H 11,40%

Gef. „ 85,05 „ 11,44%

Zur Herstellung von Dihydro-betulin.

Ein Versuch zur katalytischen Hydrierung des Betulins in Dioxanlösung scheiterte, wohl infolge der Abscheidung des schwer

löslichen Dihydro-betulins, das den Katalysator unwirksam macht. Es wurde daher nach der Vorschrift von *R. Vesterberg*¹⁾ Betulin-diacetat in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid zum Dihydrobetulin-diacetat (Smp. 251—252° aus Aceton) hydriert. Es muss dabei in warmer Lösung gearbeitet werden, da das hydrierte Produkt schwerer löslich ist. Um grössere Mengen Dihydrobetulin-diacetat zu verseifen, wurde eine Pyridinlösung desselben mit einer Lösung der dreifachen berechneten Menge Kaliumhydroxyd in Amylalkohol 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann zur Entfernung des Pyridins mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gründlich gewaschen, wonach man die amyalkoholische Lösung zur Trockne verdampfte. Die Krystallmasse wurde aus Xylol umkrystallisiert und zur Analyse 5 Stunden im Vakuum bei 150° getrocknet. Die bei 271° schmelzende (unkorr.²⁾) Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als Betulin.

3,042 mg Subst. gaben 9,06 mg CO₂ und 3,25 mg H₂O
 3,290 mg Subst. gaben 9,77 mg CO₂ und 3,50 mg H₂O
 3,045 mg Subst. gaben 9,07 mg CO₂ und 3,26 mg H₂O
 C₃₀H₅₂O₂ Ber. C 81,00 H 11,80%
 Gef. „ 81,23; 80,99; 81,24; „ 11,95, 11,90; 11,98%

Man kann Dihydrobetulin einige Zeit auf seinen Schmelzpunkt erhitzen, ohne dass dabei eine nennenswerte Zersetzung eintritt. Die Substanz zeigt nach dem Erstarren den gleichen Schmelzpunkt.

Wasserabspaltung aus Dihydrobetulin mit Naphtalin-β-sulfosäure.

6,300 g Dihydrobetulin und 0,125 g Naphtalin-β-sulfosäure wurden in einem trockenen Kohlendioxidstrom 20 Minuten auf 220—230° erhitzt, wonach die Wasserabspaltung beendet war. Die Zunahme eines vorgeschalteten Calciumchloridröhrchens betrug 0,554 g (Ber. für 2 Mol H₂O = 0,511 g). Bei der Destillation des Rückstandes im Hochvakuum geht die Hauptmenge zwischen 205—210° (0,5 mm) über. Eine Analyse ergab 87,5% C und 11,5% H. Da nach einmaliger Destillation über Natrium der Sauerstoffgehalt der Substanz noch nicht ganz verschwunden war, wurde nochmals 2 Stunden über Kalium auf 210° erhitzt. Der Siedepunkt des schwach gefärbten zähflüssigen Öls lag bei 220—225° (1,5 mm).

3,608 mg Subst. gaben 11,635 mg CO₂ und 3,84 mg H₂O
 C₃₀H₄₈ Ber. C 88,15 H 11,85%
 Gef. „ 87,95 „ 11,91%

$d_4^{85,4} = 0,9364$, $n_D^{81,2} = 1,5095$, $n_D^{97,5} = 1,5042$, daraus Ber. Temperaturkoeffizient
 für $n_D = 0,000326$ pro 1° und $n_D^{85,4} = 1,5081$, $M_D^{85,4}$ Ber. für C₃₀H₄₈ $\sqrt{2} = 128,80$,
 Gef. = 130,04, $EM_D = + 1,24$.

¹⁾ B. 60, 1535 (1927).

²⁾ *R. Vesterberg* gibt den Smp. 277°, der wohl korrigiert ist.

Bemerkenswert ist die relativ geringe Dichte dieses Kohlenwasserstoffs im Vergleich zu den wohl ebenfalls zweifach ungesättigten Amyrilenen. Mit Hilfe des bei den Dihydro-amyrilenen zwischen 90—127° ermittelten Temperaturkoeffizienten der Dichte von etwa 0,00055 berechnet sich aus der beobachteten d_4^{197} des Dextro- α -amyrilens von 0,953 ein $d_4^{85} = 0,982$. Entsprechend wird aus $d_4^{173} = 0,927$ des β -Amyrilens eine $d_4^{85} = 0,975$ berechnet¹⁾.

Oxydation des Dihydro-betulins mit Chromsäure zur Dihydro-betulonsäure.

1 g Dihydro-betulin wurde in der nötigen Menge kochenden Eisessigs gelöst. Durch rasche Abkühlung mit fließendem Wasser unter kräftigem Schütteln wird das Dihydro-betulin in sehr feiner Verteilung abgeschieden. Nach Zusatz von 5 cm³ *Kilian*-Lösung²⁾ wurde bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei das abgeschiedene Dihydro-betulin allmählich in Lösung geht. Nach 15 Stunden wurde mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung gefällt und filtriert. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umkristallisiert, wobei man 0,5 g eines Aggregats von gut ausgebildeten Nadelchen erhielt. Dieselben sind in Chloroform und Aceton leicht löslich und schmelzen bei 252—253° (unkorr.) nach vorhergehender schwacher Sinterung. Eine Mischung mit dem Dihydro-betulin schmilzt etwa 25° tiefer.

3,337 mg Subst. gaben 9,63 mg CO₂ und 3,20 mg H₂O
 3,379 mg Subst. gaben 9,77 mg CO₂ und 3,27 mg H₂O
 2,965 mg Subst. gaben 8,555 mg CO₂ und 2,90 mg H₂O
 3,130 mg Subst. gaben 9,06 mg CO₂ und 3,01 mg H₂O
 5,611 mg Subst. verbrauchten 6,14 cm³ 0,02-n. Natronlauge³⁾
 5,326 mg Subst. gaben bei der Mikro-Zerewitoff-Bestimmung 0,355 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Ber. C	78,86	H	10,60%
C ₃₀ H ₅₀ O ₃	„ „	78,52	„	10,99%
	Gef. „	78,72; 78,86; 78,69; 78,94	„	10,73; 10,83; 10,94; 10,76%
C ₃₀ H ₄₈ O ₃	Ber. akt. H	1	Mol.-Gew.	456,4
C ₃₀ H ₅₀ O ₃	„	„	„	458,4
	Gef. „	„	„	1,35
				456

Semicarbazon. 0,15 g der Dihydro-betulonsäure wurden mit einer aus 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1 g Kaliumacetat bereiteten und vom Kaliumchlorid abfiltrierten methyalkoholischen Lösung (15 cm³) durch schwaches Erwärmen gelöst und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach 1 Stunde war eine beträchtliche Menge des Semicarbazons in Form von Blättchen abgeschieden. Nach 4-tägigem Stehen wurde filtriert, und da das Pro-

¹⁾ Vgl. die hier mitgeteilten Werte der Amyrinderivate in *Helv.* 15, 489—90 (1932).

²⁾ 60 g Natriumbichromat in 80 g konz. Schwefelsäure und 270 g Wasser.

³⁾ Wegen der Ausführungsart dieser und der folgenden Titrationsen vgl. die Angaben in *Helv.* 15, 472 (1932).

dukt in Alkohol nur sehr schwer löslich war, krystallisierte man es aus Dioxan um. Die abgeschiedenen rhombischen Krystalle wurden mit Methylalkohol gewaschen. Der Smp. liegt bei 284—285° (nicht kor.). Zur Analyse wurde mehrere Stunden bei 140° (12 mm) getrocknet.

1,993 mg Subst. gaben 5,31 mg CO₂ und 1,80 mg H₂O
 3,317 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N₂ (22°, 728 mm)
 C₃₁H₅₃O₃N₃ Ber. C 72,17 H 10,37 N 8,15%
 C₃₁H₅₁O₃N₃ Ber. „ 72,46 „ 10,01 „ 8,18%
 (513,4) Gef. „ 72,66 „ 10,10 „ 8,12%

Eine andere Probe des Semicarbazons wurde zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert, wonach sie bei 285° schmolz.

2,988 mg Subst. gaben 7,93 mg CO₂ und 2,64 mg H₂O
 3,057 mg Subst. gaben 8,12 mg CO₂ und 2,76 mg H₂O
 3,608 mg Subst. gaben 9,58 mg CO₂ und 3,22 mg H₂O
 4,254 mg Subst. gaben 0,317 cm³ N₂ (20°, 733 mm)
 Gef. C 72,38; 72,44; 72,42 H 9,89; 10,10; 9,98 N 8,33%

Über das Diformiat des Dihydro-betulins¹⁾.

Da das Dihydro-betulin auch in kochender Ameisensäure nur wenig löslich ist, so wurde zur Gewinnung eines reinen Diformiats 10 g Dihydro-betulin mit 75 cm³ Xylol und 50 cm³ 100-proz. Ameisensäure 10 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei sofort klare Lösung eintrat. Nach dem Verdampfen der flüchtigen Anteile im Vakuum wird der Rückstand aus Benzol oder durch Versetzen der konzentrierten benzolischen Lösung mit Essigester umkrystallisiert, wobei man die Substanz in Form glänzender Blättchen vom Smp. 269—270° erhält.

3,575 mg Subst. gaben 10,09 mg CO₂ und 3,37 mg H₂O
 C₃₂H₅₂O₄ Ber. C 76,74 H 10,47%
 Gef. „ 76,97 „ 10,54%

Eine Probe des Diformiats wurde 4 Stunden im Wasserstoffstrom auf 300—315° erhitzt, wobei man die in den kälteren Teil der Apparatur sublimierende Substanz wiederholt zurückschmelzen musste. Man beobachtet dabei wohl eine geringe Zersetzung, aber nach dem Aufnehmen der erstarrten Schmelze in Benzol und Versetzen der konzentrierten Benzollösung mit Essigester erhielt man durch mehrmaliges Wiederholen des Umlörens bei 254—255° schmelzende Krystalle, die der Analyse nach aus einem isomeren Dihydrobetulin-diformiat bestanden. Die Substanz wurde durch 4-stündiges Erhitzen auf 150° (12 mm) getrocknet.

3,720 mg Subst. gaben 10,455 mg CO₂ und 3,53 mg H₂O
 C₃₂H₅₂O₄ Ber. C 76,74 H 10,47%
 Gef. „ 76,69 „ 10,62%

¹⁾ Von R. Vesterberg, B. 60, 1535 (1927) in einer vorläufigen Mitteilung erwähnt ohne Angaben von Einzelheiten.

Oxydation von Allobetulin mit Chromsäure.

30 g Allobetulin wurden in 900 cm³ Eisessig gelöst und bei 60° im Laufe von 15 Minuten mit einer Lösung von 30 g Chromtrioxyd (entsprechend etwas über 6 1/3 Atom. Sauerstoff) in 20 cm³ Wasser und 30 cm³ Eisessig versetzt. Das Gemisch wurde noch 1 Stunde bei 60° gehalten. Nach dem Erkalten fällte man die Oxydationsprodukte mit Wasser aus. Dieselben wurden filtriert und gut ausgewaschen. Die erhaltenen 27 g fester Substanz krystallisierte man aus 3,3 l Alkohol um, wobei sich 4 g bei 271,5—272,5° schmelzender Krystalle abschieden. Die fraktionierte Krystallisation der Mutterlauge gaben bisher als einzigen einheitlichen Körper in einer Menge von etwa 4 g das in langen Nadeln krystallisierende Allobetulon vom Smp. 239—241°, den man in der Regel nur nach oftmaligem Umlösen erreicht. Mit dem oben beschriebenen Allobetulon gemischt wird keine Schmelzpunktsdepression beobachtet. Zur weiteren Charakterisierung wurde daraus noch das Oxim bereitet, das man beim Umkrystallisieren aus Eisessig in feinen Platten vom Smp. 285—289°¹⁾ gewann.

Die oben erhaltenen 4 g Substanz vom Smp. 271,5—272,5° krystallisierte man aus einem Gemische von 500 cm³ Benzol und 200 cm³ Alkohol um, wonach der Schmelzpunkt unverändert blieb. Über die Verarbeitung der Alkohol-Benzol-Mutterlauge wird unten weiter berichtet. Die abgeschiedenen Krystalle, die durch die fortgeschrittene Reinigung in Alkohol und auch in Benzol immer schwerer löslich werden, wurden nun aus 750 cm³ Eisessig umkrystallisiert, wobei der Smp. auf 275—276° stieg. Noch zweimaliges Umlösen aus dem gleichen Lösungsmittel änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Die Krystalle bestehen aus derben Nadeln und Stäbchen, die im Fluoreszenzmikroskop einheitlich schwach violettblau erscheinen. In wässriger Lauge ist die Substanz kaum löslich, wohl dagegen bei Zusatz von Alkohol. Nachheriges Verdünnen einer alkoholisch-alkalischen Lösung mit Wasser führt erst nach längerem Stehen zu schwachen Abscheidungen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt wieder der unveränderte Körper aus. Zur Analyse wurde 5 Stunden bei 140° (12 mm) getrocknet.

3,502 mg Subst. gaben 9,53 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O

8,984 mg Subst. gaben 0,447 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

37,78 mg Subst. verbrauchten 3,861 cm³ 0,02-n. Kalilauge²⁾

C₂₀H₄₀O₃ Ber. C 74,02 H 9,53 OH 3,5% Mol.-Gew. 486,4

Gef. „ 74,22 „ 9,59 „ 3,8% „ „ 489,2

Beim Eindampfen der oben erwähnten Benzol-Alkohol-Mutterlauge auf etwa 100 cm³ erhält man Krystalle vom Smp. 268°, die aus Eisessig umkrystallisiert bei 278° schmolzen. Die Eisessigmutter-

¹⁾ Übereinstimmend mit *Schulze* und *Pieroh*.

²⁾ Die Substanz löste sich in 20 cm³ Alkohol erst nach längerem Kochen. Eine gleichzeitig ausgeführte Titration von Dextro-pimarsäure ergab ein Mol.-Gew. von 303,9 (Ber. 302,3).

lauge lieferte beim Einengen eine bei 280—281° schmelzende Abscheidung, deren Schmelzpunkt nach drei weiteren Krystallisationen aus Eisessig bei etwa 285° stehen blieb. Mit den bei 275—276° schmelzenden oben analysierten Krystallen gemischt liegt der Schmelzpunkt bei etwa 280°.

3,150 mg Subst. gaben 3,54 mg CO₂ und 2,66 mg H₂O
 11,977 mg Subst. gaben 0,64 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)
 28,47 mg Subst. verbrauchten 2,928 cm³ 0,02-n. Kalilauge¹⁾
 C₃₀H₄₆O₅ Ber. C 74,02 H 9,53 OH 3,5% Mol.-Gew. 486,4
 Gef. „ 73,94 „ 9,45 „ 4,1% „ „ 486,3

Methylester der Säure vom Smp 275°. a) Mit Diazomethan. Die umkrystallisierte und fein gepulverte Säure reagiert in ätherischer Suspension mit Diazomethan nur sehr langsam. Auch bei 14-tägiger Reaktionsdauer war die Umsetzung nur sehr unvollständig. Die Veresterung mit Diazomethan verläuft dagegen sehr rasch, wenn man die Säure zuerst aus alkoholisch-alkalischer Lösung mit Salzsäure umfällt und dann im Vakuum bei 140° trocknet. Zur Entfernung nicht veresterter Anteile wurde das Reaktionsprodukt in Benzollösung mit alkoholisch wässriger Lauge (1:1) durchgeschüttelt. Der Schmelzpunkt des aus Benzol umkrystallisierten Methylesters lag bei 251°. Nochmaliges Umlösen erhöhte den Schmelzpunkt auf 255—256°, wo er konstant blieb. Zur Analyse wurde 5 Stunden bei 125° (12 mm) getrocknet.

3,529 mg Subst. gaben 9,62 mg CO₂ und 3,12 mg H₂O
 C₃₁H₄₆O₅ Ber. C 74,34 H 9,67%
 Gef. „ 74,35 „ 9,90%

b) Mit Methyljodid. 1 g Säure wurde mit einer Lösung von 0,26 g Natrium (= 5 Atom) in 40 cm³ Methylalkohol gekocht, bis klare Lösung eingetreten war, und dann nach Zusatz von 5 g Methyljodid 24 Stunden am Wasserbade erwärmt. Die durch Einengen der Lösung und Fällen mit Wasser erhaltene Substanz wurde zunächst in benzolischer Lösung mit wässrig-alkoholischer Lauge durchgeschüttelt. Umkrystallisieren aus Benzol ergab wieder eine Substanz vom Smp. 255—256°. Zur Analyse wurde wie oben getrocknet.

3,587 mg Subst. gaben 9,77 mg CO₂ und 3,12 mg H₂O
 5,725 mg Subst. gaben bei der Mikro-Zeisel-Bestimmung 2,737 mg AgJ
 C₃₁H₄₆O₅ Ber. C 74,34 H 9,67 OCH₃ 6,20%
 Gef. „ 74,28 „ 9,73 „ 6,31%

Bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung entwickelte die Substanz kein Methan.

Die Ausführung der Mikroanalysen, Titrations und der Mol.-Refs. verdanken wir Dr. M. Furter. Einige Mikroanalysen führte A. Brack aus.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.

¹⁾ Auch hier löste sich die Substanz in 20 cm³ Alkohol erst nach längerem Kochen. Eine gleichzeitig ausgeführte Titration von Dextro-pimarsäure ergab ein Mol.-Gew. von 302,2.

Raman-Spektrum und Konstitution hochmolekularer Stoffe

62. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen¹⁾

von R. Signer und J. Weiler.

(26. III. 32.)

Die zahlreichen Untersuchungen des Streulichtes organischer Stoffe, die sich an die Entdeckung *Raman's*²⁾ anschlossen, haben mit der Erkenntnis, dass enge Beziehungen zwischen *Raman*-Spektrum und Konstitution bestehen, einen gewissen Abschluss erreicht³⁾. Die weitere Entwicklung ist bereits angedeutet und liegt darin, auf Grund der Einzelheiten des Streuspektrums einer Substanz wie genaue Frequenzen, Intensität und Polarisationszustand der Linien, eine über die Aussagen der organischen Strukturlehre hinausgehende Beschreibung der Eigenschaften der Molekel zu liefern. Im folgenden wird über das Streulicht einer besonderen Klasse organischer Stoffe, der hochmolekularen Verbindungen⁴⁾, berichtet und dieses im Zusammenhang mit der chemisch ermittelten Konstitution diskutiert. Als Vertreter der hochmolekularen Verbindungen wurde das von *Staudinger*⁵⁾ genau untersuchte polymere Styrol herangezogen. Dieses gewinnt dadurch eine besondere Bedeutung, dass es die Eigenschaften anderer wichtiger Kohlenwasserstoffe wie Kautschuk und Balata modellmässig wiedergibt.

Die Streulichtuntersuchung des Polystyrols ermöglichte uns die Beantwortung folgender drei Fragestellungen.

1. Gibt das glasartige Poly-styrol ein Streuspektrum mit schwachen verwaschenen Linien wie andere amorphe feste Stoffe, z. B. geschmolzener Quarz und Glas, oder tritt ein Spektrum mit scharfen Linien auf wie bei niedermolekularen organischen Stoffen?
2. Gibt das Streuspektrum Anhaltspunkte für oder gegen die *Staudinger'sche* Auffassung der Fadenmolekeln?
3. Besitzt das Streuspektrum des Poly-styrols einen kontinuierlichen Grund und womit hängt er zusammen?

1. Der Streulichttypus des Poly-styrols.

Alle Streuaufnahmen wurden mit einem Dreiprismen-Spektralapparat GH von *Steinheil* in München ausgeführt. Dieser besitzt zwei Linsensätze, den einen mit grosser Brennweite von 65 cm und dem Öffnungsverhältnis 1:10, den andern mit kleiner Brennweite von 19,5 cm und dem Öffnungsverhältnis 1:3. Mit der grossen Brennweite entstehen Spektren grosser Dispersion (6,5 Å/mm bei 4047 Å; 10 Å/mm bei 4358 Å und 16 Å/mm

¹⁾ 61. Mitteilung: Z. physikal. Ch. [B] 16, 284 (1932).

²⁾ C. V. *Raman*, Ind. Journ. Phys. 2, 337 (1928).

³⁾ K. W. F. *Kohlrausch*, „Der *Smekal-Raman-Effekt*“ Berlin (1931) *Springer*.

⁴⁾ H. *Staudinger*, Z. angew. Ch. 42, 37 (1929).

⁵⁾ B. 62, 241 (1929).

bei 4916 Å) aber geringerer Intensität der Linien, sodass bei Verwendung des gesamten Quecksilberlichtes einer normal belasteten Quarzlampe von *Hervius* Belichtungszeiten von 100–200 Stunden, je nach der Grösse des Poly-styrolklotzes nötig waren. Bei zahlreichen Poly-styrolen mussten zur Vermeidung eines störenden kontinuierlichen Grundes (vgl. Abschnitt 3) die nahen ultravioletten und violetten Quecksilberlinien abgeschwächt werden, was durch Zwischenschalten einer Küvette mit verdünnter Kaliumchromatlösung erreicht wurde. Dadurch wurde auch die Intensität der erregenden Linie 4358 Å etwa auf den vierten Teil abgeschwächt, sodass sich Belichtungszeiten von ca. 500–1000 Stunden ergeben hätten. In diesen Fällen wurde mit dem Linsensatz kleiner Dispersion gearbeitet (21 Å/mm bei 4047 Å; 33 Å/mm bei 4358 Å; und 60 Å/mm bei 4916 Å), wobei Belichtungszeiten von 80–100 Stunden ausreichten. Fig. 3 (Tafel I) entspricht einer Poly-styrolaufnahme mit kleiner Brennweite, die bei der Reproduktion ca. dreimal vergrössert wurde, während Fig. 2 (Tafel I) das Quecksilber-Spektrum darstellt. Die Spaltbreite betrug bei allen Aufnahmen 0,02 mm. Über Aufstellung und Beleuchtung des Klotzes gibt Fig. 1 Aufschluss. K ist ein lichtdichtes, innen geschwärztes Kästchen aus Messing von den Dimensionen 3 × 4, 5 × 10 cm, in dem sich der Styrolklotz S befindet. Das Streulicht fällt durch die zwei Blenden im kurzen Tubus T auf den Spalt Sp des Spektrographen. Das Primärlicht der Quecksilberlampe Q, die sich in 10 cm

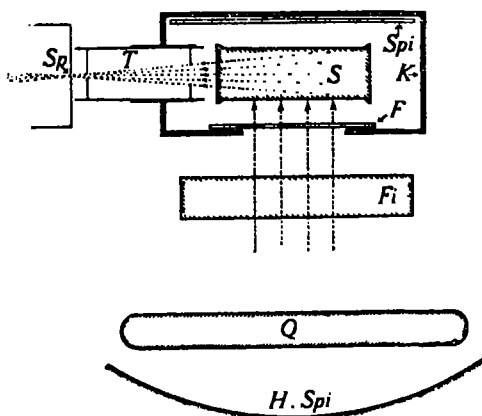


Fig. 1.

Aufstellung des Poly-styrolklotzes.

Entfernung vom Klotz befand, fällt durch das Chromatfilter F_i und das Fenster F auf den Klotz und wird durch den Hohlspiegel $H\text{-}Spi$ und den Spiegel Spi verstärkt. Brachte man das Auge an die Stelle des Spaltbildes, so konnte man sich leicht von der vollkommenen Abwesenheit des direkten Lichtes der Quecksilberlampe überzeugen. Das Kästchen mit Tubus befand sich auf einer mit dem Spektralapparat fest verbundenen optischen Bank. Die Poly-styrolklötze wurden durch vollständige Hitzepolymerisation reinsten Styrols unter Sauerstoffausschluss in zugeschmolzenen Glasröhren von 1,5–2 cm Durchmesser erhalten. Die Endflächen der zylindrischen Klötze wurden durch nachträglichen Aufpressen auf geeignet erwärmte Glasflächen eben gemacht. Es gelang auf diese Weise, glasklare ungefärbte und blasenfreie Styrolstücke von beliebiger Länge zu erhalten, die für die Streulichtanalyse geradezu ideale Objekte darstellten.

Fig. 3 (Tafel I) gibt das Streuspektrum von glasartigem Poly-styrol vom Durchschnittsmolekulargewicht 40 000¹⁾ wieder. Es ist

¹⁾ Sämtliche Molekulargewichte wurden auf Grund der *Staudinger'schen* Viskositätsgesetze ermittelt. Vgl. z. B. *Helv.* 15, 213 (1932).

ein untergrundfreies, linienreiches Spektrum, wie es von niedermolekularen organischen Stoffen allgemein bekannt ist¹⁾. Über die Zahl der Linien und deren Schärfe sowie über die auffallend geringe Intensität der kontinuierlichen Strahlung gibt die Photometerkurve²⁾ eines Teiles des Spektrums Aufschluss (Fig. 6 Tafel I).

Im Gegensatz zum Poly-styrol und den niedermolekularen organischen Stoffen weisen geschmolzener Quarz und Glas³⁾ Spektren von ganz anderem Typus auf. Sie enthalten nur wenige ganz verwaschene Linien. Die Übereinstimmung des Spektraltyps des Poly-styrols mit dem niedermolekularen organischer Stoffe ist ein Beweis dafür, dass auch in den hochmolekularen, genau wie in den niedermolekularen, bestimmte Bindungsarten der Atome vorliegen. Im Gegensatz dazu ist die Verwaschenheit der Linien etwa des amorphen Quarzes darauf zurückzuführen, dass die Bindungsfestigkeit gleicher Atome innerhalb gewisser Grenzen schwankt.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass beim Poly-styrol diejenigen Frequenzen, die bestimmten Bindungen zukommen, genau denselben Wert haben, wie bei entsprechenden niedermolekularen Stoffen. Wie aus Tabelle 2, welche die Frequenzen von Styrol, Poly-styrol und Äthylbenzol enthält, zu entnehmen ist, stimmen in allen drei Stoffen die Schwingungen der Atome der Phenylgruppe genau überein (620; 998; 1030; 1176; 1604; 3056). Ferner ist die der aliphatischen C-H-Valenzschwingung entsprechende Frequenz 2940 im Poly-styrol und Äthylbenzol vorhanden. Die Übereinstimmung aller dieser Frequenzen bedeutet, dass die Kräfte, mit denen die Atome im polymeren Styrol gebunden sind, genau gleich gross sein müssen, wie in den niedermolekularen Stoffen. Besondere zwischenmolekulare Kräfte, Micellarkräfte, welche die Frequenzen notwendigerweise beeinflussen müssten⁴⁾, kommen demnach beim Poly-styrol nicht vor.

Ein weiterer Beweis für das Fehlen von besonderen zwischenmolekularen Kräften im festen polymeren Styrol liegt in der Konstanz der Frequenzen beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand⁵⁾. Wenn im festen Stoff derartige Kräfte vorliegen würden, die sich bei der molekularen Aufteilung durch das Lösungsmittel verändern müssten, so müssten in den beiden Zuständen Unterschiede in den Frequenzen auftreten. Die Tabelle 1 enthält die einem Poly-

¹⁾ Vgl. z. B. das Streuspektrum von Äthylbenzol, *J. Söderqvist*, *Z. Physik* **59**, 446 (1930), und Styrol, *R. Lespieau* und *M. Bourguet*, *Bl. [4]* **47**, 1365 (1930).

²⁾ Hergestellt mit einem selbstregistrierenden *Koch'schen* Mikrophotometer mit dem Übersetzungsverhältnis 1:40 und der Spaltbreite 0,03 mm an der Stelle der Platte. Aus den Photometerkurven lassen sich die *Raman-Linien* auf 1 Å genau festlegen, was einer Genauigkeit von 4–5 Einheiten der Wellenzahlen cm^{-1} bedeutet.

³⁾ *E. Gross*, *M. Romanova*, *Z. Physik* **55**, 744 (1929).

⁴⁾ *K. W. F. Kohlrusch* „Der *Smekal-Raman-Effekt*“ Kap. V.

⁵⁾ Die Lösungen wurden in den schon mehrfach beschriebenen *Wood'schen* Streufassern untersucht. Vgl. z. B. *J. Weiler*, *Z. Physik* **68**, 782 (1931) und **72**, 206 (1931).

styrol vom Molekulargewicht 100 000 in 15-proz. Tetrachlorkohlenstofflösung zukommenden Frequenzen neben den entsprechenden der ungelösten Substanz.

Tabelle 1.

Frequenzen des Poly-styrols im gelösten und festen Zustand.

Lösung		Fester Stoff	
$\Delta \nu$	I	$\Delta \nu$	I
623	1	620	2
998	2	998	4
1029	1	1032	2
1102	0	1110	2
1170	0	1177	1
1203	0	1204	2
1605	1	1608	3
2930	0	2936	2
3057	1	3056	2

Die Übereinstimmung ist vollständig. Selbstverständlich enthält das Streuspektrum der Lösung nur die intensivsten Poly-styrolfrequenzen neben denen des Lösungsmittels, und bei einem Vergleich der Zahl der Linien im festen Zustand und in Lösung ergibt sich deutlich die Überlegenheit der Untersuchung der festen hochmolekularen Stoffe.

Aus dem Vergleich des Streuspektrums des Poly-styrols mit denen niedermolekularer Stoffe und aus der Konstanz der Poly-styrolfrequenzen beim Übergang in den gelösten Zustand lässt sich zusammenfassend folgendes sagen: Dieser Stoff unterscheidet sich, was die Bindungsart der Atome n der Molekel anbelangt, in keiner Weise von einer niedermolekularen flüssigen organischen Substanz, und der amorphe glasige Zustand ist nur durch die besondere Grösse der Molekeln und deren Unfähigkeit, sich gittermässig anzuordnen, bedingt¹⁾.

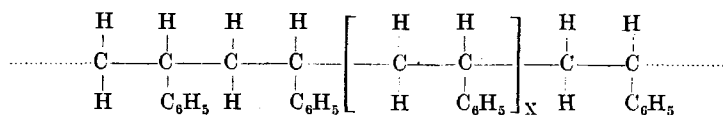
2. Streuspektrum und Konstitution.

Es ist *Staudinger's* Verdienst, Methoden ausgearbeitet zu haben, mit denen die Konstitution höchstmolekularer organischer Stoffe ermittelt werden kann — das sind solche mit vielen tausend Kohlenstoffatomen in der Molekel²⁾. Danach kommt dem Poly-styrol folgende Strukturformel zu³⁾:

¹⁾ *H. Staudinger* und *R. Signer*, Z. Kryst. **70**, 193 (1929).

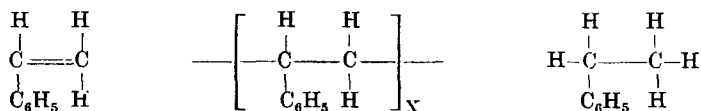
²⁾ Z. physikal. Ch. [A] **153**, 391 (1931).

³⁾ *Staudinger* und Mitarbeiter, B. **62**, 241 (1929) und B. **62**, 2909—2943 (1929).



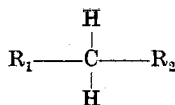
Je nach den Darstellungsbedingungen entstehen Produkte mit verschiedener durchschnittlicher Kettenlänge, die sogenannten polymer-homologen Styrole, deren *Raman*-Spektren identisch sind. Zur Entscheidung der Frage, ob das Streuspektrum des Poly-styrols mit der obigen Formel im Einklang steht, verglichen wir dieses mit den Spektren von Äthylbenzol und monomerem Styrol¹⁾.

Wie aus den drei folgenden Formeln zu sehen ist:



unterscheidet sich Styrol von Poly-styrol und Äthylbenzol durch das Vorhandensein einer aliphatischen Doppelbindung in der Seitenkette. Äthylbenzol und Poly-styrol sind dagegen sehr ähnlich, der einzige Unterschied besteht darin, dass im Poly-styrol zwei Wasserstoffatome des Äthylbenzols durch einwertige Reste ersetzt sind.

Die folgende Tabelle 2 enthält die Poly-styrollinien in Wellenzahlen im Vergleich zu den Linien des monomeren Styrols und Äthylbenzols. Die unter I angeführten Zahlen beziehen sich auf die aus den Photometerkurven geschätzten Intensitäten. Im Poly-styrol fehlt die der aliphatischen Doppelbindung zukommende Linie 1640 cm^{-1} vollständig, die im monomeren Styrol als stärkste Linie auftritt. Das polymere Styrol enthält also wie das Äthylbenzol keine aliphatische Doppelbindung. Dieser Nachweis ist ausserordentlich empfindlich, worüber wir nächstens berichten. Die Streulinien des Poly-styrols im Gebiet von 1000—1300 cm^{-1} ähneln in ihrer Intensität und Struktur mehr denjenigen des Äthylbenzols als des Styrols. Es sind dies die Linien, die mit der einfachen aliphatischen C-C-Bindung zusammen hängen. Von besonderem Interesse sind weiterhin die Linien im Gebiet 1450 cm^{-1} . Diese kommen der Valenzwinkelschwingung der beiden Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe zu. In allen Verbindungen mit der CH_2 -Gruppe in folgender Konfiguration



¹⁾ Eigene Aufnahmen dieser beiden Stoffe entsprechen den in der Literatur beschriebenen. Vgl. Anm. (1) S. 651.

Tabelle 2.

Frequenzen von Styrol, Poly-styrol und Äthylbenzol.





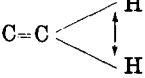
Styrol		Poly-styrol		Äthylbenzol		Zuordnung
$\Delta \nu$	I	$\Delta \nu$	I	$\Delta \nu$	I	
-	-	-	-	-	-	
-	-	196	2	-	-	
210	1	211	2	-	-	
239	2d	-	-	-	-	
438	0	-	-	457	0	
-	-	-	-	490	1	
-	-	-	-	538	0	
622	2	620	2	620	2	
-	-	722	0	724	0	
-	-	750	0	-	-	
778	3	788	0	773	0	
-	-	831	0	-	-	
-	-	-	-	962	0	
988	1	-	-	-	-	
990	6	998	4	1000	4	
1028	1	1032	2	1032	2	
1039	2	-	-	-	-	} C \longleftrightarrow C
-	-	1058	0	1057	0	
-	-	1094	0d	-	-	
-	-	1110	2	1106	0	
1156	2	-	-	1156	1	
1184	3	1177	1	1176	1	
1204	4	1204	2	1204	3	} C \longleftrightarrow C
-	-	1269	0	1260	1	
1320	1	1326	0d	-	-	
1339	2	-	-	-	-	
-	-	-	-	1381	0	
1414	3d	-	-	-	-	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Styrol		Poly-styrol		Äthylbenzol		Zuordnung
$\Delta \nu$	I	$\Delta \nu$	I	$\Delta \nu$	I	
—	—	1447	1	1448	1dd	
—	—	1470	0	1465	1dd	
1494	1	—	—	—	—	
1581	1	1588	1	1587	1	
1606	5	1608	3	1608	3	
1640	6	—	—	—	—	
2022	1	—	—	—	—	
—	—	2936	2d	2936	2d	
3015	1	—	—	—	—	
3058	1	3056	2	3053	2	
—	—	3066	1	3066	2	

tritt die Frequenz 1450 auf, während sie in Vinylverbindungen nach tieferen Werten (ca. 1410 cm^{-1}) verschoben liegt und von einer höheren Frequenz (1490 cm^{-1}) begleitet sein kann. Tatsächlich zeigt das Poly-styrol wie Äthylbenzol die Linie 1450, während das monomere Styrol die typischen Vinylwerte aufweist. Ähnliche Unterschiede bestehen für die Valenzschwingungen C-H der beiden Formen. In der Lage und der Intensität besteht auch für diese Frequenzen eine Übereinstimmung der Streulinien von Poly-styrol und Äthylbenzol.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das *Raman*-Spektrum des Poly-styrols in allen Einzelheiten für die von *Staudinger* ermittelte Konstitution des Stoffes spricht. Die kleinen Abweichungen der Streuspektren von Äthylbenzol und Poly-styrol, die sich auf noch nicht deutbare Schwingungen beziehen, können an diesem Befund

prinzipiell nichts ändern, vielmehr dürfte ihre genaue Analyse die Frage nach dem Unterschied zwischen niedermolekularen und hochmolekularen Stoffen klären helfen.

3. Der kontinuierliche Grund der Poly-styrolspektren.

Bei der Prüfung der Frage des Spektraltyps verwendeten wir zuerst Poly-styrole vom Molekulargewicht unter 10000, wie sie vermittels Katalysatoren (Zinntetrachlorid oder Floridaerde) aus monomerem Styrol erhalten werden. Dabei machte sich ein starker kontinuierlicher Grund, der die Linien fast vollkommen verdeckte, störend bemerkbar. Diese Erscheinung, wie sie die Fig. 4 und 5 (Tafel I) zeigen, tritt auch bei niedermolekularen Stoffen häufig auf¹⁾ und wird bei diesen lebhaft diskutiert²⁾. *S. Venkateswaran*³⁾ ist der Ansicht, dass der kontinuierliche Grund mit der Viskosität zusammenhänge und stützt sich dabei auf die Beobachtung, dass die kontinuierliche Strahlung des Glycerins sowohl beim Erwärmen als beim Verdünnen mit Wasser im gleichen Mass wie die Viskosität abnimmt. Bei unseren hochmolekularen Stoffen kann diese Erklärung aus folgenden Gründen nicht herangezogen werden. Die zunehmende Verdünnung eines polymeren Styrols vom Molekulargewicht 5000 gab erstens eine viel langsamere Abnahme des kontinuierlichen Grundes als der Viskosität entsprechen würde und zweitens gelang es uns, in den durch Erwärmung polymerisierten Styrolen Produkte zu finden, die sowohl im gelösten höchst viskosen als im ungelösten festen Zustand überhaupt keinen kontinuierlichen Grund aufwiesen.

Bei sehr vielen niedermolekularen Stoffen ist der kontinuierliche Grund bedingt durch kleinste Mengen stark fluoreszierender Verunreinigungen⁴⁾. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Polymerisation des Styrols mit Katalysatoren auch im Dunkeln und unter Ausschluss von Sauerstoff fluoreszierende Nebenprodukte entstehen. Allerdings gelang es uns nicht, den kontinuierlichen Grund durch vielfaches Umfällen der Stoffe aus Benzollösung mit Methylalkohol zum Verschwinden zu bringen. In Anbetracht der geringen reinigenden Wirkung des Umfällens spricht dieses Ergebnis jedoch nicht gegen die Annahme fluoreszierender Nebenprodukte. Bei den durch Erhitzen hergestellten Produkten stellten wir folgendes fest. Bei Polymerisationstemperaturen unter ca. 150° entstehen Styrole, die bei Anregung unter Ausfilterung der violetten und ultravioletten Frequenzen vollkommen grundfreie Spektren ergeben (vgl. Fig. 3, Tafel I). Bei Anregung mit dem gesamten Licht der Quecksilberlampe ist dagegen ein schwacher kontinuierlicher Grund vorhanden, der sich

¹⁾ *S. J. Wawilow* und *L. A. Tummermann*, *Z. Physik* **54**, 270 (1929).

²⁾ *K. W. F. Kohtrausch*, Kap. 4, Abschnitt 2.

³⁾ *Nature* **122**, 506 (1928).

⁴⁾ *A. Dadiou*, *M.* **57**, 437 (1931).

Tafel I.

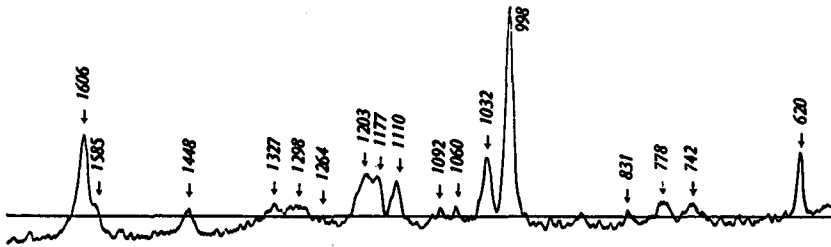
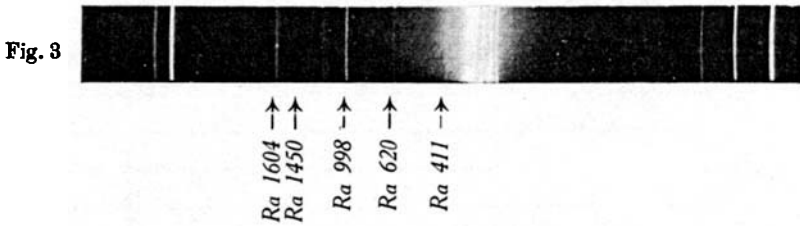
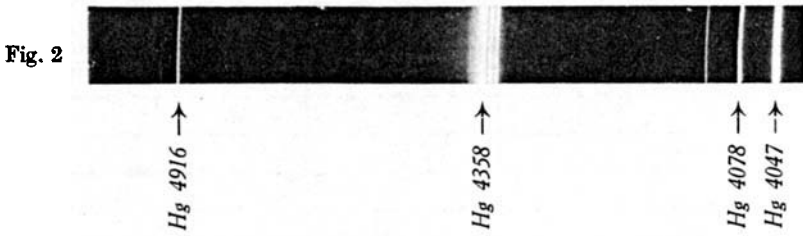


Fig. 2. Quecksilberspektrum.

Fig. 3. *Raman*-Spektrum eines bei 156° polymerisierten Styrols mit Chromatfilter aufgenommen.

Fig. 4. *Raman*-Spektrum eines bei 176° polymerisierten Styrols mit Chromatfilter aufgenommen.

Fig. 5. *Raman*-Spektrum eines bei 176° polymerisierten Styrols ohne Chromatfilter aufgenommen.

Fig. 6. Mikrophotometerkurve des in Fig. 3 wiedergegebenen *Raman*-Spektrums.

gleichmässig über das Spektralgebiet 3800—4800^o Å erstreckt. Ein bei 176^o dargestelltes Produkt zeigt ein ähnliches Verhalten; der kontinuierliche Grund ist bei Anregung mit dem gesamten Quecksilberlicht wesentlich stärker als beim 156^o-Produkt und macht sich auch bei Verwendung des Filters deutlich bemerkbar. (Vgl. Fig. 4 und 5, Tafel I.) Noch viel stärker ist die kontinuierliche Strahlung eines bei 206^o hergestellten Poly-styrols. Bei Violettausfilterung macht sich hier ein deutliches Maximum des Grundes bei ca. 4500 Å bemerkbar, über das sich aber die *Raman*-Linien noch scharf abheben.

Das Verhalten der Hitzepolymerisate in Bezug auf kontinuierliche Strahlung kann man sich so erklären, dass auch hier fluoreszierende Nebenprodukte entstehen, und zwar in umso grösserer Menge, je höher die Polymerisationstemperatur liegt. Diese an sich plausible Annahme wird durch folgende Beobachtungen gestützt, welche die leichte Bildung fluoreszierender Nebenprodukte zeigen. Beim Zuschmelzen der Bombenröhren mit monomeren fluoreszenzfreiem Styrol wird dieses durch die kleinen Mengen Styroldampf, die sich an der Abschmelzstelle pyrogen zersetzen, stark fluoreszierend¹⁾. Weiterhin wird ein bei 100^o dargestelltes Polystyrol, das frei von kontinuierlichem Grund ist, durch Erhitzen auf 200^o stark fluoreszierend.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle diese Beobachtungen über die kontinuierliche Strahlung der Poly-styrole im Einklang mit der Annahme fluoreszierender Verunreinigungen stehen. Mit den experimentellen Erfahrungen steht aber auch die Auffassung in Übereinstimmung, dass jede Molekel eine fluoreszierende Endgruppe besitzt. Dies würde eine sehr wertvolle optische Bestimmung der durchschnittlichen Kettenlänge durch Intensitätsmessung der kontinuierlichen Strahlung ermöglichen.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Mie und Herrn Prof. Dr. H. Staudinger sind wir für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

Der benutzte Spektralapparat ist eine Stiftung der *Helmholtz*-Gesellschaft, der auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen sei.

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut der Universität;
Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ Durch Abkühlen des Styrols auf -80^o während des Abschmelzens gelingt es, diese Zersetzung auszuschalten.

Recherches sur la graine de croton.

II¹). Le principe vésicant

par E. Cherbullez, E. Ehninger et K. Bernhard.

(28. III. 32.)

I. INTRODUCTION.

La graine de croton possède des propriétés pharmacologiques très frappantes : toxicité, propriétés vésicantes et propriétés drastiques. Les travaux consacrés à l'étude chimique de cette drogue remontent à plus d'un siècle²); mais ils ne sont pas très nombreux, et nos connaissances des principes actifs de la graine et de l'huile de croton sont encore fort incomplètes.

On sait que la graine de croton contient une toxalbumine³), la crotine, hémolysante et agglutinante, et des principes actifs non protéiques qui passent dans l'huile obtenue par expression ou par extraction⁴). L'huile obtenue ainsi possède les propriétés vésicantes et drastiques de la graine. Quant à savoir si les propriétés vésicantes et les propriétés drastiques sont dues à une seule substance ou à des substances différentes, les avis sont encore partagés.

Dans ce travail, nous ne nous occuperons que des produits actifs qui se retrouvent dans l'huile, et nous étudierons en particulier la substance vésicante. Ce dernier choix a été dicté avant tout par la facilité avec laquelle se fait la recherche de cette propriété pharmacologique; une simple dégustation renseigne extrêmement nettement sur la présence et la conservation des propriétés vésicantes. Ces dégustations, faites avec la prudence nécessaire, n'ont jamais entraîné des phénomènes graves ou durables quelconques. Mais nous tenons cependant à rappeler la très forte toxicité de l'huile de croton et du principe vésicant qu'elle contient. Il est indispensable d'éviter tout contact d'huile ou d'extraits avec la peau; et lors des dégustations, il faut se rappeler que l'effet particulier (sensation de brûlure dans la bouche qui s'étend vers le pharynx et l'œsophage et qui peut persister plusieurs heures), ne se produit qu'après quelques minutes; lorsqu'une dégustation semble être négative, il ne faut la répéter, ou en augmenter la dose, qu'après 5 minutes d'attente.

¹) Première comm. v. Helv. 15, 464 (1932).

²) Premier travail chimique sur l'huile de croton: *Pelletier et Caventou*, *Nouv. J. de Médecine* 2, 172 (1818). La bibliographie pharmacologique de la graine de croton remonte jusqu'au XVII^eme siècle (v. thèse *Bernhard*, à paraître).

³) Découverte par *Stillmark* (qui la confondait avec la ricine), *Arb. pharmak. Inst. Dorpat* III (1889), et reconnue par *Elfstrand* (*Habilitationschrift*, Uppsala 1898) comme différente de la ricine.

⁴) La pharmacopée helvétique prévoit l'emploi d'huile exprimée à froid; en France, l'huile officinale est obtenue par épuisement à l'aide d'un mélange d'alcool et d'éther.

Les travaux consacrés particulièrement à l'étude du principe vésicant ne sont pas nombreux. Les premiers auteurs qui ont fait des constatations qui n'ont pas été démenties par des travaux ultérieurs sont *Dunstan* et *Boole*¹⁾. Par un traitement de la fraction de l'huile facilement soluble dans l'alcool, par la litharge en suspension aqueuse, ils ont pu saponifier les graisses tout en conservant, en partie du moins, les propriétés vésicantes de l'extrait. Par précipitation fractionnée, ils ont pu séparer ensuite des sels de plomb formés une substance neutre, de la formule approximative $C_{13}H_{18}O_4$. Cette « résine » possède des propriétés vésicantes et irritantes très marquées, propriétés qu'elle perd par saponification. Elle n'est pas un glycéride.

*R. Boehm*²⁾ a étudié plus récemment le principe vésicant de l'huile de croton. Selon lui, ce principe est une résine neutre formant environ 10% de l'huile. La résine est saponifiable (ce qui détruit ses propriétés pharmacologiques) surtout en milieu alcalin; elle est non saturée, dépourvue de fonctions hydroxyle libres; elle possède une composition et un poids moléculaire qu'on peut interpréter par la formule $C_{36}H_{54}O_9$. Comme *Dunstan* et *Boole* l'avaient déjà constaté, ce n'est pas un glycéride, mais on trouve parmi ses produits d'hydrolyse toute une série d'acides gras. De la description pharmacologique de ses propriétés, retenons ceci que, per os, chez le chien et le chat, l'effet purgatif est faible et ne se produit que par application en solution huileuse.

Le procédé de *Bœhm* pour la séparation de la résine est assez compliqué. On élimine la majeure partie des graisses par extraction de l'huile avec de l'alcool méthylique. L'extrait renferme la presque totalité de la résine, avec un quart à peu près de l'huile primitive. On hydrolyse alors la majeure partie des graisses de l'extrait par une lipase végétale, avec laquelle on n'arrive cependant qu'à une lipolyse très incomplète; on élimine les acides formés, par un traitement en milieu alcoolique avec la baryte; ce traitement entraîne toujours une destruction partielle de la résine, mais il fournit enfin un produit qui n'est plus miscible à l'éther de pétrole, et qu'on peut débarrasser des glycérides restant par traitement avec ce dissolvant. Il n'y a plus qu'à éliminer des combinaisons barytiques et les produits d'altération partielle de la résine, par traitement avec des dissolvants appropriés. Ce procédé n'est pas à l'abri de tout reproche. Il présente l'inconvénient de ne pas garantir l'état intact de la résine, dont la destruction partielle complique finalement le problème de purification.

D'après une communication que *B. Flaschenträger*³⁾ a faite en automne 1930⁴⁾ au congrès de la Société allemande de pharmacologie, *Boehm* et *Flaschenträger* avec d'autres collaborateurs ont constaté en effet que la résine de *Boehm* était déjà un produit altéré. Par un procédé purement physique, qui n'est pas indiqué, ils ont pu obtenir

1) Proc. Roy. Soc. (London) 58, 238 (1895).

2) Arch. exptl. Path. Pharmacol. 78, 138 (1915).

3) Z. angew. Ch. 43, 1011 (1930). Voir aussi *Bœhm* et *Flaschenträger*, Arch. exptl. Path. Pharmacol. 157, 115 (1930).

4) Lorsque nous avons eu connaissance du résumé de la communication de *B. Flaschenträger*, notre travail était déjà terminé; sa publication a été retardée par des circonstances extérieures.

un miel jaune qu'ils considèrent comme étant le toxique pur (« giftiger Naturstoff »). Ce produit forme à peu près 3% de l'huile. Ce qui est très intéressant, c'est que les auteurs ont pu obtenir par hydrolyse ménagée un produit cristallisé, le phorbol. Ce phorbol, indifférent, acquiert les propriétés pharmacologiques du principe toxique, par acétylation; le principe toxique serait constitué par un dérivé acylé du phorbol¹).

II. SÉPARATION DU PRINCIPE VÉSICANT.

Il s'agit de séparer d'une solution dans un grand excès de glycérides une substance facilement altérée par des agents hydrolysants, surtout en milieu alcalin. Il faut donc éviter autant que possible de faire intervenir des agents hydrolysants. On réalise ce postulat assez facilement par l'emploi systématique de deux dissolvants organiques non miscibles, méthode généralisée surtout depuis les résultats remarquables qu'elle a eu entre les mains de *Willstätter*.

Les graisses sont facilement solubles dans les hydrocarbures, le chloroforme, le sulfure de carbone. Le principe vésicant se dissout facilement dans les dissolvants miscibles à l'eau (alcools, acétone, pyridine, etc.), même lorsqu'ils sont dilués par de l'eau. Par extraction systématique avec un couple de deux dissolvants non miscibles l'un à l'autre, choisis chacun dans un des deux groupes, on arrive à éliminer entièrement les graisses. De toutes les combinaisons, la plus avantageuse a été celle de l'éther de pétrole (p. d'éb. 65—70°) avec l'alcool méthylique à 90%. Mais on peut choisir d'autres combinaisons; et pour des raisons exposées plus loin, nous avons, dans un cas particulier, du moins dans la première phase de la séparation, remplacé le méthanol par de la pyridine aqueuse.

Extraction du principe vésicant de l'huile.

Un volume d'huile est dilué avec deux volumes d'éther de pétrole. Cette solution est extraite, dans un entonnoir à robinet, avec un demi-volume d'alcool méthylique

¹ M. le Professeur *B. Flaschenträger* a bien voulu signaler et transmettre (le 7 avril 1932) à l'un de nous deux thèses de Leipzig préparées sous sa direction (*Rudolf v. Wolfersdorff*, 1927, et *Kurt Wagner*, 1929) ce dont nous lui sommes très reconnaissants. L'objet de ces thèses est l'étude de l'huile de croton. Dans la première (*R. v. W.*) on trouve une étude quantitative remarquable des acides, libres et combinés, de l'huile de croton. L'auteur de la seconde (*K. W.*) apporte des données très intéressantes concernant le phorbol, dont la constitution reste cependant encore tout à fait inconnue. Les deux auteurs donnent des précisions sur la préparation du principe immédiat (*Naturstoff*) mentionné plus haut et sur ses transformations par hydrolyse (ou alcoololyse) partielle et totale. Les données très intéressantes apportées par ces deux travaux n'ont cependant pas modifié notre opinion formulée plus loin, en ce qui concerne le peu d'homogénéité de ce « *Naturstoff* » et en ce qui concerne l'existence d'une substance vésicante extrêmement active, présente dans la graine et dans l'huile de croton en très faible proportion (quelques millièmes dans la graine, moins encore dans l'huile) et séparable à un degré de pureté assez élevé par les procédés que nous allons décrire. (Note ajoutée lors de la correction des épreuves.)

à 90%. Les deux couches se séparent très bien, la couche alcoolique va au fond. Cette extraction est répétée jusqu'à disparition de la saveur brûlante caractéristique de la couche supérieure (6 à 7 extractions). Les extraits méthyliques réunis sont débarrassés du méthanol par distillation dans le vide. On obtient comme résidu une liqueur aqueuse contenant en suspension la substance vésicante, des acides libres¹⁾ et des graisses neutres entraînées par l'alcool dilué. Mais la proportion de glycérides dans cet extrait est suffisamment faible pour qu'il ne soit plus entièrement soluble dans l'éther de pétrole: on peut donc dès maintenant éliminer les graisses par ce dissolvant. On traite la suspension aqueuse 2 ou 3 fois par de l'éther de pétrole. Les extraits obtenus renferment, à côté des graisses, une certaine quantité de produit vésicant comme le montre la dégustation; on les traite à nouveau par de l'alcool méthylique à 90%, etc. Ces extraits à l'éther de pétrole peuvent du reste servir avantageusement à l'extraction d'une nouvelle portion d'huile. Une fois « dégraissée », la suspension aqueuse est reprise avec de l'éther, jusqu'à disparition de toute saveur brûlante de la couche aqueuse. La solution étherée contient encore des acides libres entraînés par l'alcool. On les élimine en la traitant par de petites portions de potasse caustique aqueuse diluée (0,2-n). Lors de cette extraction des acides par de l'alcali aqueux, il convient, surtout au début, de ne pas agiter trop énergiquement pour éviter la formation d'émulsions. Si les deux couches ne se séparent pas rapidement, on peut souvent provoquer la séparation par addition d'un peu d'eau salée. Si cette addition reste sans effet, il faut aciduler le tout avec un peu d'acide chlorhydrique dilué; dès que la couche aqueuse n'a plus de réaction alcaline, la séparation est immédiate. Ensuite, on recommencera avec une nouvelle quantité d'alcali très dilué. En tout cas, il faut éviter un contact prolongé entre la couche aqueuse alcaline et la couche étherée. Pour vérifier s'il y a encore des acides dans l'extrait alcalin, il suffit d'en aciduler une prise; un trouble indiquera que l'extraction n'est pas encore terminée. Pratiquement il suffit de répéter les extractions jusqu'à ce que la couche aqueuse reste incolore (les premiers extraits sont colorés en jaune brun). La couche étherée est alors lavée à l'eau, séchée au sulfate de sodium et distillée au bain-marie. Il reste une résine jaune clair. Pour enlever les derniers restes de glycérides, on la dissout dans de l'alcool méthylique à 80%, on extrait à l'éther de pétrole (avec récupération de ce qui a pu passer dans l'éther de pétrole), on élimine dans le vide l'alcool de la couche inférieure, on reprend la suspension aqueuse avec de l'éther; la solution étherée, séchée est ramenée à un très petit volume au bain-marie, et le résidu est débarrassé de l'éther dans le vide. Lorsque l'élimination des graisses est complète, on constate qu'il se forme alors une mousse friable et sèche. Si le résidu d'évaporation complète de l'éther ne présente pas cet aspect, il faut répéter le traitement avec le méthanol et l'éther de pétrole.

100 gr. d'huile nous ont donné ainsi 0,05 à 0,1 gr. de résine vésicante.

Le produit vésicant ainsi obtenu s'est montré peu soluble dans les huiles, et cette constatation nous a fait penser que la simple expression des graines laissait peut-être encore une quantité appréciable de produit vésicant dans le marc. En nous adressant à la graine pour la préparation du produit vésicant, nous espérons augmenter le rendement, et le résultat a confirmé nos prévisions.

Extraction du principe vésicant de la graine.

Les résultats des essais d'extraction que nous avons faits soit avec la graine décortiquée, soit avec l'écorce ou la graine entière²⁾

¹⁾ L'huile de croton est particulièrement riche en acides libres, dont la présence du reste augmente la solubilité de la résine vésicante dans l'huile (*Behm*).

²⁾ Différentes déterminations du rapport entre écorce et graine ont donné une moyenne de 30,8% d'écorce dans la graine entière, chiffre qui se rapproche beaucoup de celui de *Flückiger* (31,6%), voir *Tschirch*, Hdb. der Pharmacognosie II, 1, 579 ss. (1912).

et avec différents dissolvants, peuvent se résumer en peu de mots. L'écorce ne contient pour ainsi dire pas de substance vésicante. Comme d'autre part les produits qu'elle cède aux dissolvants n'entravent aucunement les opérations de séparation du principe vésicant, nous avons fait nos extractions avec la graine entière, passée simplement dans une machine à hâcher.

L'extraction par l'éther de pétrole ou l'éther n'est pas satisfaisante au point de vue où nous nous plaçons. L'extraction de la graisse se fait rapidement, mais l'éther de pétrole laisse une quantité appréciable de principe vésicant dans le résidu; pour l'extraire complètement, le mieux est de reprendre l'extraction avec de l'alcool méthylique. L'éther extrait très bien la graisse, mais l'extraction quantitative du principe vésicant ne se fait que très lentement, beaucoup plus lentement qu'avec le méthanol. Comme ce dernier s'est montré si efficace pour l'extraction complète du vésicant, nous l'avons employé d'emblée. Dans ces conditions — épuisement de la graine entière hâchée par le méthanol bouillant dans un appareil automatique — on obtient facilement la totalité du principe vésicant avec la majeure partie de l'huile (tandis que l'extraction quantitative de cette dernière demande un temps beaucoup plus considérable). Cette aptitude particulière de l'alcool méthylique à l'extraction des produits de nature non lipoïdiques de la graine de croton a déjà été indiquée lors de l'étude du crotonoside¹⁾.

La graine est extraite par portions de 1 kg. dans un grand appareil d'extraction formé d'un flacon à deux tubulures supérieures et à une tubulure latérale placée près du fond. Par l'une des tubulures supérieures passe le tube d'adduction des vapeurs, dans l'autre est introduit le réfrigérant. Le tube d'écoulement du liquide condensé est fixé dans la tubulure inférieure. Ce tube est dirigé directement vers le bas. Il est muni d'un robinet, ce qui permet de prélever des prises du liquide de condensation pour la dégustation. Le tube d'amenée des vapeurs et le tube d'écoulement du condensat aboutissent au ballon contenant le méthanol et placé sur un bain-marie. Pour charger l'appareil, on recouvre le fond du flacon de sable ou de graines déjà extraites jusqu'au dessus du niveau du tube d'écoulement, puis on introduit la graine à extraire. Il n'est pas nécessaire de faire manœuvrer le robinet placé sur le tube d'écoulement au cours de l'extraction; elle se fait très bien par simple contact avec les vapeurs, sans que toute la graine soit noyée dans du liquide. Un kg. de graine est extrait deux fois par des charges de 1,5 litres d'alcool méthylique, chaque extraction durant 24 heures.

L'extrait alcoolique est constitué par une huile brune, en deux couches (l'huile peu soluble dans l'alcool, et l'alcool) tenant en suspension un abondant précipité foncé²⁾. Lorsque l'extraction est faite avec de l'éther de pétrole ou de l'éther, le liquide est homogène et la quantité de ce précipité est très faible; ce dernier n'est alors guère obtenu même lors d'une extraction ultérieure de la graine dégraissée, par l'alcool méthylique.

On élimine le précipité par filtration et lavage à l'alcool méthylique, et on distille l'alcool au bain-marie. Le résidu épais et huileux présente de nouveau deux couches. La supérieure est l'huile de croton, assez fortement colorée lorsque l'extraction est faite avec des graines non décortiquées. La couche inférieure, peu volumineuse, est constituée par des substances solubles dans l'eau (en partie) et dans de l'alcali dilué (acides

¹⁾ V. première communication, loc. cit.

²⁾ C'est de ce précipité qu'a été retiré le crotonoside.

libres de la graine). Elle est insipide et ne nous intéresse pas au point de vue de la substance vésicante; on l'écarte. L'huile brune ainsi obtenue avec un rendement qui a varié de 22 à 40% (ou 32 à 57% rapporté à la graine décortiquée) est soumise au traitement de séparation par le méthanol et l'éther de pétrole que nous venons de décrire. Quelques fois, il se produit déjà une séparation spontanée de résine lorsqu'on dissout cette huile dans de l'éther de pétrole.

Les rendements en résine vésicante ont été de 1 à 2,8‰. Comme la graine fournit au maximum 40% d'huile, le rendement de l'extraction directe de la graine est bien supérieur à celui de l'extraction du principe vésicant de l'huile commerciale.

On peut faire un reproche à l'emploi de l'alcool pour la séparation et surtout pour l'extraction: c'est de créer la possibilité d'une alcoolyse portant sur les fonctions éther-sel du principe vésicant. Pour répondre à cette objection, nous avons conduit une opération en limitant l'emploi d'alcool à la dernière phase des opérations de séparation. A cet effet, nous avons fait une extraction de 1 kg. de graines à l'éther. L'extrait éthéré (39,5% d'huile brun-clair) est repris dans son demi-volume d'éther de pétrole et extrait 10 fois par des portions de 200 cm³ de pyridine à 75%. La couche éthérée est alors insipide. Les extraits pyridiques réunis sont concentrés à petit volume par distillation dans le vide. Le résidu (le principe vésicant, de la graisse, beaucoup d'acides gras libres) est alcalinisé à la phénophtaléine par de la soude caustique diluée et immédiatement extrait à l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther renferme le produit cherché avec de la graisse neutre et passablement de pyridine. On reprend avec de l'éther de pétrole. Les graisses et la pyridine passent en solution avec un peu de substance vésicante (qu'on récupère avec du méthanol à 80%). La partie insoluble dans l'éther de pétrole est soumise aux opérations de purification comme elles sont décrites plus haut. Quant à la petite fraction récupérée de l'éther de pétrole par le méthanol, elle contient encore de la pyridine; on la débarasse de l'alcool par distillation dans le vide, on acidule la suspension aqueuse au congo par de l'acide chlorhydrique dilué et on reprend à l'éther. Après avoir éliminé ainsi la pyridine, on purifie cette fraction comme la fraction principale. Rendement: 1,3 gr. d'un produit un peu plus foncé que le précédent.

III. LA RÉSINE VÉSICANTE.

Un produit obtenu, comme on vient de le voir, comme résidu d'évaporation de solutions purifiées dans la mesure du possible ne donne aucune garantie d'homogénéité. Dans ce cas particulier, nous avons confirmé cette manière de voir par l'inconstance de certaines propriétés physiques et chimiques du produit obtenu. Pour tenir compte de ce fait, nous désignerons notre produit par le terme de résine vésicante, pour bien montrer, qu'à nos yeux, il ne saurait s'agir ici d'un corps pur.

a) *Propriétés physiques et chimiques.*

La résine vésicante est amorphe, jaunâtre. Elle est facilement soluble dans les dissolvants miscibles à l'eau: alcool, acétone, pyridine, acide acétique glacial. Elle se dissout aussi très bien dans l'éther, le nitrobenzène. Elle est moins soluble dans les hydrocarbures, très peu soluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau. Nous n'avons jamais observé une tendance à la cristallisation, aussi bien lors de l'évaporation ou de la concentration des solutions que lors de la séparation de la résine d'une solution chaude dans de la ligroïne par refroidissement, ou lors de la précipitation de solutions (éthérée par l'éther de pétrole, alcoolique par l'eau). Dans ses propriétés physiques, elle se rapproche beaucoup de la résine telle que *Bæhm* l'a décrite. Elle fond entre 63 et 65°. Chauffée dans le vide, elle semble distiller avec une légère décomposition au-dessus de 250°, sous 1 mm. Elle est douée d'activité optique, cette dernière est du reste très variable, ce qui est un indice du peu d'homogénéité de la résine isolée:

$$[\alpha]_D = + 36,72^\circ, + 39,23^\circ \text{ (extraction par le méthanol)}$$

$$[\alpha]_D = + 63,5^\circ \text{ (extraction par la pyridine)}$$

Bæhm avait considéré l'activité optique de l'huile comme due essentiellement au produit vésicant. D'après nos observations, ceci n'est aucunement le cas; l'huile débarassée de la résine vésicante présente encore un pouvoir rotatoire très appréciable (p. ex. $[\alpha]_D = + 6,12^\circ$, au lieu de $[\alpha]_D = + 8,06^\circ$ pour l'huile primitive, obtenue par extraction éthérée; ou $[\alpha]_D = + 9,87^\circ$ pour une huile « dévésicée » (obtenue par extraction alcoolique). Les rendements en résine (moins de 1% au maximum par rapport à l'huile) montrent du reste clairement que le pouvoir rotatoire de l'huile, qui est de l'ordre de grandeur + 6 à + 10°, ne saurait être dû à cette petite quantité de résine.

Les déterminations de poids moléculaire et de la composition centésimale ont donné des chiffres assez rapprochés de ceux qu'avait déjà trouvés *Bæhm* avec ses premiers produits. Or, d'après les dernières indications de *Bæhm* et *Flaschenträger*, la résine de *Bæhm* était un produit déjà nettement altéré; c'est à dire que le principe vésicant semble être accompagné de produits de transformation dont le poids moléculaire et la composition centésimale sont très voisins de ceux du produit pur.

4,040 mgr. subst. ont donné 10,225 mgr. CO₂ et 3,230 mgr. H₂O

4,345 mgr. subst. ont donné 10,955 mgr. CO₂ et 3,445 mgr. H₂O

Cryoscopie dans le nitrobenzène ($K = 7000$). Dissolvant employé: chaque fois 12,0 gr.

Subst. employée gr.	Δ°	Poids mol.
0,3323	0,362	605,8
0,1222	0,111	642,2
0,1391	0,125	649,1
0,1272	0,118	628,8
0,2424	0,222	636,9
	Moyenne	632,5

$C_{37}H_{56}O_2$ Calculé C 68,9 H 8,70% p. mol. 644
 Trouvé „ 69,2; 68,8 „ 8,95; 8,85% „ 632

Pour récupérer la substance employée pour la cryoscopie, les solutions réunies ont été distillées à la vapeur d'eau, la suspension aqueuse débarrassée du nitrobenzène a été reprise à l'éther, qui a fourni la résine vésicante.

La résine vésicante est non saturée, comme cela avait déjà été constaté. Signalons à ce propos le travail intéressant de *Paal* et *Roth*¹⁾, qui ont constaté que, par hydrogénation catalytique au palladium, les propriétés irritantes de l'huile s'atténuent proportionnellement à la diminution de l'indice d'iode pour disparaître lorsque ce dernier est tombé à zéro. L'indice d'iode trouvé par nous n'est pas très constant. La substance d'une première série d'extractions (I) a un indice de 48,4. La substance d'une seconde série (II) par contre possédait un indice de 74,8. Ces deux produits avaient été obtenus à partir d'une huile extraite par l'alcool méthylique. Le produit extrait par l'éther (et la pyridine) (III) possède un indice pratiquement identique de 74,1. Ces deux derniers chiffres se rapprochent beaucoup de ceux trouvés par *Bæhm* (77) pour sa résine encore certainement impure.

En solution acétique, la résine additionne énergiquement du brome. Cette réaction n'est cependant pas une simple addition, elle s'accompagne d'une certaine substitution, mise en évidence par la formation d'un peu de gaz bromhydrique, et par les résultats des analyses. Le dérivé bromé peut être isolé facilement par addition d'eau à la solution acétique. Il se présente sous forme de flocons blancs, amorphes, facilement solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial, l'éther, le benzène et le nitrobenzène. Il est complètement insipide. Sa composition et son poids moléculaire sont tels qu'on peut les calculer en se basant sur les données concernant la substance non bromée. Le dérivé bromé n'a été préparé qu'à partir du produit I.

Bromuration quantitative: la substance, en solution acétique, est additionnée d'une solution de brome à 2% dans de l'acide acétique glacial jusqu'à cessation de la décoloration instantanée. Point final assez net.

¹⁾ B. 42, 1544 (1909).

0,1383 gr. de résine ont décoloré 0,079 gr. Br₂, soit 58,4%
 0,1152 gr. de résine ont décoloré 0,072 gr. Br₂, soit 62,5%
 4,000 mgr. subst. bromée ont donné 7,010 mgr. CO₂ et 2,105 mgr. H₂O
 4,135 mgr. subst. bromée ont donné 7,230 mgr. CO₂ et 2,275 mgr. H₂O
 21,805 mgr. subst. bromée ont donné 15,850 mgr. BrAg
 21,610 mgr. subst. bromées ont donné 15,745 mgr BrAg
 Cryoscopie dans le nitrobenzène ($K = 7000$), 12 gr.
 0,3290 gr.; 0,4595 gr.; abaissement 0,206°; 0,286°

Trouvé C 47,85; 47,75 H 5,88; 6,15 Br 31,1; 31,2% p. mol. 931,6; 937,2

La quantité de brome disparu est de 60,4% en moyenne du poids de la substance mise en œuvre. S'il s'agissait uniquement d'addition, le dérivé bromé devrait contenir 36,9% de brome; mais il ne contient en réalité que 31,15%, ce qui, rapporté à la substance non bromée, fait 45% de brome fixé (au lieu des 60% qui ont disparu). Ce déficit de $\frac{1}{4}$ du brome correspond vraisemblablement à la substitution de la même quantité d'halogène, c'est à dire d'un autre quart, de sorte que la quantité additionnée ne serait que de 30% du poids de la substance primitive. En effet, si on part de l'indice d'iode constaté pour ce produit (48,4), la quantité de brome additionnée devrait être de 30,8%. Si l'excès de 29,6% de brome a disparu dans une réaction de substitution, on n'en trouvera que la moitié, soit 14,8%, fixée dans le produit de réaction, où ce brome a dû déplacer 0,2% en poids d'hydrogène. L'introduction de 45,6% de brome, avec élimination de 0,2% d'hydrogène, doit se traduire par la formation d'un dérivé dont la teneur en brome devra être de

$$\frac{45,6}{99,8 + 45,6} \times 100 = 31,4\%$$

et dont le poids moléculaire sera de $632 \times 1,454 = 921$.

Les chiffres trouvés (31,15% Br, p. mol. = 934) concordent d'une manière très satisfaisante avec ce calcul, de même les chiffres pour le carbone et l'hydrogène.

La résine contient des fonctions alcooliques libres. Qualitativement, on peut les mettre en évidence avec du sodium mis au contact de la solution de la résine dans de l'éther absolu. On en établit la présence aussi par acétylation. Le produit de la réaction, isolé par précipitation des liqueurs d'acétylation par l'eau, se présente sous forme d'une résine plus foncée que la résine primitive, douée à peu près des mêmes solubilités, sauf vis-à-vis de l'éther de pétrole, dans lequel le dérivé acétylé se dissout beaucoup plus facilement que le dérivé non acétylé. De nouveau, les différentes préparations ne se sont pas comportées de la même manière: traité avec de l'anhydride acétique à l'ébullition, pendant 1 heure, en présence d'acétate de sodium anhydre, le produit I a fixé un nombre de fonctions acétyle plus considérable (évalué par l'indice de saponification des dérivés acétylés) que les produits II et III, qui ont fourni des chiffres très rapprochés l'un de l'autre.

	Indice de saponification	Indice de saponif. du dérivé acétylé
Produit I . . .	253	479
Produit II . . .	325	403
Produit III . .	296	376

Avec le produit II, nous avons aussi fait une acétylation à la température ordinaire, par traitement avec de l'anhydride acétique, en solution pyridique. Le produit de cette dernière acétylation est plus fortement acétylé que le produit obtenu par la première méthode: indice de saponification 541.

Les produits acétylés, obtenus comme précipités floconneux ou comme résines durcissant assez rapidement, sont encore vésicants, mais moins que le produit primitif. Cette diminution d'activité pharmacologique est marquée surtout pour les produits obtenus à chaud (activité, appréciée par dégustation de solutions de plus en plus diluées, environ 100 fois plus faible). Le produit préparé par acétylation à froid est à peu près 10 fois moins actif que le produit primitif. Ceci montre que l'acétylation à chaud doit s'accompagner d'une modification autre que la simple acétylation.

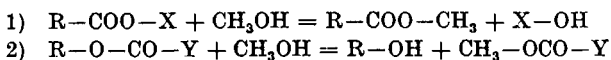
b) La résine vésicante a-t-elle subi une altération au cours de son extraction ?

En répondant à cette question par la négative, nous nous basons sur deux arguments indépendants l'un de l'autre.

Le premier repose sur un essai de dosage de la résine vésicante dans l'huile commerciale par un procédé de dégustation, et la comparaison de ce dosage au rendement avec lequel cette même résine est obtenue effectivement. L'intensité de la saveur brûlante de la résine est remarquable. Une solution étherée 1 : 100 000 (10 mgr. par litre) produit encore une sensation nettement perceptible au bout de quelques minutes, lorsqu'on en dépose une goutte sur la langue. (Si on admet, pour un calcul très approximatif, que cette goutte est de $\frac{1}{20}$ cm³, elle contiendra $\frac{1}{2000}$ mgr., ce qui dénote une sensibilité très grande de cette réaction physiologique. D'après nos essais, elle est ainsi encore un peu plus grande que celle de la réaction gustative à la capsaïcine). D'autre part, l'huile commerciale, diluée au quarantième par de l'éther, présente encore une réaction positive, tandis que, à la dilution de $\frac{1}{100}$, elle n'est plus perceptible. Si on admet l'égalité des réactions de la résine vésicante à $\frac{1}{100\,000}$ et de l'huile à $\frac{1}{40}$, la concentration de la résine dans l'huile doit être de l'ordre de grandeur de $\frac{40}{100\,000}$ ou de $0,4\%$. Or les rendements en résine observés pour l'huile commerciale sont précisément de cet ordre de grandeur (0,5 à 1%). Nous nous rendons très bien compte de l'imperfection de notre procédé de dosage gustatif (en cas de réaction positive, il faut attendre plusieurs heures avant de pouvoir recommencer; il s'agit donc de comparer des réactions faites à des intervalles de temps relativement considérables). Mais l'accord entre les chiffres qu'il a fourni et le rendement effectivement observé est frappant. Etant donné cet accord, il nous semble peu probable que le principe immédiat (Naturstoff) tel qu'il

a été retiré par *Bæhm* et *Flaschenträger* avec un rendement de 3% ait pu être pur.

Voici le second argument pour étayer notre conviction que notre procédé d'extraction et de purification ne s'accompagne pas d'une altération. Ces altérations pourraient reposer sur des phénomènes d'hydrolyse ou d'alcoolyse. En ce qui concerne l'hydrolyse, elle nous paraît peu probable, puisque le contact avec de l'eau se fait toujours à basse température, et que le traitement avec de l'alcali aqueux s'applique à une solution étherée, tandis que la résine vésicante est très peu soluble dans l'eau. Le danger d'une alcoolyse est beaucoup plus considérable: il y a surtout le contact pendant 24 heures avec de l'alcool méthylique bouillant qui pourrait s'accompagner d'une réaction de cet ordre. Au cours du processus de purification proprement dite de l'extrait, le contact avec l'alcool se fait toujours en milieu neutre, à la température ordinaire. Cette alcoolyse éventuelle peut se traduire par deux effets, selon les schémas suivants:



Il y aurait ou bien introduction de fonctions méthoxyle, ou bien formation de fonctions alcool libres dans la résine.

C'est pour examiner ce point que nous avons fait, avec la même livraison de graines de croton, à côté de l'extraction ordinaire, une extraction à l'éther, suivie d'une première séparation au moyen de la pyridine aqueuse. Les deux produits (les produits II et III) se sont montrés exempts de fonctions méthoxyle¹⁾ et ils ont présenté des chiffres identiques pour le nombre de fonctions hydroxyle libres, calculés d'après les indices de saponification avant et après l'acétylation par l'anhydride acétique bouillant en présence d'acétate de sodium.

	Groupes méthoxyle	Indice sap.	Indice sap. après acétyl.	Fonctions OH %
Extr. méthyl. sép. ordin. . .	0	325	403,5	3,4
Extr. étherée sép. pyrid. . .	0	296	376,2	3,4

c) Sur la non-identité des principes vésicant et purgatif.

Ajoutons encore quelques données pharmacologiques qui permettront en même temps de trancher la question de l'identité ou de la différence du principe vésicant et du principe purgatif.

¹⁾ D'après *Zeisel*.

Nous avons donné plus haut déjà quelques indications sur l'intensité remarquable de la saveur brûlante propre à notre résine. Au cours des nombreuses dégustations, aucun de nous n'a jamais constaté le moindre effet purgatif; le principe vésicant ne fait que provoquer une violente irritation des muqueuses de la bouche, du pharynx, quelques fois, selon la dose appliquée, de l'œsophage jusque dans l'estomac. Lors de petits accidents, qui ont provoqué quelques fois les lésions cutanées caractéristiques de l'huile de croton (irritation, vésicules, suppuration, enflure, cicatrisation lente mais invisible finalement), il ne s'est jamais produit de retentissement intestinal avec la résine vésicante.

D'autre part, l'huile débarrassée de la substance vésicante par lavage à l'alcool méthylique possède toujours des propriétés purgatives remarquables (non sans présenter encore une certaine toxicité générale). Ces constatations mettent hors de doute que les propriétés purgatives ne sont pas dues aux mêmes substances actives que les propriétés violemment irritantes. Nous pouvons ainsi confirmer les opinions de certains auteurs comme *Senier*¹⁾, *Warrington*²⁾, qui avaient déjà affirmé la multiplicité des substances actives de l'huile de croton. Ceci n'exclut pas que les phénomènes d'irritation, provoqués probablement jusqu'au niveau de la muqueuse intestinale³⁾ par l'ingestion de l'huile telle quelle, contribuent à activer, par une réaction de défense de l'organisme, la sécrétion et le péristaltisme intestinaux, et prennent ainsi part à la production de l'effet drastique de la drogue. Remarquons en passant que le glucoside de la graine, le crotonoside, est dépourvu d'une action quelconque lors de son ingestion par petite dose.

L'huile entière finalement, en application sur la peau, produit à dose suffisante, non seulement un effet vésicant, mais aussi un effet purgatif (un accident survenu au cours de la concentration d'un extrait alcoolique et qui aspergea d'huile une personne étrangère à nos travaux nous l'a montré nettement), contrairement à ce qui se passe avec la résine vésicante isolée. Il faut voir là encore une preuve de plus de la dualité (ou de la pluralité) des principes actifs de l'huile. Dans ce cas particulier, il est probable que la réaction inflammatoire de l'épiderme favorise la résorption de l'huile avec ses constituants purgatifs.

¹⁾ Pharmaceut. J. and Trans. [3] 8, 705 (1878) et 14, 446 (1883).

²⁾ Pharmaceut. J. 6, 382 (1865).

³⁾ Dans un cas d'empoisonnement criminel chronique par introduction quotidienne de quelques gouttes d'huile de croton dans les aliments, cas qui s'est terminé par la mort, *Barthe* (*Toxicologie chimique*, 1918) a constaté à l'autopsie des érosions superficielles de l'estomac et de la partie supérieure de l'intestin grêle; il a même pu retirer des dépôts sur la muqueuse du grêle une substance qui, appliquée sur la peau du lapin, a produit une éruption dérangeante.

IV. RÉSUMÉ.

Par des procédés presque purement physiques, on peut retirer à peu près quantitativement le porteur des propriétés vésicantes de la graine et de l'huile de croton, sous forme d'une résine de composition et de poids moléculaire assez constants. L'huile commerciale obtenue par expression de la graine contient 0,5 à 1⁰/₀₀, la graine entière contient jusqu'à 2,8⁰/₀₀ de ce produit. Il est neutre, il possède des fonctions éther-sel et des fonctions acétylables, il est non saturé.

Les propriétés purgatives et les propriétés vésicantes de l'huile et de la graine de croton doivent être attribuées à des substances actives différentes l'une de l'autre.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

**Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen IX.
Das thermische Verhalten der Sporopollenine**

von Fritz Zetzsche und Oskar Källin.

(30. III. 32.)

Die durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln aus den Kohlen erhaltenen Anteile stellen das Extrakt-Bitumen — abgekürzt: Ex.-Bitumen — dar, wobei allerdings bei der Verwendung von Pyridin auch humitische Substanzen mitgelöst werden. Der Extrakt-Anteil bleibt aber meistens bei den Steinkohlen unter 1%, wenn die Extraktionstemperatur nicht viel über 100⁰ ist. Mit steigender Extraktionstemperatur steigt auch die Ausbeute an Ex.-Bitumen. Man pflegt heute unter Druck mit Benzol (*Fischer* und *Glud*), Tetralin (*Berl*) oder Pyridin (*Wheeler*) bei 260—280⁰ zu extrahieren und kann so bis 10 und mehr Prozent Extrakt erhalten, das also hauptsächlich depolymerisierenden Vorgängen seine Entstehung verdankt. Den unlöslich bleibenden Rückstand nennt man Rest- oder Humuskohle. Das Ex.-Bitumen hat nach den Untersuchungen von *Fischer* und seinen Mitarbeitern und anderen Forschern Bedeutung für das Backvermögen und die Blähkraft einer Steinkohle bei der Verkokung.

In unserer VI. Mitteilung¹⁾ haben wir berichtet, dass die Gruppe der Gasflamm- und Gaskohlen reich an Polymer-Bitumen (Sporopolleninen, Cutinen und polymeren Harzen) sein kann. Es wird bei Temperaturen bis 100⁰ von keinem Lösungsmittel gelöst und schein-

¹⁾ Helv. 15, 412 (1932).

IV. RÉSUMÉ.

Par des procédés presque purement physiques, on peut retirer à peu près quantitativement le porteur des propriétés vésicantes de la graine et de l'huile de croton, sous forme d'une résine de composition et de poids moléculaire assez constants. L'huile commerciale obtenue par expression de la graine contient 0,5 à 1⁰/₀₀, la graine entière contient jusqu'à 2,8⁰/₀₀ de ce produit. Il est neutre, il possède des fonctions éther-sel et des fonctions acétylables, il est non saturé.

Les propriétés purgatives et les propriétés vésicantes de l'huile et de la graine de croton doivent être attribuées à des substances actives différentes l'une de l'autre.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

**Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen IX.
Das thermische Verhalten der Sporopollenine**

von Fritz Zetzsche und Oskar Källin.

(30. III. 32.)

Die durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln aus den Kohlen erhaltenen Anteile stellen das Extrakt-Bitumen — abgekürzt: Ex.-Bitumen — dar, wobei allerdings bei der Verwendung von Pyridin auch humitische Substanzen mitgelöst werden. Der Extrakt-Anteil bleibt aber meistens bei den Steinkohlen unter 1%, wenn die Extraktionstemperatur nicht viel über 100° ist. Mit steigender Extraktionstemperatur steigt auch die Ausbeute an Ex.-Bitumen. Man pflegt heute unter Druck mit Benzol (*Fischer* und *Glud*), Tetralin (*Berl*) oder Pyridin (*Wheeler*) bei 260—280° zu extrahieren und kann so bis 10 und mehr Prozent Extrakt erhalten, das also hauptsächlich depolymerisierenden Vorgängen seine Entstehung verdankt. Den unlöslich bleibenden Rückstand nennt man Rest- oder Humuskohle. Das Ex.-Bitumen hat nach den Untersuchungen von *Fischer* und seinen Mitarbeitern und anderen Forschern Bedeutung für das Backvermögen und die Blähkraft einer Steinkohle bei der Verkokung.

In unserer VI. Mitteilung¹⁾ haben wir berichtet, dass die Gruppe der Gasflamm- und Gaskohlen reich an Polymer-Bitumen (Sporopolleninen, Cutinen und polymeren Harzen) sein kann. Es wird bei Temperaturen bis 100° von keinem Lösungsmittel gelöst und schein-

¹⁾ Helv. 15, 412 (1932).

bar auch bei höheren Temperaturen bis etwa 180° nicht zersetzt. Unter den Bedingungen der Schmelzpunktbestimmung zeichnet sich bei den Sporopolleninen, die den Hauptteil des P.-Bitumens ausmachen, erst bei dieser Temperatur eine Zersetzung ab, die aber erst gegen 360° zur völligen Zersetzung unter Bildung pechartiger Produkte führt. Es ist nun wahrscheinlich, dass diese über ein so grosses Intervall verlaufende Zersetzung auch zur Bildung von Produkten führt, die in den oben genannten Lösungsmitteln löslich sind, die also bei der Druckextraktion entstehen und im Extrakt enthalten sind. Andererseits ist es für die Eigenschaften der Restkohle wichtig zu wissen, ob in ihr noch P.-Bitumen enthalten ist.

Wir haben deshalb rezentes (*Lycopodium-Sporonin*¹⁾) und fossiles Sporopollenin (*Geiseltal-Pollenin*²⁾, *Bothrodendrin*³⁾, *Tasmanin*³⁾ und die das *Lange-Sporonin* enthaltende Sporenkohle⁴⁾) in verschiedenen Medien bei Temperaturen bis 340° erhitzt und die jeweilige Gewichtsabnahme nach der Behandlung mit Lösungsmitteln quantitativ bestimmt.

Tabelle 1.

	Prozentuale Abnahme bei							
	130°	160°	200°	230°	260°	300°	315°	340°
Wasser	4,2	7,7 ⁵⁾	8,7	19,4	30,0		38,5	
„ Grösse μ	28,1	28,5	26,4	26,0	24,5		22,7	
„ + 0,1 g KOH ⁶⁾					26,5			
„ 0,3 g „ ⁷⁾					41,4			
Paraffin		4,3	15,7		29,5	41,5		75,0 N ₂
„ Grösse μ			26,0		24,1	23,0		18,3 CO ₂
„					32,7			
„ Grösse μ					24,4			
„ + 0,05 g KOH					34,3			N ₂
„ Grösse μ					24,2			
„ + 0,1 g H ₃ PO ₄					29,9			„
„ Grösse μ					23,7			
Glycerin			12,7		44,4			„
„ Grösse μ			25,6		23,9			
„					30,8			CO ₂
„ Grösse μ					24,4			
„ + 0,1 g KOH					21,8			N ₂
„ Grösse μ					24,3			
„ + 0,1 g H ₃ PO ₄					37,7			„
„ Grösse μ					24,2			

¹⁾ Helv. 14, 58 (1931).

²⁾ Helv. 14, 87 (1931).

³⁾ Helv. 15, 457 (1932).

⁴⁾ Helv. 15, 412 (1932).

⁵⁾ Der entsprechende Versuch mit einer Dauer von 8 $\frac{3}{4}$ Stunden ergab eine Abnahme von 11,2% und Grösse von 28,1 μ .

⁶⁾ Die Endreaktion war sauer.

⁷⁾ Die Endreaktion war alkalisch.

Angewandt wurden je 0,5000 g Lycopodium-Sporonin, je 10 g Paraffin bzw. Glycerin, oder je 3 g Wasser. Das Gas: Stickstoff oder Kohlendioxyd, wurde durch die Flüssigkeit geleitet. Als Heizmedium wurde ein Metallbad verwandt. Die Wasserversuche wurden im Einschlussrohr durchgeföhrt, das mehrfach mit Asbestpapier umwickelt wurde. Die Glycerin- und Paraffinversuche wurden je 7½ Stunden, die Wasserversuche je 2½ Stunden auf der angegebenen Temperatur gehalten. Um Störungen durch das abgespaltene Wasser auszuschalten, wurden die Versuche in einem Kragenkolben ausgeföhrt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Behandeln mit Pyridin, Ligroin, Eisessig, Wasser und Alkohol auf dem Wasserbade, dann wurde mit Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es wurden Glasfertieltiegel von *Schott & Gen.* 1 und 2 G 3 benutzt.

Ergebnis: Lycopodium-Sporonin wird bereits bei tieferer Temperatur als bisher angenommen, in Wasser schon bei 130°, in Paraffin bei 160° verändert. Die Grösse des Abbaus ist von der Natur des Mediums abhängig. In allen Fällen macht sich anfangs der charakteristische Schwelgeruch des Lycopodium-Sporonins bemerkbar und zeigt an, dass auch bei den tieferen Temperaturen nicht etwa nur Wasser abgespalten wird, das allerdings bis etwa 180° den Hauptanteil des Gewichtsverlustes ausmacht. Die Zersetzung verläuft unter Bildung saurer Produkte. In den Glycerinversuchen wurde viel Acrolein gebildet. In keiner Versuchsreihe wird das Sporonin aber in ausschliesslich lösliche Substanzen umgewandelt. Bei den Temperaturen der Druckextraktion bleiben durchschnittlich 70% unlöslich. Dass die Druckverhältnisse erst bei hohen Drucken der Depolymerisation entgegenwirken, ergibt sich aus dem Vergleich der Paraffin- mit den Wasserversuchen. Letztere bleiben erst von 260° (50 Atm.) hinter den Paraffinwerten zurück. Grössere Mengen gasförmiger Zersetzungsprodukte werden nicht gebildet, denn die Rohre der Wasserversuche wiesen in keinem Fall Überdruck auf.

Die ursprünglich hellgelbe Farbe geht mit steigender thermischer Beanspruchung allmählich in Braun über. Da zu erwarten war, dass mit den durch den Abbau angezeigten chemischen Veränderungen auch morphologische einhergingen, haben wir unser Material durch Hrn. *F. Kirchheimer*, Giessen, untersuchen lassen. Wir haben von den Befunden nur die Veränderung der jeweils statistisch ermittelten Durchschnittsgrösse hier aufgenommen. Die Werte befinden sich ebenfalls in Tabelle 1. Zur Beurteilung dieser Veränderungen, die ausnahmslos in einer Verkleinerung beruhen, diene, dass die Grösse des Lycopodium-Sporonins 28,4 μ , die der Lycopodium-Sporen 28,1 μ ist. Wir danken auch hier Hrn. *Kirchheimer* herzlichst für die gehabte Mühe. Es ist ersichtlich, dass die Grössenverringering besonders bei den hochehitzten Sporoninen ein ganz erhebliches Ausmass erreichen kann, aber relativ unabhängig von der

Art des Mediums und dem Masse des Abbaus und somit hauptsächlich eine Funktion der Temperatur ist. Abgesehen von diesen Veränderungen der Grösse zeigen die Sporen besonders jener der Wasserversuche gewisse Formänderungen¹⁾. Hr. *Kirchheimer* wird über diese a. a. O. berichten.

In folgender Übersicht sind nun die Ergebnisse der Versuche mit den oben genannten fossilen Sporopolleninen zusammengestellt. Die Arbeitsweise und Aufarbeitung waren dieselben wie in Tabelle 1.

Tabelle 2.

	Abnahme in Gew.-proz. bei					
	140°	160°	200°	260°	340°	
Geiseltal-Pollenin				31,2	75,0	Paraffin
Bothrodendrin				18,5	67,0	„
Tasmanin				12,8	68,3	„
Sporenkohle 4	1,7	3,6	3,8			Wasser 6½ Stdn.
„ 4		1,7		3,0	19,0	Paraffin
„ 4		3,1				Pyridin 6½ Stdn.

Ergebnis: Die fossilen Sporopollenine werden bei 260° wesentlich weniger als die rezenten zersetzt. Der Wert für das Geiseltal-Pollenin ist nur deshalb bei 260° gleich gross wie der des *Lycopodium-Sporonins*, weil es seinen hohen Schwefelgehalt schon unter 180° vornehmlich als Schwefelwasserstoff verliert. Der Temperaturstufe von 260° bei den fossilen entspricht die von 200° bei den rezenten Sporopolleninen. Von dieser Temperatur an setzt dann ein starker Abbau ein, so dass bei 340° kein grosser Unterschied mehr besteht. Abweichend von diesen Sporoninen verhält sich die Sporenkohle als Beispiel eines Steinkohlen-Sporonins, die bei 260° noch wenig angegriffen und selbst bei 340° bedeutend weniger als die andern Substanzen verändert wird. Leider stand uns nur noch von der Sporenkohle 4 mit einem Sporingehalte von 57% genügend Material zur Verfügung. Da sie also stark huminhaltig ist, ist es natürlich unsicher, wie sich der abgebaute Anteil auf Humin und Sporonin verteilt. Nach den Ergebnissen an den andern fossilen Sporopolleninen wird er grösstenteils aus dem Sporonin stammen, er bleibt aber auch im günstigsten Falle mit 5,3% bei 260° und 33,3% bei 340° weit unter den Werten aller andern untersuchten Substanzen.

Die Druckextraktion der Steinkohlen erfasst demnach nur einen kleinen Teil des jeweils vorhandenen P.-Bitumens. Der grösste Teil bleibt ungelöst in der Restkohle. Man darf diese also nicht

¹⁾ Vgl. die folgende Mitteilung.

ohne nähere Prüfung — z. B. nach der von uns beschriebenen Methode¹⁾ — mit Humuskohle gleichsetzen, wie es kürzlich noch *Berl* und *Schmidt* taten²⁾. Die löslich werdenden Anteile bei der Erhitzung sowohl der rezenten wie der fossilen Sporopollenine haben grösstenteils harzartigen Charakter und befinden sich vor allem im γ_2 - und γ_3 -Anteil des Druckextraktes.

Die Farbe der erhitzten Spononine ist dunkler als die des Ausgangsmaterials.

Ferner haben wir festgestellt, ob zwischen dem Ex.-Bitumen- und P.-Bitumengehalte einer Steinkohle eine Beziehung besteht. Hierzu wurden die unten aufgeführten Kohlen bei 100° erschöpfend mit Pyridin ausgezogen. Höhere Temperaturen wandten wir, um jede Depolymerisation zu vermeiden, nicht an. Aus folgender Übersicht ergibt sich, dass vorläufig keine Beziehung zwischen den beiden Bitumenarten festzustellen ist. Wir fügen noch einige Werte für die Benzolextraktion bei 150° bei, die wir Hrn. *Schläpfer* bestens verdanken.

Tabelle 3.

%	Gasflammkohlen		Gaskohlen				Fettkohle Neumühl	Sporenkohle 2 Oberschl.
	La Houve	Brassert 1	Heinitz	Ober-schl.	Brassert			
					33	36		
P.-Bit.	14,2	17,2	8,6	11,5	10,0	13,9	2,6	64,1
Ex.-Bit. (Pyridin)	2,7	7,3	10,8	9,0	3,3	5,3	2,9	11,0
Ex.-Bit. (Benzol)	1,3		2,7				2,0	

Wir erwähnen noch, dass das nach unserer Methode durch Bromierung und Nitrierung erhaltene Lycopodium-Spononin mit einer Durchschnittsgrösse von 28,2 μ gegenüber unbehandeltem Spononin von 28,4 μ eine unerhebliche Grössenveränderung zeigt. Man erhält demnach nach unserer Isolierungsmethode die Membranen in der Grösse, wie sie in den Gesteinen vorliegen, eine Feststellung, die für ihre Benutzung für paläobotanische Zwecke wertvoll ist, denn *Kirchheimer* hat nachgewiesen, dass durch die Anwendung von Kalilauge oder Salpetersäure nicht unerhebliche Grössenveränderungen auftreten können.

Bern, Institut für organische Chemie der Universität.

¹⁾ Braunkohle 31 (1932).

²⁾ A. 493, 103 (1932).

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen X. Die Inkohlungstemperatur der Steinkohlen

von Fritz Zetzsche und Oskar Kälin.

(30. III. 32.)

Zur Entscheidung, wie sich der nach erfolgter thermischer Beanspruchung aus der Sporenkohle extrahierbare Anteil auf das *Lange-Sporonin* und das *Humin* verteilt¹⁾, wandten wir auf den Rückstand (Restkohle) die früher beschriebene quantitative Bestimmungsmethode²⁾ an. Hierbei fanden wir, dass die Ausbeute weit mehr anstieg, als dem Substanzverluste der Kohle durch Extraktion entsprach. Wir haben daraufhin sämtliche vorstehend beschriebenen, thermisch behandelten Sporopollenine den Bedingungen unserer Methode unterworfen.

In der folgenden Tabelle³⁾ I sind die Veränderungen der Ausbeute durch die jeweiligen Faktorwerte dargestellt. Nur bei der Sporenkohle 4, die ja infolge ihres Humingehaltes kein reines Sporonin darstellt, wurde die prozentuale Ausbeute an Brom-Nitro-Produkt angegeben, wobei allerdings der Extraktionsverlust bei den jeweiligen Temperaturen berücksichtigt werden musste. Die Werte beziehen sich also auf nicht extrahierte Kohle.

Ergebnis: Die *Lycopodium*-versuche lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe (2 und 6) ergibt Faktoren, die mit der Temperatur steigen. In diese Gruppe scheint auch 7 zu gehören. Die zweite Gruppe enthält Werte, die anfangs stark absinken, um bei 260° ein Minimum zu erreichen, dem dann ein sehr rasches Ansteigen folgt. Die thermische Beanspruchung führt also bei dieser Gruppe unabhängig von der Menge der dabei löslich werdenden Produkte anfangs zu einer Erniedrigung des Faktors, d. h. zu einer Erhöhung der Ausbeute an Brom-Nitro-Produkt. Von ungefähr 260° an sinkt dann die Ausbeute um so rascher, je näher das Sporonin seinem Zersetzungspunkte von ca. 360° gekommen ist. Die erste Gruppe, die allerdings nur durch Stichproben charakterisiert ist, bietet das Bild der mit steigender thermischer Beanspruchung fallenden Ausbeute.

Die fossilen Produkte (8—13), die bisher nur in Wasser und Paraffin erhitzt wurden, verhalten sich völlig gleich wie das *Lycopodium-Sporonin* unter den entsprechenden Bedingungen. Eine Ausnahme macht das *Tasmanin* insofern, als sein 340°-Wert noch unter

¹⁾ Vgl. IX. Mittlg. vorstehend.

²⁾ Helv. 15, 412 (1932).

³⁾ Vgl. hierzu Tabelle 1 und 2 in der vorstehenden IX. Mittlg.

dem von 260° liegt während die Sporenkohle sich ganz der Gruppe 2 einreihet. Die besonders stark ansteigenden Werte des Geiseltal-Pollenins sind, wie kürzlich mitgeteilt¹⁾, vor allem auf die mit der Erhitzung eingehende Entschwefelung zurückzuführen, die das Produkt oxydationsbeständiger macht. Die Tasmaninwerte lassen erkennen, dass die Ölschiefer-Sporonine sich auch hier etwas anders als die inkohlten Sporopollenine verhalten.

Tabelle I.

	100° ²⁾	130°	160°	200°	230°	260°	300°	315°	340°
1. Lycopodium Wasser . . .	0,5750	0,5545	0,5369	0,5350	0,5047	0,4912		0,5574	
2. Lycopodium Wasser + 0,1 g KOH ³⁾ . . .	0,5750					0,7319			
3. Lycopodium Paraffin . . .	0,5750		0,5491	0,5137		0,4675	0,4789		3,023
4. Lycopodium Paraffin + 0,05 g KOH .	0,5750					0,5150			
5. Lycopodium Paraffin + 0,1 g H ₃ PO ₄ .	0,5750					0,4744			
6. Lycopodium Glycerin . . .	0,5750			0,5707		0,6703			
7. Lycopodium Glycerin + 0,1 g KOH . .	0,5750					0,5767			
8. Geiseltal-Pol- lenin	45,45			2,932		0,8922			
9. Bothrodendrin Paraffin	0,6500					0,5688			
10. Tasmanin- Paraffin	0,5901					0,5234			0,5138
11. Sporenkohle Wasser	87,0	88,0	96,1	100,9					
12. Sporenkohle Paraffin	87,0		95,2			110,9			64,6
13. Sporenkohle Pyridin	87,0		97,0						

Im ganzen aber zeigt sich an den Faktoren der Brom-Nitro-Produkte, dass die Sporopollenine thermolabiler sind, als schon die Abbauzahlen ergaben, oder dass die Bestimmung des Faktors der Brom-Nitro-Substanzen ein empfindlicherer Nachweis auf stattge-

¹⁾ Helv. 15, 462 (1932).

²⁾ Es sind hier die Helv. 15, 424—426 (1932) ermittelten Faktorwerte eingesetzt.

³⁾ Lycopodium, Wasser + 0,3 g KOH ergab bei 260°: 0,5332.

habte thermische Beanspruchung der Sporopollenine ist, als das Mass des dabei erfolgten Abbaus. Am besten ergibt sich dies aus dem Verhalten der Sporenkohle, bei der bis 260° der Abbau klein, die Ausbeuteänderungen als Brom-Nitro-Produkt aber ebenso gross wie beim *Lycopodium-Sporonin* ist. Die Faktoränderungen sind ferner mehr als das Mass des Abbaus ausser von der erfolgten thermischen Beanspruchung von der chemischen Natur des Mediums abhängig.

Für die quantitative Bestimmung des P.-Bitumens dürfen die Kohlen nicht über 100° erwärmt werden, da sonst infolge Steigens der Ausbeute an Brom-Nitro-Produkt ein höherer P.-Bitumengehalt vorgetäuscht wird.

Die Frage nach der Inkohlungstemperatur der Braun- und Steinkohlen ist noch offen. Nur für den Torf, der sich unter unsern Augen bildet, ist entschieden, dass die Temperaturen unserer Erdoberfläche zu seiner Bildung ausreichend sind. Für die Entstehung der Braun- und Steinkohlen nimmt man dagegen erhöhte Temperaturen an. *Berl* und *Schmidt* haben soeben¹⁾ die diesbezüglichen Gesichtspunkte zusammengestellt, so dass auf sie verwiesen sei. Die Minimal-Temperatur dürfte durch die geothermische Tiefenstufe festgelegt sein. Für die Maximal-Temperatur lassen sich bisher keine begründeten Angaben machen, wenn man nicht die von *Berl* und *Schmidt* zur künstlichen Inkohlung von Cellulose als ausreichend befundene Temperatur von etwa 350° als Maximalwert ansetzen will. Es ist ferner wahrscheinlich, dass die Inkohlungstemperatur der Braunkohlen niedriger als die der Steinkohlen gewesen ist.

Die oben aufgeführten Daten lassen sich nun für eine auf experimenteller Grundlage beruhende Festlegung der Inkohlungstemperatur der Steinkohlen auswerten.

Das gleichsinnige Verhalten des *Lycopodium-Sporonins* und des *Lange-Sporonins* in der Sporenkohle sowohl bei der Druckerhitzung in Wasser wie bei der Erhitzung in Paraffin bei Atmosphärendruck lassen sich so deuten, dass das Steinkohlen-Sporonin noch nicht den Temperaturen ausgesetzt war, die eine Faktoränderung bedingen. Die maximale Inkohlungstemperatur der oberschlesischen Gaskohle, aus der die Sporenkohle stammt, fällt demnach mit der Temperatur zusammen, bei der sich eine Faktoränderung bemerkbar macht, das wäre unter der Berücksichtigung der Fehlergrenzen unserer Methode bei 130—140°. Die wirkliche Inkohlungstemperatur muss nun aber unter diesen Werten gelegen haben, da unsere Versuche mit 6½ Stunden wahrscheinlich zu kurzfristig waren und ein zumindest jahrhundertlanges Verweilen auf dieser Grenztemperatur

¹⁾ A. 493, 101 (1932).

ebenfalls durch die Zeitwirkung den Effekt erhöhter Temperatur verursacht hätte. Man muss also die Inkohlungstemperatur tiefer ansetzen und kommt so auf Werte um 100° , die sich nun in der Mehrzahl der Fälle nicht mehr weit von der Minimal-Temperatur entfernen. Unberücksichtigt ist bei diesen Überlegungen die Wirkung des Druckes geblieben, der sicherlich bei der Entstehung der Steinkohlen eine wesentliche Bedeutung hatte. Hoher Druck dürfte allerdings der thermischen Beeinflussung bis zu einem gewissen Grade entgegengewirkt haben, scheint aber soweit es sich bisher beurteilen lässt, keine erhebliche Heraufsetzung der Inkohlungstemperatur zu rechtfertigen. Wir schliessen das aus den geringen Unterschieden, die sich aus dem Vergleich der Abbau-¹⁾ und Faktorzahlen des mit dem in Wasser druckerhitzten und des mit dem in Paraffin unter Atmosphärendruck erhitzten Lycopodium-Sporonins ergeben ²⁾).

Gegen die Deutung unserer Versuche lässt sich u. E. besonders der Einwand machen, dass die Kohle zwar in der Hauptinkohlung auf höhere Temperatur, als wir annehmen, erhitzt war, aber durch die langandauernde Wirkung der Nachinkohlungstemperatur, die allerdings unter jener der Hauptinkohlung gelegen hat, eine erneute Veränderung aller ihrer Bestandteile, also auch der Sporopollenine erlitten hat, die zur Bildung erneut thermolabiler Produkte geführt hat, so dass man unter Umständen nur die durch die geothermische Tiefenstufe maximal erreichte Temperatur an den Faktoränderungen ablesen könnte. Das so völlig gleichsinnige Verhalten des Lycopodium-Sporonins und des *Lange*-Sporonins, das besonders bei einer graphischen Darstellung der angeführten Werte ersichtlich wird, scheint uns durchaus dagegen zu sprechen.

Zur Lösung der hier angeschnittenen Frage wird man vorteilhaft sich nicht nur eines Kriteriums, wie es die Faktoränderungen sind, sondern möglichst vieler bedienen. So kann man mit der Farbänderung des Brom-Nitro-*Lange*-Sporonins ebenfalls eine nur wesentlich unempfindlichere Temperaturmessung vornehmen. Die auf 200° erhitzte gibt ein schokoladebraunes, wie das Ausgangsmaterial, die auf 260° erhitzte ein dunkel-schokoladebraunes und die auf 340° erhitzte Sporenkohle ein dunkelbraunes Brom-Nitro-Produkt. Die Knappheit an Material verhinderte uns, die zwischen 200° und 260° erhitzte Kohle zu prüfen. Nach diesem Befunde liegt aber die Inkohlungstemperatur unter 260° .

Ein weiterer Weg kann mit dem Studium der morphologischen Veränderungen beschritten werden, das sich aber nicht nur auf die

¹⁾ Vgl. Tabelle 1 der vorstehenden IX. Mittlg.

²⁾ Zur Klärung der Druckwirkungen werden Versuche unter hohen Drucken ausgeführt.

Grössenveränderungen, sondern vielmehr auf alle Strukturänderungen erstrecken muss. Hrn. *Kirchheimer*¹⁾ verdanken wir folgende Angaben über die mit Wasser druckerhitzten *Lycopodium*-Sporen:

- 130°: Die Exospore sind kaum deformiert und nicht korrodiert, ihre Struktur ist gewahrt.
- 160°: Deformierte Individuen finden sich unter dieser Probe kaum, die Korrosion hat sich nur unwesentlich ausgewirkt. Die Netzmaschen erscheinen undulös.
- 200°: Die Beteiligung deformierter Individuen ist sehr ansehnlich. Die Netzmaschen der Exospore sind undulös verändert.
- 230°: Unter den Exosporen finden sich solche mit Anzeichen der Korrosion. Die Gitterleisten sind undulös verändert.
- 260°: Die Exospore sind vollkommen desorganisiert und haben die idiomorphe Begrenzung gänzlich verloren. Die Skulptur ist vollkommen verloren gegangen, es treten Knötchen und Granula auf.
- 260°: (Probe mit 0,1 g KOH erhitzt). Zahlreiche korrodierte und deformierte Exospore, deren Gitterleisten undulös verändert sind.
- 315°: Auffällig ist die grosse Zahl der deformierten Individuen mit oder ohne Korrosions Spuren, die zum Teil fast ganz der tetraedrisch-kugeligen Form entbehren. Die Skulptur der Exospore ist weitgehend verändert, runzlig-knotig, die Netzmaschen sind als solche nicht mehr zu erkennen.

Nach diesen Befunden darf eine Temperatur von 200° als die angesehen werden, bei der sich beachtenswerte Veränderungen ergeben. Die bei 260° und 315° auftretenden Knoten deuten wir als Schmelzerscheinungen. Die völlige Destruktion der auf 260° erhitzten Sporen, die damit im Gegensatz zu den auf 315° erhitzten stehen, führen wir auf eine längere Anheizdauer zurück. Ähnliche Erscheinungen wie bei dem auf 260° und 315° erhitzten Sporonin hat *F. Kirchheimer*²⁾ an den Sporenmembranen der am Meissner bei Kassel durch Basalterruption kontaktmetamorphisch veränderten Braunkohle (Stängelkohle) beobachtet, so dass man auf Grund der Befunde am *Lycopodium*-Sporonin die maximale Temperatur auf 260—315° für die untersuchte Schicht annehmen kann. Ähnliche Beobachtungen hat man aber unseres Wissens an Steinkohlen-Sporen bisher nicht gemacht. Die Bedingungen, unter denen die obige Braunkohle durch das Eruptivgestein einer zweiten Inkohlung unterworfen wurde, dürften weitgehend mit denen unserer Wasserversuche übereingestimmt haben, da die Braunkohlen sehr wasserreich zu sein pflegen und nach unsern bisherigen Untersuchungen³⁾ sich die Braunkohlen-Sporopollenine noch nicht stark von den rezenten Substanzen unterscheiden.

Auch Steinkohlen sind mitunter einer zweiten Inkohlung unterlegen, die im Gefolge meist tektonischer Verlagerungen der Schichten durch die dabei auftretende Reibungswärme verursacht war. In solchen Fällen sind auch die Sporopollenine weitgehend zerstört worden, wie wir es am Beispiel der Ruhrfettkohle Neumühl gezeigt

¹⁾ Hr. *Kirchheimer* hat unser gesamtes Material morphologisch untersucht und wird seine Ergebnisse a. a. O. veröffentlichen.

²⁾ Wir sind Hrn. *Kirchheimer* für diese Mitteilung und seine Bemühungen zu grossem Dank verpflichtet. ³⁾ *Helv.* 15, 459 (1932).

haben¹⁾. *Stach* hat die dadurch erfolgte stärkere Inkohlung treffend Inkohlungsprung genannt. Doch zeigen nach unsern Untersuchungen derartige Kohlen nicht die Erscheinungen der Meissnerkohle bezüglich der Sporenmembranen. Wir sehen die Ursache hierfür in dem höheren Schmelzpunkte der bereits inkohlt gewesenen Steinkohlen-Sporonine und darin, dass diese zweite Inkohlung nicht mehr im wässrigen Medium erfolgt ist, da die Steinkohlen bereits recht wasserarm sind. Für diese Inkohlung dürften mehr die Bedingungen vorgelegen haben, wie bei unsern Versuchen in Paraffin, bei denen die Membran zwar auch verändert, aber nicht völlig destruiert wird. Aus den morphologischen Befunden darf man demnach ebenfalls auf eine Inkohlungstemperatur der Gasflamm- und Gaskohlen von unter 200° schliessen, wenn man nicht annehmen will, dass die Hauptinkohlung bereits an fast trockenem Material erfolgt ist.

Wir fassen unsere Ansicht über die maximale Inkohlungstemperatur der Steinkohlen (Gasflamm- und Gaskohlen) dahin zusammen, dass sie jedenfalls unter 200°, wahrscheinlich sogar in der Nähe von 100° gelegen hat.

Ganz unabhängig aber von allfälligen Beziehungen der Faktoränderung zur Inkohlungstemperatur ergibt sich, dass nicht nur die rezenten, sondern auch die Steinkohlen-Sporopollenine schon bei Temperaturen von wenig über 100° an thermolabil sind, d. h. sie werden tiefgreifend konstitutiv verändert. Andere Deutungen wird man den Faktoränderungen kaum geben können. Mit diesen Änderungen werden auch solche des kolloiden Zustandes einhergehen. Diese erstmalig an einem Kohlenbaustoff analytisch festgestellte Veränderung lehrt, dass schon kleine Temperaturerhöhungen einen Kohlenbaustoff merklich verändern können und lässt erwarten, dass auch die wichtigste Baustoffgruppe: die der Humine ähnliches Verhalten zeigt. *P. Schläpfer* hat sichergestellt²⁾, dass eine Erwärmung der Steinkohle auf 150—250° während nur 5—20 Minuten in Luft, Stickstoff oder im Vakuum das Bläh- und Treibvermögen verringern bzw. zerstören kann und führt diese Erscheinung — u. E. nunmehr zu Recht — auf kolloidchemische Vorgänge, Depolymerisationen und Polymerisationen zurück³⁾. Welcher Art aber diese konstitutiven Änderungen sein können, wird sich nur durch eine Konstitutionsermittlung auf chemischer Basis ergeben, die wir für die Sporopollenine seit einiger Zeit im Gange haben.

Bern, Institut für organische Chemie.

¹⁾ Helv. 15, 419 (1932) und Braunkohle 31, (1932).

²⁾ Beitrag zur Denkschrift anlässlich des 50jährigen Bestehens der Eidg. Materialprüfungsanstalt an der Eidg. Technischen Hochschule, 1931.

³⁾ Auch die Verbrennungswärme nimmt schon bei kurzer Vorerwärmung auf 200° um mehrere Prozente ab. (*Schläpfer* und *Müller*, Bericht 55, 33 (1931) der Eidg. Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. Zürich.

Polyterpene und Polyterpenoide LXIX¹⁾.

Zur Kenntnis der Harzsäuren des Manila-Elemi

von L. Ruzicka, E. Eichenberger, M. Furter, M. W. Goldberg
und R. L. Wakeman.

(2. IV. 32.)

Der krystallisierte Hauptbestandteil der Harzsäuren des Manila-Elemi ist die α -Elemolsäure²⁾, der von *Tschirch* und *Cremer*³⁾ die Formel $C_{35}H_{56}O_4$ und später von *Lieb* und *Schwarzl*⁴⁾ $C_{27}H_{42}O_3$ erteilt wurde, welche letztere sowohl von *Bauer* und *Dimokostoulos*⁵⁾, wie auch von *Ruzicka*, *Hosking* und *Wick*⁶⁾ bestätigt wurde. Vor kurzem haben *Lieb* und *Mladenovic*⁷⁾ sowie *Mladenovic*⁸⁾ allein gezeigt, dass einige Derivate der α -Elemolsäure eine Zusammensetzung aufweisen, die der Formel $C_{30}H_{48}O_3$ für die α -Elemolsäure entsprechen. *Ruzicka* und *Furter*⁹⁾ fanden dann tatsächlich für die von *R. L. Wakeman* gründlich gereinigte α -Elemolsäure vom Smp. 218—219° (nicht korr.) diese Zusammensetzung, sowohl auf Grund der Analyse wie auch der Titration¹⁰⁾. Die Säure der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$ schmilzt dagegen etwa 2—3° tiefer.

Diese Tatsachen zwingen dazu, die Methoden und die Resultate, die zur Ermittlung der Bruttoformel der α -Elemolsäure und ihrer Derivate dienen, einer gründlichen Kritik zu unterziehen.

Da alle unsere Analysenwerte durch Kontrollbestimmungen sichergestellt sind, so muss der Mindergehalt von ca. 0,6% C und 0,4% H der Präparate der α -Elemolsäure vom Smp. 215—216° und ihrer Derivate auf die Beimengung einer schwer abzutrennenden sauerstoffreicheren Verbindung zurückzuführen sein, deren Isolierung in krystallisierter Form bisher noch nicht gelungen ist. *Mladenovic* und *Lieb*¹¹⁾ konnten dagegen im Manila-Elemi eine neue Säure $C_{30}H_{50}O_3$ isolieren, die sie γ -Elemolsäure nannten, und die bei 281° schmilzt und eine bei 180° schmelzende Acetylverbindung liefert. Wir haben ferner bei einer fraktionierten Krystallisation des rohen Harz-

¹⁾ LXVIII. Mittlg. Helv. 15, 634 (1932).

²⁾ Wir werden künftig ausschliesslich diese Bezeichnung anstatt „Elemisäure“ gebrauchen. ³⁾ Arch. Pharm. 240, 298 (1902).

⁴⁾ M. 45, 51 (1924).

⁷⁾ M. 58, 59 (1931).

⁵⁾ Arch. Pharm. 269, 218 (1931).

⁸⁾ M. 59, 7, 228 (1932).

⁶⁾ Helv. 14, 811 (1931).

⁹⁾ Helv. 15, 472 (1932).

¹⁰⁾ Das von *Lieb* und *Schwarzl* durch Titration ermittelte Mol.-Gew. (= 433,4) der unreinen Elemolsäure der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$ vom Smp. 215—216° liegt ziemlich genau zwischen dem der Formel $C_{27}H_{42}O_3$ (= 414,3) und $C_{30}H_{48}O_3$ (= 456,4) entsprechenden.

¹¹⁾ M. 58, 69 (1931).

säuregemisches aus Manila-Elemi eine andere, bisher unbekannte Säure der Zusammensetzung $C_{30}H_{46}O_3$ vom Smp. 218—219° aufgefunden, die sich in der Krystallgestalt deutlich von der α -Elemolsäure unterscheidet und mit derselben gemischt eine Schmelzpunktsdepression um etwa 10° erleidet. Der Methylester der neuen Säure gibt mit Methylmagnesiumjodid zum Unterschied von den Estern der α -Säure kein Methan, woraus also folgt, dass das dritte Sauerstoffatom in Form einer Keto- oder Äthergruppe gebunden sein muss. Wir haben diese Säure daher vorläufig als δ -Elemisäure bezeichnet.

Auf Grund der ganzen Vorgeschichte drängt sich die Frage auf, ob nun die Bruttoformeln dieser Säuren wirklich endgültig entschieden sind und ferner ob die Säuren tatsächlich einheitlich sind. Da auch die bei sorgfältigstem Arbeiten gewonnenen Analysenwerte kaum Sicherheit bieten zur Unterscheidung zwischen den benachbarten Homologen¹⁾, so bleibt die letzte Entscheidung der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Titration vorbehalten, für das im allgemeinen eine Abweichung von etwa ± 4 von der Theorie erlaubt sein dürfte. Unsere Werte für die α - und die δ -Säure entsprechen dieser Forderung, weniger dagegen die Titrationswerte der γ -Säure (470,9 und 467,3) von *Mladenovic* und *Lieb*, die sich mehr dem Molekulargewicht des höheren Homologen $C_{31}H_{52}O_3$ (= 472,4) nähern²⁾.

Für die Einheitlichkeit der von uns untersuchten beiden Säuren möchten wir aber dennoch keine Gewähr übernehmen. Die Schmelzpunkte liegen zwar innerhalb etwa 1—2°. Weniger scharf ist dagegen der Schmelzpunkt der mit Diazomethan bereiteten Methylester. Derjenige der δ -Säure sintert bei 105° und schmilzt bei etwa 111 bis 112°. Oftmaliges Umlösen änderte an diesem Verhalten nichts. Noch weniger scharf schmilzt der Methylester der α -Säure. Auch bei wiederholtem Umlösen sintert er schon etwa 10° unterhalb des Schmelzpunktes, der nicht einmal konstant bleibt, sondern bei verschiedenen Krystallisationen um 130° herum schwankt. Da die Analysen der Ester genau auf die aus den Säuren abgeleiteten Formeln stimmen, so wäre in erster Linie daran zu denken, dass man es mit Gemischen von Isomeren zu tun hat³⁾, deren Vorliegen auch bei wesentlich schärferem Schmelzpunkt in der Reihe der höheren Terpenverbindungen nie völlig ausgeschlossen werden kann. Die Verhältnisse dürften hier im allgemeinen ähnlich liegen, wie bei den

¹⁾ Die Unterschiede in den Prozentzahlen sind dabei etwa 0,2.

²⁾ Wir möchten allerdings den bisher veröffentlichten Werten der von *Lieb* und Mitarbeitern sowie von *Mladenovic* ausgeführten Titrations der Elemolsäure und ihrer Derivate keinen entscheidenden Wert beimessen, da sie anscheinend nicht mit der für solche Zwecke nötigen Sorgfalt ausgeführt sind. Diese Werte stimmen auch meistens schlecht mit den aus den Analysen sich ergebenden Formeln überein.

³⁾ Wir sind damit beschäftigt, an Hand einer grösseren Menge von α -Elemolsäuremethylester eine Trennung des Gemisches zu versuchen.

flüssigen Terpengemischen. Als Stütze für diese Anschauung dienen auch unsere Befunde beim Eudesmol und noch nicht veröffentlichte Beobachtungen bei verschiedenen anderen Sesqui- und Polyterpenen.

Der Methylester der α -Elemolsäure siedet im Hochvakuum sehr scharf und liefert, wenn auch erst nach oftmaligem Umkrystallisieren ein scharf und konstant bei 144—145° schmelzendes Produkt der erwarteten Zusammensetzung $C_{31}H_{50}O_3$, das aus dem ursprünglichen Estergemisch durch Isomerisierung bei der Destillation entstanden ist. Die Analysenwerte des früher von uns untersuchten amorphen Estergemisches der Elemisäure, das nur durch Destillation gereinigt war, stimmte auf die Formel $C_{28}H_{44}O_3$. Noch wesentlich niedriger waren die von *Lieb* und *Schwarzl* beim undestillierten Methylester erhaltenen Werte, die wohl auf die Beimengung von Autoxydationsprodukten hindeuten.

Beim Äthylester der α -Elemolsäure sieht man sogar, dass die Analysenwerte nicht immer mit dem Schmelzpunkt eines Präparates parallel gehen. Wir haben den von uns früher bereiteten, nur durch Destillation gereinigten Äthylester der Elemisäure, der auf die Formel $C_{29}H_{46}O_3$ stimmte und bei langem Stehen allmählich krystallisierte, durch Umkrystallisieren gereinigt. Ein nach oftmaligem Umlösen erhaltenes, gut krystallisiertes Präparat vom Smp. 127 bis 128° (völlig klar erst bei 134°) gab wieder auf $C_{29}H_{46}O_3$ stimmende Analysenwerte. Erst nochmaliges Destillieren und Zerlegen in zwei Fraktionen lieferte bei wiederholtem Umkrystallisieren des von 263—265° (0,3 mm) siedenden Anteils, ein bei 132,5—134° schmelzendes Präparat der richtigen Zusammensetzung $C_{32}H_{52}O_3$. Die gleiche Zusammensetzung wies auch das aus dem bis 270° siedenden Nachlauf durch nur zweimaliges Umkrystallisieren hergestellte, bei etwa 123—125° unscharf schmelzende Präparat auf. Die Molekularrefraktionen beider letztgenannten Präparate sprechen für die Anwesenheit zweier Kohlenstoffdoppelbindungen in Übereinstimmung mit unseren früheren Befunden bei den Estern, deren Analysen der Säureformel $C_{27}H_{42}O_3$ entsprachen. Auch die Molekularrefraktion des Methylesters der δ -Elemisäure stimmt für zwei Doppelbindungen.

Wir haben ferner einige der Derivate, die *Lieb* und *Mladenovic* zur Aufstellung der Formel $C_{30}H_{45}O_3$ für die α -Elemolsäure führten, nach deren Angaben hergestellt und untersucht. Bei der Acetylemolsäure sowie der durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Elemolsäure-dibromid gewonnenen Bromsäure stimmten unsere Analysenresultate gut mit den angegebenen überein. Die durch Bromwasserstoffanlagerung an die Elemolsäure entstehende Verbindung zeigte dagegen ein abweichendes Verhalten und erwies sich deutlich als ein Gemisch. Wir haben schon wiederholt darauf hingewiesen, dass man es womöglich vermeiden sollte, Verbindungen, die durch

Eintritt von Brom ins Kohlenstoffgerüst entstanden sind, zur Entscheidung von Bruttoformeln heranzuziehen, da man kaum über deren Einheitlichkeit sicher sein kann.

Interessant liegen auch die Verhältnisse bei der durch Oxydation der α -Elemolsäure mit Chromsäure erhaltlichen α -Elemonsäure. *Lieb* und *Schwarzl* sowie *Bauer* und *Dimokostoulos* geben für ein bei 274° schmelzendes Präparat Analysenwerte an, die der Formel $C_{27}H_{40}O_3$ entsprechen. Unsere Elemonsäure der gleichen Zusammensetzung besass den Smp. 265° und lieferte uns jetzt bei wiederholtem weiteren Umkrystallisieren ein konstant bei 276° schmelzendes Präparat, dessen Analyse und Titration genau auf die Formel $C_{30}H_{48}O_3$ stimmten. Das von *Mladenovic*¹⁾ kürzlich beschriebene Präparat mit den gleichen Analysenwerten²⁾ schmolz auch bei 274° . Da es sich in allen Fällen um unkorrigierte Schmelzpunkte handelt, so könnte den Präparaten von *Lieb* und *Schwarzl* sowie von *Bauer* und *Dimokostoulos* eine Verunreinigung, die wohl die Analysenwerte, aber nicht den Schmelzpunkt beeinflusste, beigemischt gewesen sein.

Bauer und *Dimokostoulos* hatten ein bei 230 — 231° schmelzendes Oxim der Elemonsäure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{41}O_3N$ beschrieben, während *Lieb* und uns früher die Gewinnung desselben nicht gelang. Wie uns verschiedene Versuche (auch bei andern verwandten Ketosäuren) zeigten, liegen die Ursachen des früheren Misslingens darin, dass wir in wasserfreier Lösung arbeiteten. Man kann bei gewissen Ketosäuren nur dann eine glatte Oximierung erreichen, wenn man wässrig-alkoholische Lösung anwendet. Wir haben jetzt so aus unserer α -Elemonsäure vom Smp. 276° ein bei 236° schmelzendes Oxim der richtigen Zusammensetzung $C_{30}H_{47}O_3N$ gewinnen können.

Ein weiteres Beispiel, wie wenig ausschlaggebend der Schmelzpunkt für die Beurteilung der Reinheit eines Elemonsäure-derivates sein kann, bietet auch der Methylester der Elemonsäure. Wir analysierten früher ein bei $146,5$ — 147° schmelzendes Präparat, das die Zusammensetzung $C_{28}H_{42}O_3$ aufwies, und krystallisierten jetzt dasselbe wiederholt um. Man erhielt schliesslich ein bei 160 — 161° schmelzendes Produkt mit unveränderten Analysenwerten. Dagegen konnten wir aus reiner α -Elemonsäure einen nur wenig höher, bei etwa 162° , schmelzenden Methylester gewinnen, dessen Analyse und Titration der erwarteten Zusammensetzung $C_{31}H_{48}O_3$ entsprachen. Bemerkenswert ist die Molekularrefraktion dieses Esters, die nur einer Kohlenstoffdoppelbindung entsprach. Es muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben zu entscheiden, ob dieser Ester tatsächlich nur einfach ungesättigt ist.

¹⁾ M. 59, 7 (1931).

²⁾ Die Werte der Titration weichen auch hier stark von der Theorie ab (Gef. 434,5 und 446,3, Ber. 454,4).

Die Analysenwerte der aus den verschiedenen Elemonsäuremethylestern hergestellten Oxime standen mit denen der zugehörigen Ester im Einklang. Wir hatten früher ein bei 184° schmelzendes Oxim des Elemonsäure-methylesters beschrieben. Dasselbe wurde nochmals umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert und scharf blieb. Die Analysen entsprachen wieder der damals gefundenen Zusammensetzung $C_{23}H_{43}O_3N$. Aus reinem α -Elemonsäure-methylester $C_{31}H_{48}O_3$ vom Smp. 162° war dagegen leicht ein bei 188° schmelzendes Oxim der Zusammensetzung $C_{31}H_{49}O_3N$ zu erhalten.

Durch Oxydation mit Chromsäure des von uns beschriebenen Gemisches der Hydrierungsprodukte der α -Elemolsäure¹⁾ und oftmalige fraktionierte Krystallisation des entstandenen Produktes isolierten wir eine konstant bei 295 — 296° schmelzende Dihydro- α -elemolsäure, deren Analyse und Titration genau auf die erwartete Formel $C_{30}H_{48}O_3$ stimmten. $[\alpha]_D$ war $-93,5^{\circ}$ (in Chloroform). Im Gegensatz dazu erhielten *Bauer* und *Dimokostoulos* durch katalytische Hydrierung ihrer Elemonsäure eine bei 264 — 265° schmelzende Dihydro-elemolsäure der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$, während *Mladenovic*²⁾ durch Hydrierung der reinen α -Elemonsäure eine Hydrosäure der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O_3$ (Smp. 293°) gewann, die keine Acetylverbindung lieferte, also vielleicht beide ursprünglich in der Elemolsäure anwesenden Doppelbindungen in hydriertem Zustande enthält. Diese Säure unterscheidet sich von der unsrigen vom Smp. 295 — 296° deutlich durch ihr $[\alpha]_D = -54,7^{\circ}$ (in Chloroform).

Experimenteller Teil³⁾.

Über die Trennung und die Reindarstellung der α -Elemolsäure und der δ -Elemolsäure.

1 kg eines durch einmaliges Umlösen aus wässrigem Aceton von den amorphen Anteilen befreiten Harzsäuregemisches aus Manilalemi, dessen Schmelzpunkt oberhalb 200° lag, wurde aus einem Gemische von 19 Liter Aceton und 2 Liter Wasser umkrystallisiert. Nach dem Erkalten erhielt man 280 g eines bei 214 — 216° schmelzenden Anteils. Aus den Mutterlaugen wurden 3 Liter abdestilliert, wonach 240 g eines Anteiles vom Smp. 210 — 213° auskrystallisierten. Ein weiteres Abdestillieren von 4,5 Liter der Mutterlauge führte zur Abscheidung von 260 g bei 210 — 212° schmelzender Krystalle. Nachdem schliesslich das Aceton soweit wie möglich am Dampfbade abdestilliert wurde, erhielt man noch 210 g eines unscharf von etwa 180 — 200° schmelzenden Gemisches. Diese vier Fraktionen

¹⁾ Auf dasselbe wollen wir im Zusammenhange mit der Abhandlung von *Mladenovic*, M. 59, 228 (1932), später nochmals zurückkommen.

²⁾ M. 59, 7 (1932).

³⁾ Alle Schmelzpunkte, auch wo nichts weiteres bemerkt ist, sind unkorrigiert.

unterwarf man einer systematischen fraktionierten Krystallisation nach dem „Dreieckschema“¹⁾, wobei man die erste Fraktion in $\sim 4500 \text{ cm}^3$ Aceton und 380 cm^3 Wasser löste und die anderen in entsprechenden Mengen der gleichen Lösungsmittel. Es wurde so etwa 350 mal umkrystallisiert, wobei man zuerst wässriges Aceton und dann Aceton allein benützte. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen der 6. Krystallisationsreihe waren z. B. $215\text{—}216^\circ$, $215\text{—}216^\circ$, $212,5\text{—}214^\circ$, $213\text{—}215^\circ$, $211\text{—}213^\circ$, $208\text{—}210^\circ$, $195\text{—}199^\circ$, $150\text{—}160^\circ$, $125\text{—}135^\circ$. Die Fraktion vom Smp. $195\text{—}199^\circ$ enthielt ein Gemisch von zweierlei Krystallen: neben denen der α -Elemolsäure charakteristische in den anderen Fraktionen nicht enthaltene feine Nadeln. Auch in anderen Krystallisationsserien erschienen diese Nadeln in einer der letzten Fraktionen. Eine genaue Angabe über den Anteil dieser nadelförmigen Krystalle im ursprünglichen Harzsäuregemisch können wir nicht machen; deren Menge ist aber ziemlich gering, so dass wir aus 1 kg nur etwa 20 g des reinen Produkts erhielten. Durch noch weiter fortgesetztes Fraktionieren hätte man diese Menge natürlich beträchtlich vermehren können. Zur Isolierung dieser neuen Harzsäure wurde so vorgegangen, dass die Fraktionen, in denen man reichliche Mengen der nadelförmigen Krystalle beobachtete, für sich einer Serie von fraktionierten Krystallisationen unterzogen wurden. Man erhielt so schliesslich die reine δ -Elemisäure, deren Schmelzpunkt nicht über $217\text{—}219^\circ$ gebracht werden konnte. Auch ein 6maliges Umlösen eines solchen Produktes aus Aceton änderte den Schmelzpunkt nicht weiter. Dieser Schmelzpunkt wird beobachtet, wenn man die Substanz in einen auf etwa $205\text{—}210^\circ$ vorgewärmten *Berl*-Block bringt und dann die Temperatur um etwa 3° pro Minute steigert. Steigert man z. B. um $4\text{—}5^\circ$ pro Minute, so beobachtet man einen Schmelzpunkt von $218\text{—}219^\circ$.

Die Hauptmenge der bei der fraktionierten Krystallisation erhaltenen Anteile bestand aus der α -Elemolsäure, deren Smp. bei $217\text{—}219^\circ$ (Steigerung der Temperatur um etwa 3° pro Minute wie oben) lag und auch durch oftmaliges Umlösen aus Aceton nicht weiter geändert werden konnte. Das Gemisch der beiden Säuren schmilzt zwischen etwa $200\text{—}210^\circ$.

Die leichtest löslichen Anteile jeder Krystallisationsreihe, die noch einen tieferen Schmelzpunkt hatten als die Fraktion in denen die δ -Elemisäure angereichert war, waren grösstenteils amorph. Auch wenn man eine ziemlich reine Säure vom Schmelzpunkt z. B. $214\text{—}216^\circ$ umkrystallisiert, erhält man regelmässig aus den letzten Anteilen der Mutterlauge solche amorphe Anteile, die wohl grösstenteils durch Autoxydation entstanden sind. Die δ -Säure ist in dieser Beziehung unbeständiger als die α -Elemolsäure. Erwähnenswert ist noch, dass die Löslichkeit der ersteren in kaltem Aceton geringer ist (etwa $0,13 \text{ g}$ in 10 cm^3 gegen etwa $0,4 \text{ g}$ der α -Elemolsäure).

Die Analysen- und die Titrationsresultate der beiden Säuren wurden schon mitgeteilt²⁾.

¹⁾ Vgl. z. B. *Helv.* **14**, 1098 (1931).

²⁾ *Helv.* **15**, 472 (1932).

Methylester der δ -Elemisäure.

1,5 g der reinen Säure vom Smp. 217—219° wurden in trockenem Äther gelöst und mit einem Überschuss von Diazomethan in ätherischer Lösung stehen gelassen. Dabei schieden sich geringe Mengen von amorphen Flocken ab. Die Lösung wurde auf etwa 20 cm³ eingengt, von den Flocken abfiltriert und dann mit 5-proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen. Beim Ansäuern der Lauge und der vereinigten Waschwässer entstand kein Niederschlag. Nach dem Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung wurden zum Rückstand einige Tropfen Aceton zugefügt. Nach kurzem Stehen schieden sich 1,3 g Krystalle ab, die unscharf von 100—110° schmolzen. Diese Substanz wurde zuerst zweimal aus wässrigem Aceton umgelöst, wonach sie bei etwa 105° sintert und bei 112—113° schmilzt. Noch 4-maliges Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton, sowie weiteres 6-maliges Umlösen aus Methylalkohol änderte dieses Verhalten beim Schmelzpunkt nicht (Präparat a). Die folgenden Analysenwerte stammen von zwei verschiedenen Präparaten, die zur Analyse 20 Stunden bei 115° über Phosphorperoxyd im Hochvakuum getrocknet wurden, wonach Gewichtskonstanz eingetreten war. Das Präparat b wurde durch Eindampfen der Mutterlauge des Präparats a und Umlösen aus Methylalkohol gewonnen. Der Schmelzpunkt liegt höchstens 1° tiefer als der des Präparats a.

Präparat a.

3,174 mg Subst. gaben 9,245 mg CO₂ und 2,90 mg H₂O

$C_{31}H_{48}O_3$ Ber. C 79,42 H 10,33%
Gef. „ 79,43 „ 10,23%

$d_4^{118,7} = 0,9958$, $n_D^{114,5} = 1,4949$, $n_D^{127,8} = 1,4908$, daraus ber. Temperaturkoeffizient für $n_D = 0,00031$ pro 1° und $n_D^{118,7} = 1,4935$, M_D Ber. für $C_{31}H_{48}O_3 \sqrt{2} = 136,72$ (Ätherester), bzw. 137,28 (Keto-ester), Gef. (bei 118,7°) = 136,82.

Präparat b.

3,149 mg Subst. gaben 9,17 mg CO₂ und 2,87 mg H₂O

Gef. C 79,42 H 10,20%

Bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung mit etwa 40 mg Substanz gaben beide Präparate nur geringe Spuren von Methan.

Methylester der α -Elemolsäure.

Beim Behandeln der reinsten Säure mit Diazomethan in der oben beschriebenen Weise wurde schliesslich nach dem Versetzen des erhaltenen Esters mit wenig Aceton ein bei 115—130° schmelzendes Produkt erhalten. Bei wiederholtem Umkrystallisieren desselben aus schwach wasserhaltigem Aceton und Methylalkohol kann kein konstant schmelzendes Produkt erhalten werden. Die Substanz sintert immer beträchtlich unterhalb (etwa 10° oder mehr) des eigentlichen Schmelzpunkts und es kommt vor, dass bei fort-

laufendem Krystallisieren der Schmelzpunkt plötzlich wieder etwas tiefer wird. Der eigentliche Schmelzpunkt liegt gewöhnlich etwa bei 130°, einmal wurde auch 138—139° beobachtet.

Dieser Methyl ester siedet bei 252—253° (0,2 mm) sehr einheitlich als zähe, fast farblose Masse. Nach der Auflösung in heissem Aceton wurden einige Tropfen Wasser zugefügt und über Nacht stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 123 bis 125°. Nach 5-maligem Umkrystallisieren aus schwach wasserhaltigem Aceton lag der Schmelzpunkt bei 141—143°, nach noch 5-maligem bei 144—145° und blieb dann bei noch 2-maligem Umlösen konstant. Durch Fraktionierung der Mutterlaugen konnte bisher kein anderes einheitliches Produkt isoliert werden. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 100° (1 mm) getrocknet, wonach Gewichtskonstanz eingetreten war.

3,269 mg Subst. gaben	9,48 mg CO ₂	und	3,12 mg H ₂ O
C ₃₁ H ₅₀ O ₃	Ber. C 79,08	H	10,72%
	Gef. „ 79,09	„	10,68%

Äthylester der α -Elemolsäure.

Der über das Silbersalz aus roher Elemisäure gewonnene Äthylester, der durch Destillation im Hochvakuum gereinigt war und dessen Analysenwerte und Molekularrefraktion früher¹⁾ mitgeteilt wurden, krystallisierte bei monatelangem Aufbewahren des zu einer glasharten Masse erstarrten Destillats. Nach dem Verreiben mit Alkohol schmilzt der ungelöste Anteil bei etwa 120°. Die Substanz wurde nun viermal aus wässrigem Aceton umkrystallisiert, wobei man die heisse Acetonlösung bis zur Opaleszenz mit Wasser versetzte. Das nach dem Erkalten zunächst ölig abgeschiedene Produkt erstarrt nach kurzer Zeit zu büschelförmig angeordneten Nadeln. Deren Schmelzpunkt war nach den einzelnen Krystallisationen 124—125°, 125—126°, 126—127°, 127—127,5°. Nochmaliges Umlösen aus Aceton allein, wobei die Substanz durch Abkühlen auf -15° abgeschieden wurde, führte zu einem Schmelzpunkt von 127,5—128°. Im mikroskopischen Schmelzpunktsapparat der Firma Reichert sieht man, wie die Hauptmasse bei 127° zu schmelzen beginnt, während einzelne Partikelchen erst bei 134° vollkommen geschmolzen waren. Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

3,631 mg Subst. gaben	10,47 mg CO ₂	und	3,42 mg H ₂ O
3,610 mg Subst. gaben	10,42 mg CO ₂	und	3,40 mg H ₂ O
3,842 mg Subst. gaben	11,11 mg CO ₂	und	3,63 mg H ₂ O
C ₂₉ H ₄₈ O ₃	Ber. C 78,66	H	10,49%
C ₃₂ H ₅₂ O ₃	„ „ 79,27	„	10,82%
	Gef. „ 78,64; 78,72; 78,86	„	10,54; 10,54; 10,58%

¹⁾ Helv. 14, 816 (1931).

Zur weiteren Reinigung wurde der gesamte einmal aus Aceton umkrystallisierte Ester nochmals im Hochvakuum destilliert, wobei die Hauptmenge einheitlich bei 263—265° und ein kleinerer Teil bis 270° (0,3 mm) siedet. Durch 11-maliges Umkrystallisieren des tiefer siedenden Anteils aus schwach wasserhaltigem Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 131,5—132,5°. Da das Präparat im *Haitinger*-schen Fluoreszenzmikroskop zwei Sorten von Krystallen anzeigt, wurde noch viermal umkrystallisiert. Die drei letzten Präparate schmolzen genau gleich bei 132,5—133,5° zu einer etwas trüben Flüssigkeit, die bei 134° ganz klar wurde, und waren im Fluoreszenzmikroskop einheitlich. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° 7 Stunden getrocknet, wonach Gewichtskonstanz eingetreten war.

3,229 mg Subst. gaben 9,36 mg CO₂ und 3,20 mg H₂O

3,538 mg Subst. gaben 10,25 mg CO₂ und 3,39 mg H₂O

38,997 mg Sust. gaben bei der Mikro-*Zerewitinoff*-Bestimmung 1,49 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

Gef. C 79,06; 79,01 H 11,09; 10,72% Akt. H 0,84

$$d_4^{141,1} = 0,9685, n_D^{141,1} = 1,4836, M_D \text{ Ber. für } C_{32}H_{52}O_3 \sqrt{2} = 143,42$$

Gef. (bei 141,1°) = 142,99

Der höher siedende Anteil des Äthylesters (265—270°, 0,3 mm) lieferte nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton bei 123—125° unscharf schmelzende Krystalle, die wie oben getrocknet wurden.

3,279 mg Subst. gaben 9,53 mg CO₂ und 3,16 mg H₂O

3,413 mg Subst. gaben 9,92 mg CO₂ und 3,28 mg H₂O

42,64 mg Subst. gaben bei der Mikro-*Zerewitinoff*-Bestimmung 1,63 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

Gef. C 79,27; 79,27 H 10,78; 10,76% Akt. H 0,83

$$d_4^{131,7} = 0,9795, n_D^{134,8} = 1,4887, n_D^{146,3} = 1,4854, \text{ daraus ber. Temperaturkoeffizient für}$$

$$n_D = 0,00029 \text{ pro } 1^\circ \text{ und } n_D^{131,5} = 1,4895, M_D \text{ Ber. für } C_{32}H_{52}O_3 \sqrt{2} = 143,42,$$

Gef. (bei 131,7°) = 142,85

Herstellung einiger Derivate der α-Elemolsäure nach Lieb und Mladenovic¹⁾.

Da möglichst genau nach den angegebenen Vorschriften gearbeitet wurde, seien hier nur die von uns beobachteten Schmelzpunkte und die Analysenwerte angegeben. Die als Ausgangskörper angewandte α-Elemolsäure war nicht besonders gereinigt. Deren Analysenwerte stimmten ungefähr auf C₂₇H₄₂O₃.

Acetyl-α-elemolsäure. Nach 7-maligem Umkrystallisieren aus Aceton sintert die Substanz bei etwa 200—205° und schmilzt sehr unscharf bei etwa 216° (korr.) zu einer trüben Schmelze, die erst bei 226° vollkommen klar wird. *Lieb* und *Mladenovic* geben einen Schmelzpunkt von 225° an. Zur Analyse wurde bei 100° (12 mm) getrocknet.

Gef. C 76,85 H 10,04%

C₃₂H₅₀O₄ Ber. „ 77,05 „ 10,11%

¹⁾ M. 58, 65 ff. (1931).

Bromhydro- α -elemolsäure. Mehrmaliges Umlösen aus Aceton führte zum Schmelzpunkt von 215—216°. Die Substanz scheint aber beim Umkrystallisieren nicht besonders beständig zu sein, da ein nochmaliges Umlösen zu einem Smp. 209—210° führt. *Lieb* und *Mladenovic* geben den Smp. 224° (wohl unkorrr.) an. Mit alkoholischer Silbernitratlösung wird ein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag gebildet.

Präparat vom Smp. 209—210°.

Gef. C 67,16; 66,85 H 9,21; 9,26 Br 16,90%

Präparat vom Smp. 215—216°.

Gef. C 66,58; 66,62 H 9,11; 9,13 Br 17,32%

$C_{27}H_{41}O_2Br$ Ber. C 67,89 H 8,66 Br 16,75%

$C_{27}H_{43}O_3Br$ „ „ 65,42 „ 8,75 „ 16,13%

$C_{30}H_{49}O_3Br$ „ „ 67,00 „ 9,19 „ 14,87%

Monobrom- α -elemolsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 282—283°, während *Lieb* und *Mladenovic* 285° angeben.

Gef. C 67,13; 67,08 H 8,86; 8,84 Br 14,47%

$C_{30}H_{47}O_3Br$ Ber. C 67,25 H 8,85 Br 14,93%

α -Elemonsäure.

Die früher von uns beschriebene bei 265° schmelzende Säure wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 276° stieg. Nochmaliges Umlösen aus absolutem Alkohol änderte den Schmelzpunkt nicht.

3,700 mg Subst. gaben 10,725 mg CO_2 und 3,31 mg H_2O

3,969 mg Subst. gaben 11,54 mg CO_2 und 3,60 mg H_2O

3,614 mg Subst. gaben 10,50 mg CO_2 und 3,28 mg H_2O

$C_{30}H_{46}O_3$ Ber. C 79,23 H 10,21%

Gef. „ 79,05; 79,30; 79,24 „ 10,01; 10,15; 10,16%

Zur Erzielung genauer und übereinstimmender Resultate bei der Titration ist es infolge der Schwerlöslichkeit der Elemonsäure nötig, die früher¹⁾ angegebenen Bedingungen einzuhalten. Etwa 40 mg Säure lösen sich erst bei 10 Minuten langem Kochen in 20 cm³ Alkohol. Zur Kontrolle wurden gleichzeitig Dextro-pimarsäure (Gef. Mol.-Gew. 302,2; 302,6, Ber. 302,2) und Tetrahydro-noragathensäure (Gef. Mol.-Gew. 294,9, Ber. 294,3) titriert.

15,636 mg Subst. verbrauchten 3,437 cm³ 0,01-n. Natronlauge

39,45 mg Subst. verbrauchten 4,340 cm³ 0,02-n. Natronlauge

39,88 mg Subst. verbrauchten 4,390 cm³ 0,02-n. Natronlauge

$C_{30}H_{46}O_3$ Mol.-Gew. Ber. 454,4 Gef. 454,8; 454,5; 454,3%

$[\alpha]_D = -67,2^\circ$ (in etwa 1-proz. Chloroformlösung).

In Chloroform löst sich bei Zimmertemperatur etwa 1,5% der Säure, und in siedendem absoluten Alkohol nur etwa 0,5%. Stundenlanges Kochen mit einem grossen Überschuss 1-proz. alkoholischer Natronlauge lässt die Säure unverändert.

Oxim. 3 g der α -Elemonsäure vom Smp. 276° wurden nach der Vorschrift von *K. H. Bauer* und *A. Dimokostoulos*²⁾ ins Oxim

¹⁾ Helv. 15, 480 unten (1931).

²⁾ Arch. Pharm. 269, 218 (1931).

verwandelt. Das beim Erkalten abgeschiedene Produkt schmolz bei 234—235°. Umkrystallisieren aus Essigester erhöhte den Schmelzpunkt auf 236°, der bei nochmaligem Umlösen aus Alkohol unverändert blieb.

3,523 mg Subst. gaben 9,93 mg CO₂ und 3,21 mg H₂O
 40,76 mg Subst. verbrauchten 4,286 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 42,43 mg Subst. verbrauchten 4,765 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 C₃₀H₄₇O₃N Ber. C 76,69 H 10,10% Mol.-Gew. 469,4
 Gef. „ 76,87 „ 10,19% „ „ 475,5; 476,5

Vollständige Auflösung des Oxims trat erst bei 20 Minuten langem Kochen von 40 mg Substanz in 20 cm³ Alkohol ein.

Eine gleichzeitig ausgeführte Titration der Dextro-pimarsäure ergab das Mol.-Gew. 301,4.

α-Elemonsäure-methylester.

3 g α-Elemonsäure vom Smp. 275° wurden mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 60 cm³ Methylalkohol und 3 cm³ Methyljodid 40 Stunden gekocht. Beim Erkalten krystallisieren 1,1 g Ester vom Smp. 154° aus. Beim Versetzen der Mutterlauge mit Essigsäure und Wasser werden noch 1,2 g Substanz vom Smp. 120° erhalten. Nach 8-maligem Umkrystallisieren des höherschmelzenden Anteils aus Methylalkohol wurde eine bei 162° schmelzende Substanz erhalten, die bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Dieser Ester bestand bis zum Schmelzpunkt von etwa 158° aus wachsartigen Blättchen, während er nachher in spiessartigen bis quadratischen sehr spröden Blättchen auskrystallisierte. Zur Analyse wurde bei 110° (1 mm) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3,066 mg Subst. gaben 8,95 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O
 3,044 mg Subst. gaben 8,87 mg CO₂ und 2,80 mg H₂O
 C₃₁H₄₈O₃ Ber. C 79,42 H 10,33%
 Gef. „ 79,61; 79,47 „ 10,44; 10,30%

$d_4^{163,5} = 0,9952$, $d_4^{160,5} = 0,9913$, $d_4^{195,4} = 0,9752$, daraus ber. Temperaturkoeffizient pro 1° für $d_4 = 0,00063$ zwischen 163° und 195°;

$n_D^{162,5} = 1,4862$, $n_D^{176,0} = 1,4816$, $n_D^{209,0} = 1,4722$, daraus ber. Temperaturkoeffizient pro 1° für $n_D = 0,00033$ zwischen 162° und 176° und 0,00030 zwischen 176° und 209°, womit sich weiter berechnen

$n_D^{195,4} = 1,4759$ und $n_D^{163,5} = 1,4858$, M_D Ber. für C₃₁H₄₈O₃ $\bar{1}$ = 135,55, Gef. 135,09 (bei 163,5°) und 135,45 (bei 195,4°).

Das früher (l. c. 818) analysierte Präparat vom Smp. 146,5 bis 147°, das auf C₂₈H₄₂O₃ stimmte, wurde wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, wonach es bei 160—161° schmolz.

4,400 mg Subst. gaben 12,73 mg CO₂ und 3,88 mg H₂O
 C₂₈H₄₂O₃ Ber. C 78,81 H 9,93%
 Gef. „ 78,91 „ 9,87%

Unreines Oxim. Das früher analysierte Oxim vom Smp. 184° änderte bei nochmaligem Umlösen weder den Schmelzpunkt noch die Zusammensetzung.

2,610 mg Subst. gaben 7,30 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O
 $C_{23}H_{43}O_3N$ Ber. C 76,13 H 9,82%
 Gef. „ 76,28 „ 9,98%

Reines Oxim. 0,3 g Ester vom Smp. 162° wurde in 60 cm³ Methylalkohol heiss gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,5 g geschmolzenem Natriumacetat in 3 cm³ Wasser 2 Stunden gekocht. Nach 2-tägigem Stehen war die Hauptmenge des Oxims ausgefallen. Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol fällt immer ein Teil der Substanz aus in grossen durchsichtigen gut ausgebildeten rhomboederartigen Krystallen und ein Teil in Blättchen. Die Blättchen kann man nachträglich durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung bringen, bezw. mechanisch von den grossen Krystallen trennen. Jede der Krystallarten verhält sich bei weiterem Umlösen genau wie das ursprüngliche Gemisch. Der Schmelzpunkt der derben Krystalle lag bei 188° und der der Blättchen bei 191°. Beim Mischen der beiden tritt keine Schmelzpunktdepression ein.

3,619 mg Subst. gaben 10,19 mg CO₂ und 3,44 mg H₂O
 3,398 mg Subst. gaben 9,57 mg CO₂ und 3,20 mg H₂O
 $C_{31}H_{49}O_3N$ Ber. C 76,95 H 10,22%
 Gef. „ 76,79; 76,81 „ 10,63; 10,54%

Dihydro- α -elemonsäure.

Die rohe Dihydro- α -elemonsäure (vgl. l. c. 816) wurde nach der daselbst für die Oxydation der α -Elemolsäure zur α -Elemonsäure beschriebenen Methode mit Chromsäure oxydiert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des anfänglich bei etwa 255° schmelzenden Produkts, stieg der Schmelzpunkt auf 284—285°, wo er dreimal konstant blieb. Weiteres 5-maliges Umkrystallisieren aus Eisessig führte zum Smp. 293—295°. Bei noch 2-maligem Umlösen aus absolutem Alkohol wurde jedesmal ein Schmelzpunkt von 295—296° beobachtet. Die Substanz krystallisierte aus Alkohol in feinen Nadelchen, während sie vorher in stark verfilzten Nadeln erhalten wurde. Zur Analyse wurde bei 110° (1 mm) getrocknet.

3,036 mg Subst. gaben 8,80 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O
 3,165 mg Subst. gaben 9,17 mg CO₂ und 2,99 mg H₂O
 41,41 mg Subst. verbrauchten 4,497 cm³ 0,02-n. Kalilauge
 39,82 mg Subst. verbrauchten 4,314 cm³ 0,02-n. Kalilauge
 $C_{30}H_{48}O_3$ Ber. C 78,88 H 10,60% Mol.-Gew. 456,4
 Gef. „ 79,05; 79,02 „ 10,51; 10,57% „ „ 460,7; 461,5

Da die Substanz ausserordentlich schwer löslich ist, wurde sie durch 5 Minuten langes Kochen mit 15 cm³ Alkohol in Lösung gebracht und dann heiss und unter öfterem Aufkochen titriert. Gleichzeitig unter Einhaltung der genau gleichen Bedingungen ausgeführte Titrationen von Dextro-pimarsäure ergaben 301,6 und 302,8 (ber. 302,2). $[\alpha]_D = -93,5^\circ$ (in etwa 0,6-proz. Chloroformlösung).

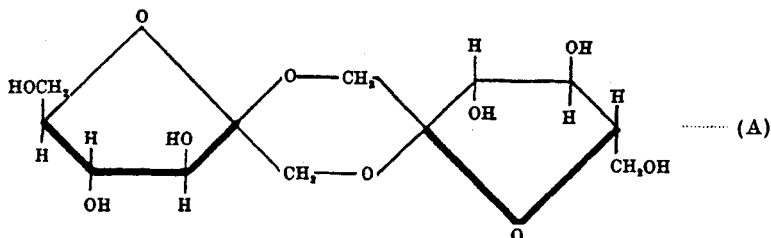
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen.
Techn. Hochschule in Zürich.

The Structure of Inulin. The Derived Di-Fructose-Anhydrides¹⁾

by Walter Norman Haworth and Harvey Richard Lyle Streight.

(6. IV. 32.)

In earlier communications *Haworth* and *Learner*²⁾ and *Drew* and *Haworth*³⁾ have shown that inulin can be formulated as a chain of fructofuranose units mutually linked through positions 1 and 2, and that such units can be regarded as constituting either an endless chain or a straight chain of limited length. Further experiments are in progress to decide between these possible alternatives⁴⁾. According to *Drew* and *Haworth*, inulin is easily degraded by mild reagents to less complex bodies which still retain the properties of polysaccharides. It was pointed out that, on the hypothesis of the existence of fructofuranose units as endless chains, the limiting case was represented by the difructofuranose-anhydride formula:



In the interval we have continued our work on the degraded or hydrolysis products of inulin which will be described in subsequent publications. Meanwhile *Jackson* and his co-workers have observed three crystalline difructose-anhydrides (Nos. I, II and III) which acquire considerable interest⁵⁾. With the object of relating these

¹⁾ Second part of a paper read before the half-yearly meeting of the Swiss Chemical Society on 27th February, 1932; published by decision of the Publication Committee.

²⁾ Soc. 1928, 619.

³⁾ *ibid.*, p. 2690.

⁴⁾ Nature 129, 365 (1932).

⁵⁾ Bureau Standards J. Res. 3, 27 (1929); 5, 733, 1151 (1930); 6, 709 (1931).

Da die Substanz ausserordentlich schwer löslich ist, wurde sie durch 5 Minuten langes Kochen mit 15 cm³ Alkohol in Lösung gebracht und dann heiss und unter öfterem Aufkochen titriert. Gleichzeitig unter Einhaltung der genau gleichen Bedingungen ausgeführte Titrationen von Dextro-pimarsäure ergaben 301,6 und 302,8 (ber. 302,2). $[\alpha]_D = -93,5^\circ$ (in etwa 0,6-proz. Chloroformlösung).

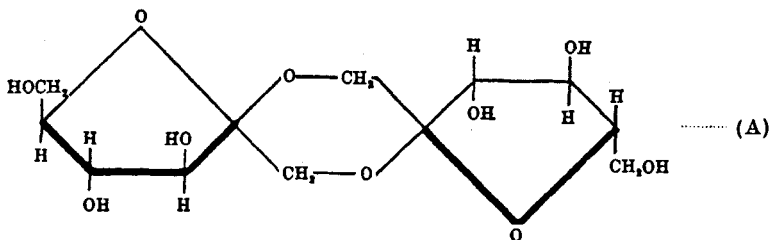
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen.
Techn. Hochschule in Zürich.

The Structure of Inulin. The Derived Di-Fructose-Anhydrides¹⁾

by Walter Norman Haworth and Harvey Richard Lyle Streight.

(6. IV. 32.)

In earlier communications *Haworth* and *Learner*²⁾ and *Drew* and *Haworth*³⁾ have shown that inulin can be formulated as a chain of fructofuranose units mutually linked through positions 1 and 2, and that such units can be regarded as constituting either an endless chain or a straight chain of limited length. Further experiments are in progress to decide between these possible alternatives⁴⁾. According to *Drew* and *Haworth*, inulin is easily degraded by mild reagents to less complex bodies which still retain the properties of polysaccharides. It was pointed out that, on the hypothesis of the existence of fructofuranose units as endless chains, the limiting case was represented by the difructofuranose-anhydride formula:



In the interval we have continued our work on the degraded or hydrolysis products of inulin which will be described in subsequent publications. Meanwhile *Jackson* and his co-workers have observed three crystalline difructose-anhydrides (Nos. I, II and III) which acquire considerable interest⁵⁾. With the object of relating these

¹⁾ Second part of a paper read before the half-yearly meeting of the Swiss Chemical Society on 27th February, 1932; published by decision of the Publication Committee.

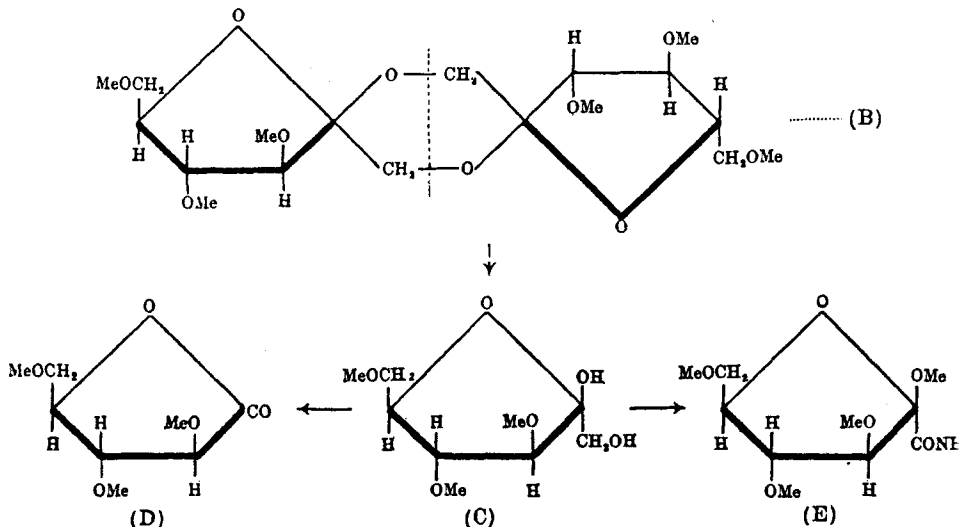
²⁾ Soc. 1928, 619.

³⁾ *ibid.*, p. 2690.

⁴⁾ Nature 129, 365 (1932).

⁵⁾ Bureau Standards J. Res. 3, 27 (1929); 5, 733, 1151 (1930); 6, 709 (1931).

latter substances to our own products we have prepared *Jackson* and *Goergen's* difructose-anhydride I by similar methods and have investigated its constitution. Its hexa-acetate is directly converted by methylation to the hexamethyl derivative (B) and by hydrolysis of this product we have obtained mainly 3,4,6-trimethyl fructofuranose, identical with that isolated by *Haworth* and *Learner* (loc. cit.) from methylated inulin:



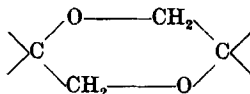
The liberated trimethyl fructofuranose (C) gives the same crystalline osazone as that of *Haworth* and *Learner*, and also the same crystalline tetramethyl fructuronic acid-amide (E); and the same authors previously proved the ring structure of the sugar by conversion to the crystalline *d*-trimethyl- γ -arabonolactone (D).

We can therefore ascribe the constitution (B) to our hexamethyl fructose-anhydride, which may be indexed as di-(3,4,6-trimethyl-fructofuranose)-1,2-anhydride. This result is significant in that the limiting case previously foreshadowed and illustrated by formula (A) has now been attained. This formula is assigned to *Jackson* and *Goergen's* difructose-anhydride I.

From a consideration of this structure it will be clear that three stereoisomeric forms, $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$, should be capable of existence, according as the α - or β -forms of two molecules of fructofuranose are condensed with loss of two molecules of water. It is not yet possible to say which of these three modifications is represented by the difructose-anhydride I, and the stereo-chemical formulations (A) and (B) are here given with this reservation. But in view of the theoretical requirement that three such stereoisomeric

forms should exist, the isolation of two other forms by *Jackson* and *McDonald*¹⁾ acquires added importance.

It will be seen from the formula (A) that the intermediate six-atom ring joining the two sugar rings in the anhydride has the modified structure of dioxan.



The occurrence of this ring structure is probably responsible for the greater resistance which the anhydride exhibits towards hydrolysis as compared with other derivatives of fructofuranose. (The anhydride is said to be twenty-five times as resistant.) This fact suggests that if inulin, during its hydrolysis with 0.1 N-sulfuric acid at 50°, be partly converted into this anhydride (A), then the latter would remain as a comparatively stable entity in this acid medium, and its isolation in addition to ordinary fructose might suggest misleading conclusions as to its origin. In the course of their discussions *Jackson* and his co-workers have considered this and other explanations of its origin, but they incline to the view that in the structure of inulin itself there exist groupings corresponding to each of the three difructose-anhydrides. On the basis of the estimated amounts (5.2%) of these anhydrides in their hydrolysis products they calculate a minimum molecular weight for inulin.

Whilst our earlier work has resulted in the allocation of a structural formula to inulin, we have not yet (any more than for sucrose) been able to ascribe a stereo-chemical form, whether α - or β -, to the fructofuranose units present in inulin. It may be that both forms occur in inulin and this hypothesis may facilitate, although it is not essential to, the explanation of the occurrence of all three forms of the difructose-anhydride. Furthermore, we have found that the hexa-acetate of the anhydride (A) is soluble in, and crystallisable from, hot water. We have been unable to obtain any of this hexa-acetate by repeated extraction of inulin acetate with boiling water. If it were the case that the anhydride is preformed in inulin we should have expected a positive result.

Our present work, which is but an instalment of a larger series of experiments, makes several points clear. (1) The fact that the difructofuranose-anhydride (A) exhibits a greater resistance to hydrolysis than other fructofuranose derivatives can afford no ground for the suggestion that inulin, in respect of its fructose content, is constituted otherwise than as a chain of fructofuranose units mutually linked at positions 1 and 2 as originally formulated

¹⁾ Bureau Standards J. Res. 6, 709 (1931).

by *Haworth* and *Learner* (loc. cit.) and afterwards extended in subsequent papers¹). (2) The anhydride (A) does not pre-exist in inulin but is formed during treatment of inulin with dilute acid.

Experimental.

Hydrolysis of Inulin — Isolation of a Difructose-anhydride (I).

Inulin (provided by *Kerfoot*, Bardsley Vale) was hydrolysed at 50° during three hours with 0.1 N-H₂SO₄, the concentration of inulin in solution being 15%. After neutralisation with barium carbonate the colourless, ice-cold, filtrate was treated with a large excess of calcium hydroxide (ground into a thick paste with water). The lime-fructose, forming a voluminous precipitate, was collected and well washed with ice-cold lime-water, and the filtrate neutralised with oxalic acid. (Some fructose passed into the filtrate). The large volume of liquid was now evaporated until the volume of solids was 15%. In some of our preparations the solution was fermented with yeast at this stage as described by *Jackson* and *Goergen*²) but an alternative procedure is to submit the content of the solution to oxidation with bromine water in presence of barium carbonate, followed by the usual treatment to remove the bromine and bromides. By this procedure reducing products other than fructose are oxidised to acids. Yeast does not therefore influence the formation of the difructose anhydride which is subsequently isolated, but serves to eliminate the free fructose remaining in the solution. Since fructose penta-acetate is soluble in ethyl alcohol this sugar can be removed in the subsequent stage of recrystallising the anhydride acetate. Furthermore, the use of yeast is troublesome because it necessitates the resort to a centrifuge for the removal of the yeast products.

In either case the clarified solution, evaporated to dryness, gave a syrup which was then mixed with acetic anhydride and pyridine and kept overnight. The mixture was thereafter dissolved in chloroform, washed several times with ice-water, then with N-H₂SO₄ to remove pyridine from the chloroform layer, next with aqueous sodium bicarbonate, and finally with ice-water until neutral. The first aqueous washings were again extracted with chloroform and submitted to the same treatment. The combined chloroform solutions were dried, filtered, and evaporated and gave a red syrup which was almost decolorised by solution in ethyl alcohol and digestion with purified, acid-free charcoal. On concentrating and cooling, the solution yielded crystals of the hexa-acetyl difructose-anhydride

¹) Compare Report to the International Union of Pure and Applied Chemistry, at Liège, 1930.

²) Bureau Standards J. Res. 3, 27 (1929).

which recrystallised alternatively from water or ethyl alcohol in fine needles, matted like cotton linters. The yield from 1750 g. inulin (containing originally 10% of moisture) was 21.5 g. or 0.8%.

$$[\alpha]_D^{19} + 0.6^{\circ} \text{ (} c = 3 \text{ in chloroform)}$$

Calculated for $(C_{12}H_{18}O_8)_2$	C 50.0	H 5.6%	M.W. 576
Found	„ 50.1	„ 5.75%	„ (Rast) 569

The mother liquors from the first crystallisation contained other products on which we shall report separately. That the above crystalline substance, m.p. 127°, contained stereo-isomers was revealed by repeated crystallisation. Its m.p. was eventually raised to 137° (with previous sintering at 125°) when it gave the same analytical figures as those recorded above.

Hexamethyl Difructose-anhydride: The above hexa-acetyl fructose-anhydride (12 g.) was simultaneously de-acetylated and methylated by solution in acetone and treatment with methyl sulphate and aqueous sodium hydroxide, the conditions being similar to those we have described for other examples of this modified method of methylation. The temperature was gradually raised from the commencement of the reaction to 60°, and finally heated to 70° to expel the acetone. Two methylation treatments were needed to introduce the full complement of methyl residues, as was indicated by a third such treatment. The product, which was soluble in water, was isolated in the usual way, distilled under 0.04 mm. from a bath at 192°; and was obtained as a fairly mobile liquid having

$$n_D^{10} 1.4719; [\alpha]_D^{20} + 24^{\circ} \text{ (in chloroform); } + 53^{\circ} \text{ (in water)}$$

Calculated for $(C_9H_{16}O_5)_2$	C 52.9	H 7.8	OMe 45.6%
Found	„ 52.7	„ 8.0	„ 45.1%

Hydrolysis: Hexamethyl difructose-anhydride was heated with 0.1%-oxalic acid at 100°, with 0.4%-hydrochloric acid at 60°, with 1% at 70°, but the hydrolysis proceeded either not at all or too slowly, and prolonged heating led to the formation of traces of furane derivatives which suggested the decomposition of a fructofuranose. (It is the presence of traces of furane products which has given rise to the so-called permanganate test for "γ-sugars". Pure furanose-derivatives do not show this reaction.) To minimise this danger it was necessary to shorten the period of contact of the reagents, and the best conditions were to carry out the hydrolysis with 3%-hydrochloric acid at 95° during 3½ hours. The solution was then immediately cooled, neutralised, evaporated under diminished pressure in the presence of a trace of barium carbonate, and extracted with ether. Distillation under 0.03 mm. (bath tem-

perature about 140°) yielded a colourless liquid, n_D^{16} 1.4683, having $[\alpha]_D^{25} + 25^\circ$ (c , 1.0 in chloroform). Yield 80%.

Calculated for $C_9H_{18}O_6$	OMe	41.9%
Found	„	40.9%

This substance was characterised as 3,4,6-trimethyl fructofuranose by its almost quantitative conversion into the crystalline, hydrated phenylosazone, m. p. 81—82°, identical with that obtained by *Haworth* and *Learner* from the trimethyl fructofuranose derived from trimethyl inulin¹⁾.

Calculated	C	60.3	H	7.2	N	13.4	OMe	22.2%
Found	„	60.7	„	7.4	„	13.6	„	22.1%

The constitution of the substance was further confirmed by its oxidation with nitric acid, methylation of the ester, and its conversion into the crystalline amide of 2,3,4,6-tetramethyl fructofuronic acid, m.p. 100—101°, which was also obtained by *Haworth* and *Learner* (loc. cit.).

Calculated for $C_{10}H_{19}O_6N$	C	48.2	H	7.6	N	5.6	OMe	49.8%
Found	„	48.25	„	7.7	„	5.85	„	50.1%

University of Birmingham, Edgbaston.

Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure

von *Fr. Fichter* und *Walter Siegrist* ²⁾

(17. III. 32.)

Es sind schon verschiedene cyclische Carbonsäuren in Form ihrer Alkalisalzlösungen der Elektrolyse unterworfen worden. *N. J. Demjanow* erzielte auf diesem Wege die Darstellung von Cyclobutanol aus Cyclobutancarbonsäure³⁾ nach der Reaktion von *Hofer* und *Moest*; er veröffentlichte ferner schon im Jahre 1904 eine Notiz⁴⁾ über die analoge Darstellung von Cyclohexanol aus Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure), worüber er 1929 etwas ausführlicher berichtet hat⁵⁾.

Mit der Elektrolyse der Monocarbonsäure des Cyclopropans beschäftigten sich einerseits *Fr. Fichter* und *H. Reeb*⁶⁾, andererseits *N. J. Demjanow*⁵⁾. Dieses Ringsystem erleidet bei der Elektrolyse

¹⁾ Soc. 1928, 623.

²⁾ Auszug aus der handschriftl. Diss. *Walter Siegrist*, Basel 1932.

³⁾ B. 40, 2594 (1907).

⁴⁾ ЗК. 1904, 314, zitiert bei *A. Moser*, die elektrolytischen Prozesse der organ. Chemie, 1910, S. 48.

⁵⁾ ЗК. 61, 1861 (1929).

⁶⁾ Helv. 6, 450 (1923).

perature about 140°) yielded a colourless liquid, n_D^{16} 1.4683, having $[\alpha]_D^{25} + 25^\circ$ (c , 1.0 in chloroform). Yield 80%.

Calculated for $C_9H_{18}O_6$	OMe	41.9%
Found	„	40.9%

This substance was characterised as 3,4,6-trimethyl fructofuranose by its almost quantitative conversion into the crystalline, hydrated phenylosazone, m. p. 81—82°, identical with that obtained by *Haworth* and *Learner* from the trimethyl fructofuranose derived from trimethyl inulin¹⁾.

Calculated	C	60.3	H	7.2	N	13.4	OMe	22.2%
Found	„	60.7	„	7.4	„	13.6	„	22.1%

The constitution of the substance was further confirmed by its oxidation with nitric acid, methylation of the ester, and its conversion into the crystalline amide of 2,3,4,6-tetramethyl fructofuronic acid, m.p. 100—101°, which was also obtained by *Haworth* and *Learner* (loc. cit.).

Calculated for $C_{10}H_{19}O_6N$	C	48.2	H	7.6	N	5.6	OMe	49.8%
Found	„	48.25	„	7.7	„	5.85	„	50.1%

University of Birmingham, Edgbaston.

Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure

von *Fr. Fichter* und *Walter Siegrist* ²⁾

(17. III. 32.)

Es sind schon verschiedene cyclische Carbonsäuren in Form ihrer Alkalisalzlösungen der Elektrolyse unterworfen worden. *N. J. Demjanow* erzielte auf diesem Wege die Darstellung von Cyclobutanol aus Cyclobutancarbonsäure³⁾ nach der Reaktion von *Hofer* und *Moest*; er veröffentlichte ferner schon im Jahre 1904 eine Notiz⁴⁾ über die analoge Darstellung von Cyclohexanol aus Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure), worüber er 1929 etwas ausführlicher berichtet hat⁵⁾.

Mit der Elektrolyse der Monocarbonsäure des Cyclopropans beschäftigten sich einerseits *Fr. Fichter* und *H. Reeb*⁶⁾, andererseits *N. J. Demjanow*⁵⁾. Dieses Ringsystem erleidet bei der Elektrolyse

¹⁾ Soc. 1928, 623.

²⁾ Auszug aus der handschriftl. Diss. *Walter Siegrist*, Basel 1932.

³⁾ B. 40, 2594 (1907).

⁴⁾ ЗК. 1904, 314, zitiert bei *A. Moser*, die elektrolytischen Prozesse der organ. Chemie, 1910, S. 48.

⁵⁾ ЗК. 61, 1861 (1929).

⁶⁾ Helv. 6, 450 (1923).

eine Aufspaltung und an Stelle von Cyclopropanol erhält man in alkalischer Lösung Allylalkohol, und in saurer Lösung den Allylester der Cyclopropan-carbonsäure.

Die Elektrolyse der Salze der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure ergibt nach *Fr. Fichter* und *H. Spiegelberg*¹⁾ Propadien (Allen) an Stelle des erwarteten Cyclopropens, und aus dem Kaliumsalz des sauren Äthylesters der cis-Cyclopropan-1,2-carbonsäure ebenfalls unter Ringsprengung den Ester der $\Delta^{\alpha,\epsilon}$ -Hexadien- β , ϵ -dicarbon-säure (α , α' -Dimethylen-adipinsäure).

Abgesehen von den komplizierter gebauten Säuren der Campher-säurereihe, welche *J. Walker* und *J. Henderson*²⁾ zu Elektrosynthesen verwendet haben, erhob sich auf Grund der bisherigen Erfahrungen an einfachen cyclischen Säuren die Frage, von welcher Gliederzahl ab ein Ringsystem genügend beständig ist, um bei der Elektrolyse die entsprechenden cyclischen Derivate zu liefern. Dies veranlasste uns, die Cyclohexancarbonsäure einer erneuten Untersuchung³⁾, namentlich auch in Bezug auf die Bildung cyclischer Produkte und in Bezug auf die Möglichkeit einer Elektrosynthese im Sinne der *Kolbe'schen* Reaktion zu unterziehen.

2. Elektrolyse von cyclohexancarbonsaurem Kalium in carbonatalkalischer Lösung.

Die Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure) wurde von *Poulenc frères* in Paris bezogen; sie schmolz bei 27°. Sie wurde durch Neutralisieren mit einer Lösung von Pottasche in das gallertartig sich abscheidende Kaliumsalz verwandelt⁴⁾ und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft.

Der Elektrolyt wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *M. Moest*⁵⁾ zusammengesetzt aus 33,2 g cyclohexancarbonsaurem Kalium (2 Mol), 6,9 g Kaliumcarbonat (1 Val) und 5,0 g Kaliumbicarbonat (1 Val) in 100 cm³ Lösung; als Elektroden dienten 2 Platinbleche von je 6 cm² (einseitiger) Oberfläche. Für jede Elektrolyse kamen 60 cm³ Elektrolyt zur Verwendung, die Stromdichte betrug 0,43 Amp./cm², die Dauer des Versuchs 5 Stunden; die Strommenge 13 Amp.-Stunden (statt ber. 6,43 Amp.-Stunden.).

Folgende Stoffe bilden sich während der Elektrolyse:

- 1) Cyclohexanol als normales Reaktionsprodukt nach *Hofer* und *Moest*;
- 2) Cyclohexanon, als Produkt einer sekundären Oxydation des Cyclohexanols;
- 3) Cyclohexen, als Produkt der Wasserabspaltung aus Cyclohexanol;
- 4) Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, durch Veresterung von Cyclohexanol mit Cyclohexancarbonsäure;
- 5) Di-cyclohexyläther, als Produkt einer Wasserabspaltung aus 2 Molekeln Cyclohexanol;
- 6) Adipinsäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure als Oxydations- und Abbauprodukte.

¹⁾ *Helv.* **12**, 1152 (1929).

²⁾ *Soc.* **63**, 495 (1893); **67**, 337 (1890); **69**, 748 (1896).

³⁾ die begonnen wurde, bevor die letzte Publikation von *Demjanow* erschien.

⁴⁾ Über das dabei sich aus einzelnen Lieferungen abscheidende Öl vgl. weiter unten.

⁵⁾ *D. R. P.* 138 442 v. 12. V. 1901 (*Frld.* **7**, 15), Beispiel 4.

Demjanow hat die beiden ersten Produkte ebenfalls festgestellt.

Die 8 genannten Stoffe gliedern sich in leichtflüchtige (Cyclohexen, Ameisensäure) und weniger oder nicht flüchtige (1, 2, 4, 5, 6 und die zweibasischen Säuren); um sie zu fassen, zu trennen, zu reinigen und zu identifizieren, sind viele Versuche mit verschiedenen Konstruktionen der Apparatur durchgeführt worden.

3. Flüchtige Stoffe.

Zur Kondensation der flüchtigen Stoffe diente ein dickwandiges Reagenzglas mit seitlichem Ansatz, das in einer Kältemischung stand, sowie U-Röhren, welche entweder, mit Glasringen gefüllt, konz. Schwefelsäure enthielten, oder mit ätherischer Bromlösung beschickt waren. Wir haben besonders darauf geachtet, ob etwa fette ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, aber schliesslich mit Sicherheit festgestellt, dass keine Aufspaltung des Cyclohexanrings erfolgt.

Das Cyclohexen kondensiert sich zum Teil als Flüssigkeit in der abgekühlten Vorlage, zusammen mit Wasser; aber es ist durch die entwickelten Gase verdünnt und darum schwer zu verflüssigen. In der Schwefelsäurevorlage wird es gebunden als Cyclohexanol-sulfat, wobei die Säure sich gelb bis dunkelbraunrot färbt (vielleicht von mitgerissem Cyclohexanon oder von leicht flüchtigen, riechenden, noch nicht identifizierten Produkten, s. u.). In der Bromlösung wird das Cyclohexen als Cyclohexendibromid = 1,2-Dibromcyclohexan gebunden. Das erhaltene Öl zeigte (nach Entfernung des überschüssigen Broms und des Äthers) zunächst einen zu niedrigen Siedepunkt (Sdp. 13 mm = 93° statt 102°¹⁾), und die Brombestimmung ergab Werte, die eher mit der Formel eines Dibromhexans sich hätten vereinigen lassen als mit der des Dibromcyclohexans.

0,2121 g Subst. gaben	0,3264 g AgBr
0,2269 g Subst. gaben	0,3494 g AgBr
$C_6H_{10}Br_2$	Ber. Br 66,07%
$C_6H_{12}Br_2$	„ „ 65,52
	Gef. „ 65,48; 65,52%

Wenn man aber das in der mit Schwefelsäure beschickten Vorlage erhaltene Sulfat verseift, so erhält man einen Alkohol vom Sdp. 159°, und dieser gab bei der Oxydation mit Salpetersäure glatt und mit guter Ausbeute Adipinsäure, Smp. 159° (statt 161°); dadurch ist der Alkohol als Cyclohexanol und der ungesättigte Kohlenwasserstoff sicher als Cyclohexen charakterisiert.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wurde dadurch erbracht, dass 5,4 g des Dibromids mit 10 cm³ Eisessig vermischt und mit 8 g Silberacetat 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurden. So entstand ein Diacetat vom Sdp. 12 mm = 108 bis 110°, das bei der Verseifung ein Glykol vom Sdp. 12 mm = 112–114° lieferte. Dieses erstarrte in der Vorlage und wurde aus einer Mischung von Benzol und wenig Alkohol umkrystallisiert, worauf es bei 96–97° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit trans-Cyclohexan-1,2-diol, das wir nach den Angaben von *Brunel*²⁾ aus Cyclohexen dargestellt hatten, und für das *Brunel* den Smp. 99–100° angibt, lag bei 97°.

¹⁾ *Eijkman*, C. 1909, II. 2146.

²⁾ *Brunel*, Ann. chim. [8] 6, 276 (1905).

Verbesserungen beim Auffangen des Cyclohexens und bei der Reinigung des Dibromids erlaubten in der Folge, ein Präparat vom Sdp. $14\text{ mm} = 98,5^{\circ}$ zu isolieren, das nun auch den der Formel entsprechenden Bromgehalt aufwies:

0,3202 g Subst. gaben	0,4978 g AgBr
0,2672 g Subst. gaben	0,4159 g AgBr
$C_6H_{10}Br_2$	Ber. Br 66,07%
	Gef. „ 66,05; 66,23%

Gerade diesen Untersuchungen haben wir viel Aufmerksamkeit gewidmet, weil eine allfällige Aufspaltung des Cyclohexanrings sich am ehesten in der Bildung aliphatischer Kohlenwasserstoffe geoffenbart hätte, und weil die ersten Bestimmungen des Siedepunktes und des Bromgehaltes des Dibromcyclohexans an fette Kohlenwasserstoffe denken liess. Aber wir haben ausser einer eigentümlich riechenden, niedrig siedenden, schon oben erwähnten Substanz, welche vielleicht die Bräunung der Schwefelsäure veranlasste, welche aber nur in einer zur genauen Untersuchung ungenügenden Menge vorhanden war, keinerlei Anhaltspunkte für eine Ringspaltung gefunden.

4. Das ölige Elektrolysenprodukt.

Von dem gelben Öl, das sich auf dem Elektrolyten ansammelt, wurden 60 g (aus 6 Elektrolysen) durch fraktionierte Destillation zunächst in 4 Fraktionen zerlegt, deren Siedepunkte unter 14 mm Druck bei

52° 66° ca. 112° ca. 140°

lagen. Eine noch höhere Fraktion, vom Sdp. 140—200°, erstarrte teilweise krystallinisch; die Kryställchen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Äther den Smp. 159° und waren demnach Adipinsäure, Smp. 161°. Was nicht bis 200° übergeht ist ein hellgelbes, glasig erstarrendes Kondensations- und Polymerisationsprodukt.

Cyclohexanon ist der Hauptbestandteil der niedrigsten Fraktion; es gibt sich als Keton zu erkennen durch die Bildung krystalliner Verbindungen mit Natriumbisulfit und mit Phenylhydrazin.

Wir haben später das Cyclohexanon den Ölen, die zuerst mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt wurden, durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung entzogen. Die krystallisierte Bisulfitverbindung wurde am Rückflusskühler mit Natriumcarbonat zersetzt und nach dem Erkalten mit Äther extrahiert. So wurden 10 g eines Öles vom Sdp. 153—156° erhalten. Cyclohexanon siedet bei 154—156°¹⁾. Da unsere Substanz unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt siedete, so wurde weiterhin im Vakuum fraktioniert, wobei sie zwischen 33° und 48° überging. Es ist ausser Cyclohexanon noch ein niedriger siedender Stoff in kleiner Menge vorhanden, von eigentümlichem schokoladenähnlichem bis scharf acetonartigem Geruch, der auch in der Cyclohexanportion steckt, und der sowohl dort wie hier die zu niedrigen Siedepunkte, die Zersetzung und die Braunfärbung beim Sieden veranlasst.

¹⁾ A. v. Baeyer, A. 278, 101 (1894).

Zur Identifizierung des Cyclohexanons wurden 2 g davon in sodaalkalischer Lösung mit 6 g Kaliumpermanganat in 150 cm³ Wasser oxydiert, wodurch eine reichliche Bildung von Adipinsäure vom Smp. 151° (nach dem Umkrystallisieren aus Essigester) eintritt. Daneben beobachtet man den Geruch von flüchtigen Fettsäuren, die aber nur in Spuren vorhanden sind.

Das auf übliche Weise aus unserem Cyclohexanon dargestellte Semicarbazon schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 166,5—167°¹⁾.

9,22 mg Subst. gaben 2,223 cm³ N₂ (22°, 738 mm)

C₇H₁₃ON₃ Ber. N 27,09

Gef. „ 27,09 %.

Cyclohexanol lässt sich leicht durch fraktionierte Destillation des vom Keton befreiten Öls gewinnen; die Hauptmenge siedet unter 13 mm Druck von 66—68°.

Die höher siedenden Anteile Fraktion 3 und 4 erleiden auch unter 14 mm Druck bei jeder Destillation eine geringe Zersetzung, die immer wieder zu Bildung von Cyclohexen und Cyclohexanol führt, während der Rückstand im Destillierkolben saure Reaktion aufweist. Augenscheinlich liegen Ester des Cyclohexanols vor, die bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Cyclohexen zerfallen oder unter Bildung des Alkohols verseift werden. Was nicht mehr übergeht, sind braune harzähnliche Produkte, aus denen nichts Charakteristisches isoliert werden kann.

Wir haben darum später, namentlich wo es sich darum handelte, die Ausbeute bei der Elektrolyse zu bestimmen, so verfahren, dass das Öl, nach der Entfernung des Cyclohexanons, mit einem gemessenen Überschuss von 0,5-n. alkoholischer Kalilauge verseift und am Schluss der Laugenverbrauch durch Zurücktitrieren mit 0,5-n. Salzsäure ermittelt wurde. Unter der Annahme, der vorliegende Ester sei der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, lässt sich seine Menge berechnen.

Die Verseifung erwies sich auch als der gangbarste Weg, um in der fraktionierten Destillation weiter zu kommen. Nach der Verseifung, die unter Umständen 2- bis 3-mal vorgenommen wird, lässt sich das Unverseifbare, aus Cyclohexanol und Di-cyclohexyläther bestehende, ohne allzu weitgehende Zersetzung destillieren, und die Cyclohexancarbonsäure ist aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern zu gewinnen. Auch die höchst siedenden Fraktionen, die bereits teilweise zersetzt sind, gaben bei der Verseifung Cyclohexancarbonsäure.

5. Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure.

Um den Ester zunächst kennen zu lernen, haben wir ihn aus 30 g Cyclohexanol und 25 g Cyclohexancarbonsäure durch Einleiten von Salzsäuregas auf dem Wasserbad bereitet. Nach der Aufarbeitung erhielten wir 34 g Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, Sdp._{10 mm} 132—132,5°.

4,290 mg Subst. gaben 11,555 mg CO₂ und 4,040 mg H₂O

3,970 mg Subst. gaben 10,685 mg CO₂ und 3,745 mg H₂O

C₁₃H₂₂O₂ Ber. C 74,22 H 10,55%

Gef. „ 73,46; 73,40 „ 10,54; 10,55%

In diesem reinen Zustand destilliert der Ester fast ohne Zersetzung; doch bleibt jedesmal ein geringer Rückstand. Die zu nied-

¹⁾ Zelinsky, B. 30, 1541 (1897) gibt 166—167° an.

rigen Werte für den Kohlenstoffgehalt rühren vielleicht von einer Beimengung von Cyclohexanol ($C_6H_{12}O$, C = 71,93%) her, das infolge dieser Zersetzung entstanden wäre.

Der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure bildet die höchste der obigen 4 Hauptfraktionen der öligen Elektrolysenprodukte.

6. Di-cyclohexyl-äther.

Die dritte Fraktion des Elektrolysenöls ist nicht verseifbar, doch gelingt es nur schwer, einen reinen, einheitlich siedenden Körper herauszudestillieren, weil auch im Vakuum Zersetzung eintritt. Selbst die Elementaranalyse machte anfänglich Schwierigkeiten wegen unvollständiger Verbrennung. Eine der ersten Fraktionen vom Sdp. $_{4,5\text{ mm}}$ 85—90° (Sdp. $_{15\text{ mm}}$ 105—110°) deutete auf das Vorliegen von Di-cyclohexyl-äther; die Hauptfraktion Sdp. $_{15\text{ mm}}$ 110—120° war ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff und augenscheinlich mit dem Ester verunreinigt.

0,1284 g Subst. gaben 0,3720 g CO_2 und 0,1442 g H_2O
 $C_{12}H_{22}O$ Ber. C 79,05 H 12,17%
 Gef. „ 79,00 „ 12,57%

Auch in diesem Fall stellten wir den fraglichen Stoff zum Vergleich der Siedepunkte direkt her, durch 12-stündiges Erhitzen von 11,8 g Cyclohexylchlorid mit Natriumcyclohexanolat bei Gegenwart eines Überschusses von Cyclohexanol (2,3 g Natrium, 20 g Cyclohexanol). Das Produkt ging nach dem Abdestillieren des überschüssigen Cyclohexanols unter 10 mm Druck zwischen 120 und 130° über, die Hauptmenge von 124—126° (2 cm³).

4,475 mg Subst. gaben 13,160 mg CO_2 und 4,610 mg H_2O
 4,405 mg Subst. gaben 12,925 mg CO_2 und 4,555 mg H_2O
 $C_{12}H_{22}O$ Ber. C 79,05 80,01 H 12,17%
 Gef. „ 80,19; „ 11,53; 11,57%

Der Siedepunkt des synthetischen Äthers liegt etwas höher als der Siedepunkt des bei der Elektrolyse erhaltenen. In beiden Fällen gelingt die Gewinnung reiner konstant siedender Fraktionen nur schwierig, infolge der beim Destillieren eintretenden Zersetzung und der geringen Ausbeute, auch bei der Synthese.

W. Ipatiew und O. Philipow¹⁾ haben diesen Äther durch Hydrieren von Di-phenyl-äther oder von Phenol mit Wasserstoff unter Druck bei Gegenwart von Nickeloxyd und bei einer Temperatur von 230° dargestellt; sie beschreiben ihn als dickliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die bei 275—277° siedete.

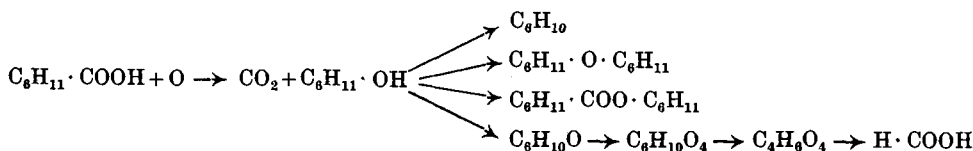
¹⁾ B. 41, 1001 (1908).

7. Aufarbeitung des wässrigen Elektrolyten.

Die dunkelbraune wässrige Lösung aus 8 Elektrolysen wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und gab dabei einen braunen flockigen amorphen Niederschlag in kleiner Menge, eine nicht näher charakterisierbare, in Natronlauge lösliche Substanz. Durch Extraktion mit Äther und Destillation des Extrakts erhielten wir als erste Fraktion etwas Ameisensäure vom Sdp. 101° und dem typischen stechenden Geruch, die Silberdiammin-nitratlösung sofort reduzierte. Ferner liess sich in kleiner Menge Cyclohexylchlorid, Sdp. 142°, isolieren, das durch die Einwirkung der konz. Salzsäure aus dem gelösten Cyclohexanol entstanden war; dann Cyclohexanol selbst, das sich in einer wässrigen Lösung von cyclohexancarbonsaurem Kalium leicht auflöst und darum beim Abtrennen des Öls teilweise in der wässrigen Schicht blieb. Vielleicht steckt in den um 160° siedenden Partien auch Cyclohexylformiat, Sdp. 162°. Die weitere Destillation wurde im Vakuum durchgeführt und ergab bei 116–118° unangegriffene Cyclohexancarbonsäure, Smp. 28°. Zuletzt blieb ein brauner harzähnlicher Rückstand, 0,5 cm³, der bei der Behandlung mit Essigester einige feine weisse Kryställchen liefert. Beim Umkrystallisieren aus Äther stieg der Schmelzpunkt bis auf 132°, es handelt sich also um Bernsteinsäure.

8. Schema der Elektrolyse in alkalischer Lösung.

Die Cyclohexancarbonsäure verhält sich bei der Elektrolyse in carbonatalkalischer Lösung wie die Fettsäuren der Essigsäurereihe: sie unterliegt der Reaktion von *Hofer* und *Moest*. Das dabei entstehende Cyclohexanol ist aber zu verschiedenen Umsetzungen fähig; es kann Wasser abspalten und in Cyclohexen übergehen, oder aus zwei Molekeln zusammen Wasser abspalten und Di-cyclohexyl-äther liefern, oder sich in der unmittelbaren Umgebung der Anode (wo sicherlich lokal saure Reaktion herrscht) mit Cyclohexancarbonsäure verestern. Andererseits kann es oxydiert werden zu Cyclohexanon, aus dem weiterhin Adipinsäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure hervorgehen, so dass wir alle charakterisierten Produkte in folgendes Schema zusammenfassen können.



Wenn auch bei der Oxydation des Cyclohexanons eine Ringsprengung stattfindet, so haben wir doch unter den primären Produkten der Elektrolyse keine Anhaltspunkte für eine solche gefunden, und man darf daraus schliessen, dass der Cyclohexanring der Elektrolyse standhält, womit die in der Einleitung ausgesprochene Frage beantwortet ist.

9. Abhängigkeit der Ausbeute von der Stromdichte.

Wir hatten gelegentlich beobachtet, dass bei einer Stromdichte unter 0,2 Amp./cm² überhaupt keine Ölschicht gebildet wird. Daraus entstand der Wunsch, etwas Näheres

über die Beziehungen von Stromdichte und Ausbeute zu erfahren, indem wir ausser dem meist gewählten Wert von 0,43 Amp./cm² auch noch 0,2, 0,3 und 0,6 Amp./cm² durchprobieren. Im Produkt bestimmten wir das Cyclohexen als Dibromid, das Cyclohexanon durch Bindung mit Bisulfit, und den Ester durch die Verseifungszahl; Cyclohexanol und Di-cyclohexyl-äther bildeten den Rest.

Tabelle I.

Stromdichte	0,206 Amp./cm ²	0,31 Amp./cm ²	0,4 Amp./cm ²	0,63 Amp./cm ²
Gesamtprodukt	4,320 g	4,936 g	5,154 g	5,894 g
Cyclohexen	0,508 g 11,8%	0,516 g 9,6%	0,705 g 13,6%	0,736 g 12,6%
Cyclohexanon	1,124 g 26,1%	1,379 g 28,0%	1,344 g 26,1%	1,376 g 23,4%
Cyclohexylester d. Cyclohexancarbonsäure . .	0,673 g 15,6%	0,830 g 16,8%	0,71 g 13,8%	0,988 g 16,8%
Cyclohexanol + indiff. Stoffe (Äther)	2,015 g 46,6%	2,211 g 44,8%	2,395 g 46,5%	2,794 g 47,4%
angewandte Strommenge	5,55 Amp.Std.	5,58 Amp.Std.	5,36 Amp.Std.	6,26 Amp.Std.

Innerhalb der angegebenen Stromdichtegrenzen tritt keine wesentliche Verschiebung der Mengenverhältnisse der 4 Bestandteile ein; die höhere Stromdichte bringt aber eine höhere Gesamtausbeute. Höher als 0,6 Amp./cm² zu gehen verbietet sich durch die zu starke Erwärmung.

Eine Vergrößerung der Strommenge auf das Doppelte vermehrt die Ausbeute nur auf das 1,6-fache, indem der Abbau stärker einsetzt.

10. Bilanz der Elektrolyse.

Die Ausbeutebestimmungen wurden ergänzt durch Messung des Kohlendioxyds in der ursprünglichen Lösung und in der Lösung nach beendeter Elektrolyse, sowie des während der Elektrolyse mit den Gasen entweichenden Kohlendioxyds.

Aus einer Lösung, die ursprünglich 12,8 g Cyclohexancarbonsäure als Kaliumsalz neben Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat enthielt, wurden am Schluss 4,52 g Cyclohexancarbonsäure zurückgewonnen; verbraucht sind also 8,28 g. Wir stellen nun die gefundenen Elektrolysenprodukte, entsprechend dem dritten Versuch in obiger Tabelle I, zusammen mit der jeweiligen entsprechenden Menge von Cyclohexancarbonsäure als Ausgangsmaterial. Dabei wurde die Zahl für „Cyclohexanol + indifferente Stoffe“ auf Grund der Destillationsversuche mit grösseren Mengen verteilt in die 3 Rubriken Cyclohexanol, Di-cyclohexyl-äther und Cyclohexylester der Cyclopropancarbonsäure

0,71 g Cyclohexen	entsteht aus	1,11 g Cyclohexancarbonsäure
1,35 g Cyclohexanon	„ „	1,77 g „
1,77 g Cyclohexanol	„ „	2,27 g „
0,44 g Di-cyclohexyl-äther	„ „	0,62 g „
0,90 g Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure	„ „	1,09 g „
		<u>6,86</u>

Diesen 6,86 g Cyclohexancarbonsäure entsprechen 2,172 g Kohlendioxyd, wobei die dem Ester entsprechende Säure nur mit dem halben Betrag eingesetzt werden darf. Entwickelt wurden 2,662 g Kohlendioxyd, also 0,490 g mehr als dem Carboxyl der in Form von Cyclohexanderivaten nachgewiesenen verbrauchten Cyclohexancarbonsäure äquivalent sind. Diese 0,49 g Kohlendioxyd stammen also vom völligen Abbau der Cyclohexancarbonsäure, und zwar würden 0,2036 g Cyclohexancarbonsäure die gefundene Kohlendioxydmenge erzeugen können. Der Abbau, soweit wir ihn in Form von Kohlendioxyd zu messen vermochten, hat somit 2,45% der verbrauchten Säure betroffen und in Kohlendioxyd umgewandelt.

Von der verbrauchten 8,28 g Cyclohexancarbonsäure sind in Form von Cyclohexanderivaten und von Kohlendioxyd nachgewiesen 7,064 g oder 85,3%, was als befriedigendes Ergebnis bezeichnet werden darf, da die Wägung der verschiedenen flüssigen Stoffe doch mit Unsicherheiten behaftet ist.

11. Elektrolysen des cyclohexancarbonsauren Kaliums in saurer Lösung.

Den bisher geschilderten Befunden nach gelingt also, in Übereinstimmung mit *N. J. Demjanow*, die elektrochemische Alkoholsynthese nach *Hofer* und *Moest* mit der Cyclohexancarbonsäure.

Interessanter aber als die Alkoholbildung ist die eigentliche *Kolbe'sche* Elektrosynthese höherer Kohlenwasserstoffe, und deshalb stellten wir weitere Elektrosynthesen in saurer Lösung an, denn nur unter dieser Bedingung ist die Bildung von synthetischen Kohlenwasserstoffen zu erwarten.

50 cm³ einer gesättigten Lösung des Kaliumsalzes, 25,6 g Cyclohexancarbonsäure enthaltend, werden mit freier Cyclohexancarbonsäure angesäuert und nach dem Überschichten mit niedrig siedendem Petroläther der Elektrolyse unterworfen. Der Petroläther soll das lästige Schäumen und Emporklettern des Elektrolyten verhindern, das jedesmal beim Elektrolysieren in saurer Lösung auftritt. Wegen der starken Erwärmung ist es unthunlich, eine höhere Stromdichte anzuwenden als 0,04–0,05 Amp./cm². Die Strommenge betrug ca. 14 Amp.-Stunden. Es entweicht etwas Cyclohexen.

Nach dem Ausschütteln mit Petroläther und Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das zur Entfernung des Esters dreimal mit alkoholischer Kalilauge verseift wurde; so entstand eine rötlich-gelbe Flüssigkeit, deren Geruch an Amylalkohol und an Pfefferminz erinnert. Sie wurde zweimal je 3 Stunden auf dem Wasserbad mit einer konz. Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig behandelt, um allfällig vorhandenen Di-cyclohexyläther zu spalten, und dann mit konzentrierter Kalilauge erwärmt. Bei Destillation der Ölschicht im Vakuum ging zuerst Cyclohexanon und dann die Hauptmenge bei 63° über; sie bestand aus Cyclohexanol.

Eine höhere Fraktion von 100—130° (0,8 cm³) ergab schliesslich einen offenbar einheitlichen Stoff vom Sdp. _{13 mm} 115° (0,2 g).

4,535 mg Subst. gaben 14,290 mg CO₂ und 5,270 mg H₂O
 4,260 mg Subst. gaben 13,440 mg CO₂ und 4,980 mg H₂O
 $C_{12}H_{22}$ Ber. C 86,66 H 13,34%
 Gef. „ 85,93; 86,03 „ 13,00; 13,08%

Der Analyse nach liegt der vermutete synthetische Kohlenwasserstoff, Dicyclohexyl, C₆H₁₁ · C₆H₁₁ vor; nach der Literatur liegt sein Schmelzpunkt bei + 4°; für den Siedepunkt bei Atmosphärendruck schwanken die Angaben zwischen den Extremen 227 und 241°.

Nun ist aber eine wichtige Fehlerquelle zu beachten. Die käufliche Cyclohexancarbonsäure wird nach *Zelinsky*¹⁾ aus Cyclohexyl-magnesiumchlorid und Kohlendioxyd dargestellt. Bei der Einwirkung von Magnesium auf Cyclohexylchlorid entsteht aber stets auch Di-cyclohexyl²⁾. In der Tat waren einzelne Lieferungen der Säure mit einem in Alkali unlöslichen Öl verunreinigt, das sich beim Neutralisieren abschied und das wir stets durch Ausschütteln mit Äther sorgfältig entfernt hatten. Ein Vorrat solcher gelber, stark riechender Öle wurde einer langwierigen fraktionierten Destillation unterworfen und ergab dabei zwei ziemlich konstant siedende Fraktionen, Sdp. _{14 mm} 108° und Sdp. _{14 mm} = 143°; die erste derselben erwies sich als Di-cyclohexyl.

4,190 mg Subst. gaben 13,330 mg CO₂ und 4,930 mg H₂O
 3,970 mg Subst. gaben 12,620 mg CO₂ und 4,710 mg H₂O
 $C_{12}H_{22}$ Ber. C 86,66 H 13,34%
 Gef. „ 86,76; 86,69 „ 13,17; 13,28%

Um diese Fehlermöglichkeit sicher auszuschliessen, setzten wir nun neue Elektrolysen an mit Cyclohexancarbonsäure, die wir selbst durch Hydrierung von Benzoesäure-amylester nach *P. Sabatier* und *M. Murat*³⁾ bereitet hatten und die dieser Darstellung gemäss kein Di-cyclohexyl enthalten kann. Das Präparat siedete unter 14 mm Druck bei 120—121° und schmolz bei 28°.

Aus dem so gewonnenen Vorrat von 30 g Cyclohexancarbonsäure wurde ein Teil mit ca. 28-proz. Kaliumhydroxydlösung neutralisiert, mit Cyclohexancarbonsäure angesäuert, und dann mit 0,05 Amp./cm² anodischer Stromdichte elektrolysiert. Zur Verhinderung des Schäumens wurde mit einer Lösung von Cyclohexancarbonsäure in Petroläther überschichtet. Nach wiederholten Elektrolysen mit zwischenliegender Regeneration des Elektrolyten wurden schliesslich 9,2 g des scharf riechenden gelben Öls gewonnen. Daraus trennten wir zunächst das reichlich vorhandene Cyclohexanon durch Schütteln mit konz. Natriumbisulfidlösung ab, und verseiften das zurückbleibende Öl, wobei 35 cm³ 0,5-n. Kalilauge entsprechend 3,6 g Cyclohexancarbonsäure-cyclohexyl-

¹⁾ D. R. P. 151 880 v. 21. XI. 1902, Frdl. 7, 41.

²⁾ *W. Borsche, W. Lange*, B. 38, 2769 (1903); *C. Hell, O. Schaal*, B. 40, 4165 (1907).

³⁾ C. r. 154, 922 (1913).

ester verbraucht wurden. Die Destillation des Unverseiften unter 14 mm Druck ergab nun 1,8 g Cyclohexanol und einen Rückstand von ca. 0,7 g Gewicht, der zur Spaltung des vorhandenen Di-cyclohexyläthers 4 Stunden lang auf dem Wasserbad mit Bromwasserstoff-Eisessig behandelt wurde; nach erneuter Verseifung mit Kalilauge wurden weitere 6 Tropfen Cyclohexanol gewonnen. Das nun noch vorhandene Öl wurde nochmals mit Eisessig-Bromwasserstoff und darauf mit Kalilauge behandelt, und endlich unter 14 mm Druck ein zwischen 110 und 120° siedendes Destillat gewonnen, aber nur 2 Tropfen.

4,625 mg Subst. gaben	14,205 mg CO ₂ und	5,085 mg H ₂ O
4,795 mg Subst. gaben	14,755 mg CO ₂ und	5,300 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₂₂	Ber. C 86,66	H 13,34%
	Gef. „ 83,75; 83,91	„ 12,33; 12,37%

Angesichts der Tatsache, dass die kohlenstoffreichste mögliche Beimengung, der Di-cyclohexyläther, nur 79,05% C und 12,17% H enthält, darf man diese Analyse als Beleg für das Vorliegen von Di-cyclohexyl bewerten; der synthetische Kohlenwasserstoff ist also auch aus dieser Cyclohexancarbonsäure, die der Darstellung nach frei von Di-cyclohexyl war, entstanden, aber auch hier in nur geringer Ausbeute.

12. Zusammenfassung.

Die Elektrolyse von cyclohexancarbonsaurem Kalium in carbonatalkalischer Lösung liefert als Hauptprodukt Cyclohexanol, entstanden im Sinne der *Hofer-* und *Moest'schen* Reaktion; aus ihm bilden sich sekundär Cyclohexen und Di-cyclohexyl-äther, durch Wasserabspaltung aus einer oder aus zwei Molekeln; Cyclohexancarbonsäure-cyclohexylester durch Veresterung; Cyclohexanon durch Oxydation, und aus Cyclohexanon Fettsäuren als Abbauprodukte.

Elektrolysiert man in mit Cyclohexancarbonsäure angesäuerter Lösung, so entsteht neben den bisher aufgezählten Produkten in geringer Ausbeute Di-cyclohexyl, als Ergebnis einer *Kolbe'schen* Elektrosynthese.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie; März 1932.

Rapport du Comité de la Société suisse de Chimie pour l'année 1931.

Le nombre des membres de la Société suisse de Chimie s'est accru, du 1er janvier 1931 au 31 décembre 1931, de 982 à 1025. On compte 4 membres d'honneur, 874 membres ordinaires (829 en 1930), 147 membres extraordinaires (149 en 1930). Sont sortis de la Société 24 membres ordinaires et 4 membres extraordinaires. En outre, 6 membres ont passé de la qualité de membre ordinaire à celle de membre extraordinaire, et 3 de la qualité de membre extraordinaire à celle de membre ordinaire.

Pendant cette année, nous avons eu à déplorer le décès de 4 de nos membres ordinaires, MM. Prof. Dr. *Hans Kreis*, Bâle, Dr. *Frédéric Reverdin*, Genève, Dr. *H. Schächli*, Mitlödi et Dr. *K. Schirmacher*, Höchst a/M., et d'un membre extraordinaire, M. le Dr. *A. Marfort*.

Comme d'ordinaire, la Société a tenu 2 séances générales, le 28 février à Berne et les 25—26 septembre à La Chaux-de-Fonds, cette dernière séance à l'occasion de l'assemblée annuelle de la Société helvétique des Sciences Naturelles. Dans nos séances ont été présentés, outre les rapports administratifs, une conférence de M. le Professeur *J. Timmermans*, de Bruxelles, sur la Notion de corps purs en Chimie organique, et 19 communications scientifiques.

Grâce à la subvention de la Confédération de fr. 1500.— obtenue par l'entremise de la Société helvétique des Sciences naturelles, — et grâce à une allocation de fr. 2500 de la Société pour l'industrie chimique à Bâle, nous avons pu publier le tome XIV des *Helvetica Chimica Acta*, qui comprend dans ses 1456 pages de texte, outre les communications officielles de la Société et la liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse, 131 mémoires scientifiques et la biographie de M. le Dr. *Reverdin* par M. le Prof. *A. Pictet*.

Les comptes détaillés pour l'exercice 1931 font l'objet d'un rapport qui est signé par M. le Dr. *G. Engi*, trésorier de la Société suisse de Chimie.

Pendant l'exercice 1931, la Société a reçu 3 plis cachetés déposés par M. *Robert Ernest Meyer*, Genève.

Le comité actuel de la Société suisse de Chimie se compose de

MM. *E. Briner*, Genève, président,

H. de Diesbach, Fribourg, vice-président,

F. Fichter, Bâle, président du comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*,

G. Engi, Bâle, trésorier,

H. E. Fierz, Zurich, membre.

Genève, le 19 janvier 1932.

Pour le Comité de la Société suisse de Chimie:

Le Président: *E. Briner*.

Atomgewichte 1932 *).

	Sym- bol	Ord- nungs- zahl	Atom- gewicht		Sym- bol	Ord- nungs- zahl	Atom- gewicht
Aluminium . .	Al	13	26,97	Neon	Ne	10	20,183
Antimon . . .	Sb	51	121,76	Nickel	Ni	28	58,69
Argon	Ar	18	39,944	Niob	Nb	41	93,3
Arsen	As	33	74,93	Osmium	Os	76	190,8
Barium	Ba	56	137,36	Palladium . . .	Pd	46	106,7
Beryllium . .	Be	4	9,02	Phosphor . . .	P	15	31,02
Blei	Pb	82	207,22	Platin	Pt	78	195,23
Bor	B	5	10,82	Praseodym . . .	Pr	59	140,92
Brom	Br	35	79,916	Quecksilber . .	Hg	80	200,61
Cadmium . . .	Cd	48	112,41	Radium	Ra	88	225,97
Caesium . . .	Cs	55	132,81	Radon	Rn	86	222
Calcium . . .	Ca	20	40,08	Rhenium	Re	75	186,31
Cassiopeium .	Cp	71	175,0	Rhodium	Rh	45	102,91
Cer	Ce	58	140,13	Rubidium	Rb	37	85,44
Chlor	Cl	17	35,457	Ruthenium . . .	Ru	44	101,7
Chrom	Cr	24	52,01	Samarium	Sm	62	150,43
Dysprosium . .	Dy	66	162,46	Sauerstoff . . .	O	8	16,0000
Eisen	Fe	26	55,84	Scandium	Sc	21	45,10
Erbium	Er	68	167,64	Schwefel	S	16	32,06
Europium . . .	Eu	63	152,0	Selen	Se	34	79,2
Fluor	F	9	19,00	Silber	Ag	47	107,880
Gadolinium . .	Gd	64	157,3	Silicium	Si	14	28,06
Gallium	Ga	31	69,72	Stickstoff . . .	N	7	14,008
Germanium . .	Ge	32	72,60	Strontium	Sr	38	87,63
Gold	Au	79	197,2	Tantal	Ta	73	181,4
Hafnium	Hf	72	178,6	Tellur	Te	52	127,5
Helium	He	2	4,002	Terbium	Tb	65	159,2
Holmium . . .	Ho	67	163,5	Thallium	Tl	81	204,39
Indium	In	49	114,8	Thorium	Th	90	232,12
Iridium	Ir	77	193,1	Thulium	Tm	69	169,4
Jod	J	53	126,932	Titan	Ti	22	47,90
Kalium	K	19	39,10	Uran	U	92	238,14
Kobalt	Co	27	58,94	Vanadium	V	23	50,95
Kohlenstoff . .	C	6	12,00	Wasserstoff . .	H	1	1,0078
Krypton	Kr	36	83,7	Wismut	Bi	83	209,00
Kupfer	Cu	29	63,57	Wolfram	W	74	184,0
Lanthan	La	57	138,90	Xenon	X	54	131,3
Lithium	Li	3	6,940	Ytterbium	Yb	70	173,5
Magnesium . .	Mg	12	24,32	Yttrium	Y	39	88,92
Mangan	Mn	25	54,93	Zink	Zn	30	65,38
Molybdän . . .	Mo	42	96,0	Zinn	Sn	50	118,70
Natrium	Na	11	22,997	Zirkonium	Zr	40	91,22
Neodym	Nd	60	144,27				

*) Auszug aus dem zweiten Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie.

Poids atomiques 1932 *).

	Sym- boles	Nom- bres ato- miques	Poids ato- miques		Sym- boles	Nom- bres ato- miques	Poids ato- miques
Aluminium . .	Al	13	26,97	Molybdène . .	Mo	42	96,0
Antimoine . .	Sb	51	121,76	Néodyme . .	Nd	60	144,27
Argent	Ag	47	107,880	Néon	Ne	10	20,183
Argon	A	18	39,944	Nickel	Ni	28	58,69
Arsenic	As	33	74,93	Niobium (Colombium)	Nb(Cb)	41	93,3
Azote	N	7	14,008	Or	Au	79	197,2
Baryum	Ba	56	137,36	Osmium	Os	76	190,8
Bismuth	Bi	83	209,00	Oxygène	O	8	16,0000
Bore	B	5	10,82	Palladium . . .	Pd	46	106,7
Brome	Br	35	79,916	Phosphore . . .	P	15	31,02
Cadmium	Cd	48	112,41	Platine	Pt	78	195,23
Calcium	Ca	20	40,08	Plomb	Pb	82	207,2
Carbone	C	6	12,00	Potassium . . .	K	19	39,10
Celtium (hafnium)	Ct(Hf)	72	178,6	Praséodyme . .	Pr	59	140,92
Cérium	Ce	58	140,13	Radium	Ra	88	225,97
Césium	Cs	55	132,81	Radon	Rn	86	222
Chlore	Cl	17	35,457	Rhénium	Re	75	186,31
Chrome	Cr	24	52,01	Rhodium	Rh	45	102,91
Cobalt	Co	27	58,94	Rubidium	Rb	37	85,44
Cuivre	Cu	29	63,57	Ruthénium . . .	Ru	44	101,7
Dysprosium . .	Dy	66	162,46	Samarium	Sm	62	150,43
Erbium	Er	68	167,64	Scandium	Sc	21	45,10
Etain	Sn	50	118,70	Sélénium	Se	34	79,2
Europium	Eu	63	152,0	Silicium	Si	14	28,06
Fer	Fe	26	55,84	Sodium	Na	11	22,997
Fluor	F	9	19,00	Soufre	S	16	32,06
Gadolinium . .	Gd	64	157,3	Strontium	Sr	38	87,63
Gallium	Ga	31	69,72	Tantale	Ta	73	181,4
Germanium . . .	Ge	32	72,60	Tellure	Te	52	127,5
Glucinium (béryllium)	Gl(Be)	4	9,02	Terbium	Tb	65	159,2
Hélium	He	2	4,002	Thallium	Tl	81	204,39
Holmium	Ho	67	163,5	Thorium	Th	90	232,12
Hydrogène . . .	H	1	1,0078	Thulium	Tm	69	169,4
Indium	In	49	114,8	Titane	Ti	22	47,90
Iode	I	53	126,932	Tungstène (Wolfram).	W(Tu)	74	184,0
Iridium	Ir	77	193,1	Uranium	U	92	238,14
Krypton	Kr	36	83,7	Vanadium	V	23	50,95
Lanthane	La	57	138,90	Xénon	Xe	54	131,3
Lithium	Li	3	6,940	Ytterbium	Yb	70	173,5
Lutécium	Lu	71	175,0	Yttrium	Y	39	88,92
Magnésium . . .	Mg	12	24,32	Zinc	Zn	30	65,38
Manganèse . . .	Mn	25	54,93	Zirconium	Zr	40	91,22
Mercuré	Hg	80	200,61				

*) Extrait du deuxième rapport de la commission des poids atomiques de l'Union internationale de Chimie.

Procès-Verbal

de l'Assemblée d'hiver de la Société suisse de Chimie, tenue dans l'auditoire de l'Institut de Chimie de l'Université de Zurich, le samedi 27 février 1932.

A. Partie administrative.

Le président, M. Briner, ouvre la séance à 10 h. 05 en souhaitant la bienvenue aux collègues étrangers présents, particulièrement nombreux cette année (MM. Wieland, Haworth, Hepner, Freudenberg, Hackspill), et en excusant l'absence de plusieurs membres du comité (MM. Pictet, Fierz, Duboux). Il remercie M. Karrer d'avoir mis obligeamment son institut à la disposition de la Société, puis donne lecture du rapport présidentiel pour l'année 1931. Après rappel de la mémoire des membres de la Société décédés dans le courant de l'année écoulée, MM. H. Kreis, F. Reverdin, H. Schächli, H. Schirmacher et A. Marfort, l'assemblée se lève en signe de deuil.

L'assemblée entend ensuite les rapports du trésorier et des vérificateurs des comptes, présentés respectivement par MM. Engi et Rupe. Ces rapports sont adoptés à l'unanimité et décharge est donnée au trésorier de sa gestion.

M. Fichter lit alors le rapport du comité de rédaction des H. C. A., qui montre la continuation de la marche ascendante de notre périodique et se termine par des remerciements à tous ceux qui, par leurs dons ou leurs contributions scientifiques ou techniques, ont contribué à sa réussite. M. Briner remercie le rédacteur des H. C. A. de son dévouement inlassable et engage les jeunes chimistes suisses à entrer de plus en plus nombreux dans la Société.

En tant que président du Conseil de la Chimie suisse, M. Fichter fait part du renvoi, à une date indéterminée, du 9ème Congrès international de chimie pure et appliquée, qui devait se tenir à Madrid du 3 au 10 avril 1932. Il présente également les nouveaux statuts du Conseil de la Chimie suisse.

Conformément à la proposition de M. Karrer et au préavis du Comité, l'assemblée décide d'attribuer à M. le Dr. Naegeli la médaille Werner pour ses remarquables travaux sur une modification de la méthode de Curtius. Le président remet séance tenante la médaille au lauréat.

Elections. Sur préavis du comité, l'assemblée nomme à l'unanimité membres du comité pour une période de 2 ans à dater du 1er avril 1932:

MM. H. de Diesbach (Fribourg), président,
H. E. Fierz-David (Zurich), vice-président,
M. Duboux (Lausanne), membre-adjoint.

Aucune proposition individuelle n'étant présentée, le président clôt la partie administrative à 10 h. 30, en remerciant ses collègues du comité de leur appui pendant les 2 années de sa présidence.

B. Partie scientifique.

M. Briner introduit le conférencier, M. le Dr. H. Wieland, professeur de chimie à l'Université de Munich, en rappelant ses travaux et leur importance pour la chimie. M. Wieland, après quelques paroles de remerciements à l'adresse du président et de la Société, développe magistralement le sujet de sa conférence « Zur Kenntnis der dehydrierenden Enzyme ».

Après la discussion et les remerciements du président, une collation, offerte par les dames et les collègues de Zurich, réunit les participants dans un des laboratoires de l'Institut.

Les communications suivantes sont ensuite présentées:

1. *W. N. Haworth* and *H. R. L. Streight* (Birmingham): The Structure of Inulin.
2. *R. Hepner* (Warschau): Über neue Purinderivate.
3. *L. Ruzicka* (Zurich): Zur Kenntnis der Triterpene.
4. *K. Freudenberg* (Heidelberg): Das optische Verhalten der Oligosaccharide aus Cellulose und Stärke.
5. *G. Schwarzenbach* (Zurich): Die Frage nach der Acidität einer nichtwässrigen Lösung.
6. *E. Baur* (Zurich): Die Phasendiagramme der Systeme Kieselsäure-Kohle und Tonerde-Kohle.
7. *R. Signer* (Freiburg i. Br.): Über *Raman*-Spektren hochpolymerer Stoffe (gemeinsame Arbeit mit *J. Weiler*).
8. *P. Ruggli* (Basel): Über Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe.
9. *E. Cherbuliez* (Genève): Sur un nouveau glucoside purique.

M. Goldstein, absent pour cause de maladie, ne présenta pas sa communication annoncée; *M. Fichter* renonça à la sienne en faveur de *M. Freudenberg*, non inscrit au programme. MM. *Rupe*, *Briner* et *Georg* renoncèrent également à présenter les communications qu'ils avaient annoncées.

Entre les 3ème et 4ème communications, un banquet réunit, à 13 h. 15, les participants au restaurant « *ZunftHaus zu Zimmerleuten* ». Plusieurs discours y furent prononcés, en particulier par le président sortant de charge, le président nouvellement élu, ainsi que par *M. Engi*, président de la Société Suisse des industries chimiques. M. le Professeur *Hackspill* (Strasbourg) remit une médaille à *M. Fichter*, en souvenir d'une conférence que ce dernier avait faite à Strasbourg quelque temps auparavant.

M. Briner clôt l'assemblée peu après 18 h. en souhaitant une nombreuse participation à l'assemblée de la S.H.S.N. à Thoun, cet été.

Le Secrétaire: *Alf. Georg*, jun.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1931.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1931 beträgt Fr. 119,824.59 und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar per 31. Dezember 1931	Fr.	60,605.—
Marchzinsen auf Wertschriften Zeitschrift-Fonds	Fr. 104.15	
Marchzinsen auf Wertschriften Allgemeiner Fonds	„ 118.90	223.05
Bar in der Kasse am 31. Dezember 1931	„	9,953.22
Guthaben auf Postcheck-Konto am 31. Dezember 1931	„	8,248.97
Guthaben bei der Basler Handelsbank per 31. Dezember 1931	„	38,743.20
Ausstehende Rechnungen für Inserate H.C.A. per 31. Dezember 1931	„	1,613.15
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1931	„	438.—
		<u>Fr. 119,824.59</u>

In den Beständen ist eine Verschiebung eingetreten, indem wir im Berichtsjahr für Fr. 50,000.— 3¼% Anleihen von Schweiz. Kantonalbanken gekauft haben. Daher ist der Bestand an Wertschriften auf Fr. 60,605.— angewachsen, während das Guthaben bei der Basler Handelsbank sich um Fr. 50,000.— vermindert hat.

Der Wertschriften-Bestand zum Börsenkurse per 31. Dezember 1931 bewertet, ergab einen Kursgewinn von Fr. 45.—, welche zu Gunsten des Allgemeinen Fonds verbucht wurden.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1931 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1932 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von Fr. 119,824.59 der unter den Passiven eingesetzte Betrag von „ 9,214.— in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen per 31. Dez. 1931 Fr. 110,610.59 beträgt.

Das Vermögen per 31. Dezember 1930 betrug	Fr.	102,900.06
Das Vermögen per 31. Dezember 1931 betrug	„	110,610.59
Das Vermögen hat zugenommen um	Fr.	7,710.53

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1931 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1932 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr.	92,180.43
Allgemeiner Fonds	„	9,085.76
Spezial-Fonds	„	7,031.60
Werner-Fonds	„	2,312.80
Beiträge für das Jahr 1932	„	9,214.—
		<u>Fr. 119,824.59</u>

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1931 hat mit einem Saldo von Fr. 85,186.55
begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno-Beiträge per 1931	Fr.	8,832.—	
Beiträge und Abonnements	„	34,160.20	
Diverse Zuwendungen lt. folgender Aufstellung	„	5,000.—	
Konto-Korrentzinsen der Basler Handelsbank	„	1,932.60	
Eingelöste Coupons auf Wertschriften	„	866.10	
Inserate in den H.C.A. per 1931	„	6,483.—	
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dez. 1931	„	380.—	
Ausstehende Rechnungen für Inserate in den H.A.C. per 31. Dezember 1931	„	1,613.15	
Marchzinsen auf Wertschriften	„	104.15	„ 59,371.20
			<u>Total Fr. 144,557.75</u>

Die Ausgaben erforderten	Fr.	41,323.52	
Storno ausstehende Beiträge per 1930	„	512.—	
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate per 1930	„	1,138.40	
Pro Rata-Zinsen und Spesen auf Fr. 50,000.—	„	189.40	
Per 31. Dez. 1931 eingegangene Beiträge per 1932	„	9,214.—	„ 52,377.32
so dass per 31. Dezember 1931 ein Saldo von			<u>Fr. 92,180.43</u>

verbleibt.

Im Berichtsjahre sind folgende Zuwendungen eingegangen:

Legat † Dr. Frédéric Reverdin, Genf	Fr.	1,000.—
Bundessubvention durch die Schweizerische Naturforschende Ge- sellschaft, Zürich	„	1,500.—
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. 6,993.88 zugenommen.

Die Kosten der Zeitschrift erfuhren eine Ermässigung um Fr. 2,450.— gegenüber
dem Vorjahre. Dagegen erhöhten sich die Honorare um Fr. 750.— auf 2,795.—, doch
dürfte für die Zukunft diese Position keine nennenswerte Veränderung mehr erfahren.

Bei den Einnahmen sind die Beiträge um Fr. 900.— und die Zuwendungen um
Fr. 1,000.— gestiegen.

Die Verlagsabrechnung Georg & Cie. schliesst mit Fr. 9,500.— ab wie letztes Jahr.
Die Zinsen gingen um Fr. 880.— zurück. Für das nächste Jahr dürfte dieser Betrag
wieder eingeholt werden, durch bessere Bedingungen.

Der Überschuss resultiert aus den Zuwendungen und Verminderung der Kosten
der Zeitschrift.

Allgemeiner Fonds.

Am 1. Januar 1931 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf	Fr.	8,692.46
Die Einnahmen betragen	Fr.	3,227.98
Kursgewinn auf Wertschriften	„	45.—
		<u>Fr. 11,965.44</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf	„	2,879.68
		<u>Saldo per 31. Dezember 1931 Fr. 9,085.76</u>

Dieser Fonds hat um Fr. 393.30 zugenommen.

Die Ausgaben geben zu keiner besonderen Bemerkung Anlass.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1931 ergab sich ein Saldo von	Fr.	6,818.40
die Einnahmen per 1931 am Anteil an Beiträgen betragen	„	213.20
so dass per 31. Dezember 1931 ein Saldo von	Fr.	<u>7,031.60</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme Fr. 213.20.

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1931 betrug	Fr.	2,202.65
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a.	„	110.15
Saldo per 31. Dezember 1931	Fr.	<u>2,312.80</u>

Zunahme Fr. 110.15.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

14. Januar 1932.

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 Nomenclatura chimica. Periodico mensile. Redattore Dott. *Giuseppe Siboni*.
Calolciocorte (Bergamo). Anno 1, N. 3, 4, 5, 1932. Abbonamento annuo: Italia L. 12,
Estero L. 15.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1931 ergab sich ein Saldo von	Fr.	6,818.40
die Einnahmen per 1931 am Anteil an Beiträgen betragen	„	213.20
so dass per 31. Dezember 1931 ein Saldo von	Fr.	<u>7,031.60</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme Fr. 213.20.

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1931 betrug	Fr.	2,202.65
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a.	„	110.15
Saldo per 31. Dezember 1931	Fr.	<u>2,312.80</u>

Zunahme Fr. 110.15.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

14. Januar 1932.

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 Nomenclatura chimica. Periodico mensile. Redattore Dott. *Giuseppe Siboni*.
Calolciocorte (Bergamo). Anno 1, N. 3, 4, 5, 1932. Abbonamento annuo: Italia L. 12,
Estero L. 15.

Studien über das physikalisch-chemische Verhalten von Polypeptiden verschiedener Struktur¹⁾

von Emil Abderhalden und Edgar Haase.

(6. IV. 32.)

Als *Emil Fischer* seine grundlegenden Arbeiten über die Struktur der Eiweißstoffe mit synthetischen Methoden in Angriff nahm, nachdem alle Bemühungen, durch stufenweisen Abbau von Proteinen Spaltstücke zusammengesetzter Natur mit aufklärbarer Struktur zu gewinnen, fehlgeschlagen hatten, war als Endziel die Darstellung von aus Aminosäuren aufgebauten Verbindungen gedacht, die in ihren gesamten Eigenschaften mit denen von Eiweißstoffen übereinstimmten. Schon aus wenigen Bausteinen bestehende Polypeptide zeigen Biuret-Reaktion. Ferner ergab sich, dass die Aussalzbarekeit mit Neutralsalzen (z. B. Ammoniumsulfat) nicht, wie man bis dahin angenommen hatte, ein Kennzeichen eines hohen Molekulargewichts ist, vielmehr sind schon manche einfach zusammengesetzte, säureamidartig verknüpfte Aminosäureketten aussalzbar²⁾. Massgebend ist unter anderem offenbar die Art der an ihrem Aufbau beteiligten Aminosäuren. Diese Feststellung hatte grosse Bedeutung. Sie entzog der Aufteilung der beim Eiweissabbau auftretenden Spaltprodukte in Albumosen und Peptone mit dem Gesichtspunkt der Kennzeichnung von Produkten, die dem Eiweiss mehr oder weniger nahestehen, den Boden. Von diesem Zeitpunkt an wurde der Name Albumosen fallen gelassen und an seine Stelle der Ausdruck Pepton für das gesamte Gemisch von aus Eiweiss hervorgehenden Abbaustufen zusammengesetzter Natur gewählt. Angestrebt wurde von *Emil Fischer* die Gewinnung von Polypeptiden, die kolloiden Charakter aufweisen. Es galt nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse als selbstverständlich, dass nur sehr hochmolekulare Produkte der genannten Art einen solchen Zustand besitzen könnten. *Emil Fischer* baute in der Folge ein Polypeptid, in dem 18 Aminosäuren säureamidartig verknüpft waren, auf³⁾, und zwar l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-

¹⁾ Aus einem Vortrag, gehalten auf der Sommersammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in St. Gallen am 12. September 1930, ergänzt durch neue Beobachtungen, und veröffentlicht auf Beschluss des Redaktionskomitees.

²⁾ *Emil Fischer* und *Emil Abderhalden*, B. 40, 3544 (1907).

³⁾ B. 40, 1754 (1907).

l-leucyl-oktaglycyl-glycin. Diese Verbindung besitzt ein Molekulargewicht von 1213. Sie erwies sich als in kaltem Wasser schwerlöslich; sie war jedoch in 100 Teilen heissen Wassers löslich. Eigentliche kolloide Eigenschaften waren nicht vorhanden. *E. Abderhalden* und *A. Fodor*¹⁾ stellten ein aus 19 Bausteinen bestehendes Polypeptid mit einem Molekulargewicht von 1326 dar, nämlich l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-pentaglycyl-glycin. Auch diese Verbindung war in Wasser schwerlöslich. Manche Erscheinungen, wie gallertige Beschaffenheit, Schäumen der Lösung der genannten hochmolekularen Polypeptide erinnerten wohl an Eigenschaften der Proteine, jedoch fehlte eine wesentliche Eigenschaft der meisten Angehörigen dieser Klasse von Verbindungen, nämlich die Koagulation beim Erwärmen ihrer Lösung. Es wurde ferner die charakteristische Eigenschaft von kolloiden Lösungen, nämlich die optische Inhomogenität vermisst. Vor kurzem ist ein aus 13 Bausteinen aufgebautes Polypeptid mit einem Molekulargewicht von 1293 dargestellt worden²⁾, nämlich Di-[glycyl-l-leucyl-glycyl-l-leucyl-glutathion (S-S)]. Dieses Polypeptid ist in Wasser gut löslich. Interessanterweise treten schon bei niedrigem Molekulargewicht ausgesprochen kolloide Eigenschaften auf, sobald ein und dieselbe Aminosäure am Aufbau von Polypeptiden beteiligt ist. So zeigte es sich, dass bei Glycinketten der kolloide Charakter schon beim Oktapeptid, das ein Molekulargewicht von 531 besitzt, in Erscheinung tritt³⁾. Bei solchen Polypeptiden, an deren Aufbau ausschliesslich l(+)-Alanin beteiligt ist, waren schon beim Pentapeptid (Mol.-Gew. 391) kolloide Eigenschaften wahrnehmbar⁴⁾. Ferner war beim Di-l(-)-leucyl-leucin (Mol.-Gew. 357) Unlöslichkeit in Wasser vorhanden. Diese Feststellungen zeigen, dass nicht die Grösse des Molekulargewichts für das Auftreten kolloider Eigenschaften im Gebiete der Polypeptide massgebend ist.

Von Interesse ist noch, dass bei Polypeptiden, an deren Aufbau optisch inaktives Alanin beteiligt ist, die ausgesprochen kolloiden Eigenschaften erst beim Hexapeptid in Erscheinung treten⁵⁾. Dieses bildet ein hydrophiles Sol, dessen Teilchen als Submikronen vorhanden sind. Es schien uns von Interesse, weitere Polypeptide auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihr sonstiges Verhalten zu prüfen, an deren Aufbau teils die gleiche Aminosäure, teils verschiedene beteiligt sind. Wir stellten aus l(+)- α -Aminobuttersäure bestehende Polypeptide dar. Die Methode

¹⁾ B. **49**, 561 (1916).

²⁾ *E. Abderhalden* und *W. Geidel*, *Fermentforschung* **13**, 160 (1932).

³⁾ *E. Abderhalden* und *J. Heumann*, B. **63**, 1945 (1930).

⁴⁾ *E. Abderhalden* und *W. Gohdes*, B. **64**, 2070 (1931).

⁵⁾ *E. Abderhalden* und *J. Heumann*, *Z. physiol. Ch.* **205**, 271 (1932).

der Darstellung war die übliche¹⁾. Der kolloide Zustand trat zum ersten Male beim Hexapeptid in Erscheinung.

Penta-1- α -aminobutyryl-1- α -aminobuttersäure: Teilchengröße 410 m μ (Auszahlungsraum 4750 μ^3 , Teilchenzahl 1,06, Konzentration 0,002%, spezifisches Gewicht 1,3). Schon nach 2 Stunden sank die Zahl der Teilchen (auf 0,71), gleichzeitig stieg die Teilchengröße (468 m μ). Nach 24-stündigem Stehen des Hydrosols waren die Quellungserscheinungen so weit fortgeschritten, dass unter dem Ultramikroskop kaum noch ein bewegliches Teilchen wahrzunehmen war. Sehr wahrscheinlich kommt zu der Quellung noch eine zunehmende Assoziation hinzu. Dass dieser Vorgang bei der Teilchenbildung eine bedeutsame Rolle spielt, geht daraus hervor, dass unmittelbar nach dem Auflösen des Polypeptids zunächst so gut wie gar keine Teilchen zu erkennen sind. Erst nach 15 bis 30 Minuten werden solche sichtbar. Die Zahl der Teilchen steigt dann eine Zeitlang an, um hierauf wieder abzufallen (bezogen auf den gleichen Rauminhalt). Es besteht natürlich auch die Möglichkeit, dass die Quellungserscheinungen schon beim ersten Auftreten von Teilchen mit an dem Sichtbarwerden von solchen beteiligt sind. Das erwähnte Hexapeptid besitzt ein Molekulargewicht von 528,42 bzw. +1 H₂O 546,42. Das Pentapeptid (Mol.-Gew. 461,36) ist zum Teil noch echt gelöst, zum Teil bildet es mit dem Dispersionsmittel Wasser ein beständiges Hydrosol. Pentapeptid (Auszahlungsraum 4750 μ^3 , $c = 0,002$, spezifisches Gewicht 1,3):

	Teilchenzahl	Teilchengröße
	0,55	510 m μ
nach 2 Stunden	0,67	478 m μ

Bemerkt sei noch, dass die kolloiden Teilchen eine negative Ladung aufwiesen. Von Interesse ist ferner, dass bei den aus l-Alanin bzw. d,l-Alanin aufgebauten Polypeptiden von bestimmter Bausteinzahl ab zähes Festhalten von Wasser beobachtet wurde²⁾. Bei den aus 1- α -Aminobuttersäure aufgebauten Polypeptiden trafen wir vom Tetrapeptid an auf 1 Mol Wasser. Das Wasser liess sich durch Erwärmen nur bei gleichzeitiger Zersetzung der Polypeptide austreiben. Diese Beobachtung erklärt vielleicht eine viel beachtete Unstimmigkeit im Sauerstoffgehalt von Proteinen, verglichen mit dem der aus ihnen bis jetzt gewonnenen Aminosäuren. Der im Vergleich zu diesen nicht unerheblich höhere Sauerstoffgehalt der ersteren hat zur Annahme geführt, dass im Eiweiss noch grössere Mengen bisher unbekannt gebliebener Oxyverbindungen vorhanden sein müssten. Nun besteht auf Grund der an Polypeptiden ge-

¹⁾ Vgl. die Darstellung und die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen: Fermentforschung 13, 303 (1932).

²⁾ E. Abderhalden und W. Gohdes, l. c.; E. Abderhalden und J. Heumann, Z. physiol. Ch. 205, 271 (1932).

machten Beobachtungen die Möglichkeit, dass Eiweiss Konstitution wasser enthält. *Emil Fischer* beobachtete bei dem von ihm da gestellten, oben erwähnten Oktadekapeptid auch das Vorhandensein von Wasser, das sich nicht ohne Zersetzung des Polypeptids entfernen liess.

Schliesslich sei noch auf folgende Beobachtung hingewiesen Sie bezieht sich auf das Drehungsvermögen der einzelnen, aus l(+)- α -Aminobuttersäure bestehenden Polypeptide. Vergleiche hierz die folgende Zusammenstellung:

Dipeptid	$[\alpha]_D^{20} = -7,03^\circ$	}	39,01
Tripeptid	$[\alpha]_D^{22} = -46,04^\circ$		
Tetrapeptid	$[\alpha]_D^{20} = -86,3^\circ$	}	40,26

Es ist gewiss nicht ohne Bedeutung, dass ähnliche Werte bei den l(+)-Alanin¹⁾ und l(-)-Leucin²⁾ aufweisenden Polypeptiden zu Beobachtung gekommen sind. So betrug die Differenz im Drehungsvermögen zwischen l-Alanyl-l-alanin und Di-l-alanyl-l-alanin 39,7 und zwischen dem letzteren Tripeptid und Tri-l-alanyl-l-alanin 37,7¹⁾ Der entsprechende Wert für l-Leucyl-l-leucin und Di-l-leucyl-l-leucin ist 37,41⁰, und zwischen dem genannten Tripeptid und dem entsprechenden Tetrapeptid 38,59⁰. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, dass die optisch-aktiven Polypeptide ein besonder reichhaltiges und mannigfaltiges Material zum Studium des Einflusses der Einführung bestimmter Gruppen auf das Drehungsvermögen der gesamten Molekel darbieten. Es kommt ohne Zweifeln einzelnen Gruppen, wie der Chloracetyl-, Glycyl-Gruppe usw. ein ganz bestimmter Wert in der Beeinflussung des Drehungsvermögens der Molekel zu, in die sie eingefügt sind. Es soll auf Beobachtungen dieser Art zurückgekommen werden, sobald ein grosses vergleichbares Material vorliegt.

Wir sind uns wohl bewusst, mit unseren Beiträgen über Polypeptide mit kolloiden Eigenschaften keine die Forschungsmöglichkeiten erschöpfende Arbeit geleistet zu haben. Es bleiben der Probleme noch viele. Wir halten es jedoch für richtiger, solche davon, die besondere Vorkenntnisse und Erfahrungen in methodischer Hinsicht erfordern, jenen Forschern zu überlassen, die diese besitzen. So wird es von grossem Interesse sein, die Dissoziationskonstanten der einzelnen Polypeptide, ihr Dipolmoment usw. festzustellen. Untersuchungen über ihr Verhalten als Adsorbens sind bereits in Angriff genommen. Sie sind auf Schwierigkeiten gestossen, weil die starke Quellbarkeit der kolloiden Teilchen die Ver-

¹⁾ *E. Abderhalden und W. Gohdes*, l. c.

²⁾ *E. Abderhalden und R. Fleischmann*, *Fermentforschung* 9, 524 (1928).

hältnisse kompliziert. Es wird ferner von grösstem Interesse sein, an Hand relativ einfach aufgebauter Polypeptide, deren Struktur eindeutig feststeht, zu prüfen, ob sich Strömungsdoppelbrechung wie bei Eiweisslösungen feststellen lässt¹⁾). Man wird bei systematischer Anwendung aller in Frage kommenden Methoden zu Ergebnissen kommen, die für die Auffassung des Aufbaus assoziierter Systeme von in ihrer Struktur bekannten Elementen grundlegend sein dürften.

Halle a. S., Physiologisches Institut der Universität.

Weitere Untersuchung der Aminolyse des Alanins

von Karl Wunderly.

(18. IV. 32.)

Dass man eine Hydrolyse der Aminosäuren durch Knochenkohle bewirken kann, ist 1922 von *E. Baur*²⁾ angegeben und 1924 von mir³⁾ an den einfacheren Aminosäuren genauer untersucht worden. Da meine Arbeit in bezug auf Nebenreaktionen und Umsatzgrenze mehrere Fragen offen liess, ist der Gegenstand im Laboratorium von *E. Baur* wieder aufgenommen worden von *S. Molinari*⁴⁾. Ausschliesslich mit Alanin arbeitend, fand *Molinari* ausser den schon von mir angegebenen Nebenprodukten Ameisensäure und Acetaldehyd noch Äthylalkohol und Carbonat. Dieser Befund ist wohl das wichtigste Ergebnis der Arbeit *Molinari*'s. Nun war aber die Bilanz unvollständig: die reduktiven Äquivalente Alkohol und Ameisensäure standen zurück hinter den oxydativen Äquivalenten Aldehyd und Kohlendioxyd. Dieser Umstand forderte dazu auf, nach weiteren Umsetzungsprodukten zu suchen. Daher unternahm ich auf Veranlassung von Prof. *Baur* eine Fortsetzung der Untersuchung *Molinari*'s. Dieselbe hatte naturgemäss mit einer Nachprüfung der bisherigen Ergebnisse zu beginnen, wobei der Frage eines allfälligen Einflusses der Luft und der Gasbeladung der Kohle sowohl im Hinblick auf neuere Erfahrungen⁵⁾ wie auch auf frühere Einwürfe⁶⁾ besondere Aufmerksamkeit zu widmen war. Was die möglichen

¹⁾ Vgl. hierzu *Alex. L. v. Muralt* und *J. T. Edsall*, *J. Biol. Chem.* **89**, 322, 367 (1930). — *G. Boehm* und *R. Signer*, *Helv.* **14**, 1370 (1932).

²⁾ *Helv.* **5**, 825 (1922).

³⁾ *Z. physikal. Ch.* **112**, 175 (1924).

⁴⁾ *Helv.* **14**, 671 (1931).

⁵⁾ Russische Autoren: *Frumkin*, *Burstein* und *Lewin*, *Z. physikal. Ch.* **157**, 442 (1931); *Schilov*, *Schatmonskaja* und *Tschmutow*, *Z. physikal. Ch.* **150**, 31 (1930).

⁶⁾ *H. Wieland* und *F. Bergel*, *A.* **439**, 208 (1924).

hältnisse kompliziert. Es wird ferner von grösstem Interesse sein, an Hand relativ einfach aufgebauter Polypeptide, deren Struktur eindeutig feststeht, zu prüfen, ob sich Strömungsdoppelbrechung wie bei Eiweisslösungen feststellen lässt¹⁾). Man wird bei systematischer Anwendung aller in Frage kommenden Methoden zu Ergebnissen kommen, die für die Auffassung des Aufbaus assoziierter Systeme von in ihrer Struktur bekannten Elementen grundlegend sein dürften.

Halle a. S., Physiologisches Institut der Universität.

Weitere Untersuchung der Aminolyse des Alanins

von Karl Wunderly.

(18. IV. 32.)

Dass man eine Hydrolyse der Aminosäuren durch Knochenkohle bewirken kann, ist 1922 von *E. Baur*²⁾ angegeben und 1924 von mir³⁾ an den einfacheren Aminosäuren genauer untersucht worden. Da meine Arbeit in bezug auf Nebenreaktionen und Umsatzgrenze mehrere Fragen offen liess, ist der Gegenstand im Laboratorium von *E. Baur* wieder aufgenommen worden von *S. Molinari*⁴⁾. Ausschliesslich mit Alanin arbeitend, fand *Molinari* ausser den schon von mir angegebenen Nebenprodukten Ameisensäure und Acetaldehyd noch Äthylalkohol und Carbonat. Dieser Befund ist wohl das wichtigste Ergebnis der Arbeit *Molinari*'s. Nun war aber die Bilanz unvollständig: die reduktiven Äquivalente Alkohol und Ameisensäure standen zurück hinter den oxydativen Äquivalenten Aldehyd und Kohlendioxyd. Dieser Umstand forderte dazu auf, nach weiteren Umsetzungsprodukten zu suchen. Daher unternahm ich auf Veranlassung von Prof. *Baur* eine Fortsetzung der Untersuchung *Molinari*'s. Dieselbe hatte naturgemäss mit einer Nachprüfung der bisherigen Ergebnisse zu beginnen, wobei der Frage eines allfälligen Einflusses der Luft und der Gasbeladung der Kohle sowohl im Hinblick auf neuere Erfahrungen⁵⁾ wie auch auf frühere Einwürfe⁶⁾ besondere Aufmerksamkeit zu widmen war. Was die möglichen

¹⁾ Vgl. hierzu *Alex. L. v. Muralt* und *J. T. Edsall*, *J. Biol. Chem.* **89**, 322, 367 (1930). — *G. Boehm* und *R. Signer*, *Helv.* **14**, 1370 (1932).

²⁾ *Helv.* **5**, 825 (1922).

³⁾ *Z. physikal. Ch.* **112**, 175 (1924).

⁴⁾ *Helv.* **14**, 671 (1931).

⁵⁾ Russische Autoren: *Frumkin*, *Burstein* und *Lewin*, *Z. physikal. Ch.* **157**, 442 (1931); *Schilov*, *Schatmonskaja* und *Tschmutow*, *Z. physikal. Ch.* **150**, 31 (1930).

⁶⁾ *H. Wieland* und *F. Bergel*, *A.* **439**, 208 (1924).

Nebenprodukte anbelangt, so war nach *E. Baur*¹⁾ zunächst wohl an Brenztraubensäure und Glycerin, vielleicht auch an Methylglyoxal, zu denken. Von diesen konnte ich Brenztraubensäure in der Tat nachweisen.

Nach dieser Problemstellung teile ich die Abhandlung ein in

1. Vergleich der Aminolyse in Luft und in indifferenten Gasen.
2. Vervollständigung der Bilanz im Endpunkte des Umsatzes.
3. Versuche an extrem entgaster Kohle.

Es wird stets mit derselben Kohle gearbeitet, nämlich mit *Carbo animalis Kahlbaum 02155*.

1) Vergleich der Aminolyse in Luft und in indifferenten Gasen.

Schon *S. Molinari*²⁾ war es aufgefallen, dass es auf das Ergebnis der Aminolyse keinen Einfluss ausübte, ob er die Aminosäurelösungen vor dem Einhängen in den Thermostaten sorgfältig auskochte und damit über dem Kohle-Flüssigkeitsgemisch eine Wasserdampf-Atmosphäre schuf, oder ob er die Luft in der Lösung und im Glase beliess. Bereits diese Feststellung wies deutlich darauf hin, dass es sich bei der Aminolyse nicht um eine gewöhnliche Oxydation durch die an der Kohle verbliebenen Reste von okkludierter Luft bzw. Luftsauerstoff handeln kann. Um diesen Befund noch weiter zu bekräftigen, machte ich folgende Versuche.

Die Apparatur bestand aus drei durch Glasschliffe miteinander verbundenen Gaswaschflaschen, von denen die erste in einem auf 36° erwärmten Wasserbad stand. In dieselbe kam 3-proz. Alaninlösung und 10 Gew. % Kohle. In die folgende Waschflasche kam 0,05-n. Schwefelsäure zur Bestimmung des Ammoniaks und in die dritte Waschflasche 0,05-n. Barytlösung zur Bestimmung des Kohlendioxyds. Nachdem alles dicht ist, wird kohlendioxydfreie Luft (8—10 Blasen pro 10 sec.) in die Kohlesuspension und von dort durch die Waschflaschen geleitet. Nach einer Stunde wird unterbrochen, von der Kohle abfiltriert und im Filtrat quantitativ Ammoniak und Kohlendioxyd bestimmt, ebenso in den beiden Waschflaschen durch Titration. Die Werte wurden entsprechend addiert, und es ergab sich, dass 1% des Alanins sich zersetzt hatte.

Nun wurde in derselben Apparatur statt Luft eine Stunde lang gereinigter Wasserstoff und in einem weiteren Versuch gereinigter Stickstoff durchgeleitet. Es wurde darauf geachtet, dass die Durchströmungsgeschwindigkeit jeweils die gleiche war wie im vorausgegangenen Luftversuch. Die Analyse ergab auch im Falle von Wasserstoff und Stickstoff eine Zersetzung von 1% Alanin. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut, da die absolute Menge der Kohle klein ist und zudem der Gasstrom fortwährend für Rührung sorgt. Die Filtrate von der Kohle wurden jeweils qualitativ auf Aldehyd, Brenztraubensäure und Ameisensäure geprüft, jedoch mit negativem Erfolg.

Um auch den Einfluss von Kohlendioxyd zu prüfen, wurde durch die siedende Wasser-Kohle-Suspension eine Viertelstunde lang ein kräftiger Kohlendioxydstrom durchgeleitet, darauf die abgewogene Menge Alanin zugesetzt, der Bierflaschenverschluss aufgesetzt und das Gefäss in den Thermostat gestellt (90°). Gleichzeitig wurde ein Parallelversuch ohne Kohlendioxyd-Sättigung ausgeführt. Die nach 45 Stunden vorgenommene Analyse der Filtrate ergab in beiden Fällen gleiche Mengen an Ammoniak, während im Kohlendioxydversuch naturgemäss etwas mehr Kohlendioxyd gefunden wurde.

¹⁾ Z. physikal. Ch., *Bodenstein*-Band, S. 162 (1931).

²⁾ Helv. 14, 671 (1931).

Die besprochenen Versuche sollen zum Beweis dienen, dass in den im hiesigen Laboratorium durchgeführten Untersuchungen Luft-sauerstoff die Aminolyse nicht beeinflusst hat. Damit soll nichts ausgesagt werden über die Oxydationen, welche an besonders präparierten Kohlen, etwa Blutkohle mit Eisen (*O. Warburg*)¹⁾ oder Kohle mit Palladiumschwarz (*Wieland*)²⁾, von anderer Seite beobachtet worden sind.

2) Vervollständigung der Bilanz im Endpunkte des Umsatzes.

*E. Baur*²⁾ hatte bereits darauf hingewiesen, dass durch Dehydrierung von Milchsäure möglicherweise Brenztraubensäure entstehen und diese weiter in Aldehyd und Kohlendioxyd zerfallen könnte, welche letztere Stoffe schon nachgewiesen waren. Auch erschien es möglich, dass durch Hydrierung von Milchsäure Glycerin entstehen könnte nach Art der Brenztraubensäure-Glycerin-Gärung von *C. Neuberg*²⁾. Ich habe deshalb nach beiden Stoffen gesucht. Zugleich wurden die schon bekannten Produkte erneut bestimmt und auch versucht, die Milchsäure unmittelbar quantitativ zu bestimmen.

Für die Versuche wurden Flaschen von 300 cm³ Inhalt aus Jenaer Glas mit Bierflaschenverschluss benutzt. Nach dem Einfüllen von Wasser und Kohle wurde 10 Minuten zu kräftigem Sieden erhitzt, darauf die abgewogene Menge Alanin eingeschüttet, verschlossen und in den Ölthermostat gestellt (95°). Wenn nach vorgesehener Versuchsdauer die Flaschen herausgenommen und nach Abkühlen geöffnet wurden, so zeigte sich zumeist ein kleiner Unterdruck. Die Flüssigkeit wurde von der Kohle abgenutscht und letztere mit nochmals soviel Wasser wie das erste Filtrat betragen hatte nachgewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und analysiert. Immer zeigten sie eine genau neutrale Reaktion. Die quantitativen Bestimmungen des noch unzersetzten Alanins, des Ammoniaks, der Ameisensäure, des Kohlendioxyds, des Aldehyds und des Alkohols wurden nach denselben Methoden vorgenommen, wie sie *Molinari*²⁾ bereits beschrieben hat. Neu aufgenommen wurde die quantitative Bestimmung der Brenztraubensäure und der Milchsäure. Darüber sei das folgende mitgeteilt:

a) Brenztraubensäure.

Versetzt man das Filtrat mit einer 2-proz. Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin³⁾ in 2-n. Salzsäure, so tritt alsbald eine hellgelbe Trübung ein, aus der nach 2-stündigem Stehen an der Kälte sich ein feinkörniger Niederschlag absetzt. Derselbe ist leichtlöslich in Alkohol, was die Anwesenheit von Methylglyoxal⁴⁾ sicher ausschließt. Entsprechend angeführter Vorschrift wird der gelbe Niederschlag zur Entscheidung, ob er einheitlich ist oder nicht, auf einen *Schott*'schen Filtertiegel Nr. I G 4 gebracht. Unter Rühren wird er mit wenig verdünnter Sodalösung behandelt. Dadurch wird die Natriumverbindung des Brenztraubensäure-hydrazons in Lösung gebracht und geht als braune Flüssigkeit mit einem Stich ins Rötliche in das Filtrat. Es wird solange mit Wasser nachgewaschen, bis dasselbe farblos durchläuft; im Filtrat kann man durch vorsichtiges Ansäuern das Brenz-

¹⁾ *O. Warburg* und *Negelein*, *Bioch. Z.* **113**, 257 (1921).

²⁾ *loc. cit.*

³⁾ Das Präparat wurde mir freundlicherweise von Herrn Prof. *H. E. Fierz* zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ *C. Neuberg* und *Simon*, *Bioch. Z.* **232**, 479 (1931).

traubensäurederivat wieder ausfällen. Der schwere, hellgelbe Niederschlag setzt sich rasch ab, wird abgesaugt, bei 110° getrocknet und später gewogen. Er schmilzt unter Zersetzung bei 216°.

Das Hydrazon des Acetaldehyds geht durch die Behandlung mit Soda nicht in Lösung und kann somit auf dem Filtertiegel getrocknet und gewogen werden. Smp. 164—165°. Die Fällungsgrenze des Dinitro-phenylhydrazins mit Brenztraubensäure beträgt 1 : 1000, mit Acetaldehyd 1 : 40000 und mit Methylglyoxal sogar 1 : 1000000¹⁾.

b) Milchsäure.

Die Bestimmung stützt sich auf die Schwerlöslichkeit von Alanin in Äther. Dazu werden 100 cm³ Filtrat von der Kohle heiss mit Natriumchlorid gesättigt, schwach soda-alkalisch gemacht und vorsichtig eingedampft. Damit durch Spritzen keine Verluste entstehen, wird über die Schale ein ebenso grosser Glastrichter gehängt und fortwährend gerührt. Das Erhitzen wird dann abgebrochen, wenn die Kochsalzmasse eben noch feucht ist. Es darf kein Caramel-Geruch auftreten. Man befeuchtet mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und bringt den Krystallbrei quantitativ in eine Soxhlet-Hülse. Darauf wird im Soxhlet-Apparat mit 120 cm³ Äther (über Natrium destilliert pro analysi) während acht Stunden extrahiert. Der so erhaltene, syrupartige Ätherrückstand ist Milchsäure (belegt durch Zinklactat-Krystalle). Der Rückstand wird gewogen, dann in Wasser aufgenommen und die Milchsäure mit Kaliumpermanganat in der Wärme titriert²⁾. Die Brenztraubensäure geht bereits beim Eindampfen mit den Wasserdämpfen weg.

Ein Kontrollversuch, ausgehend von einer Lösung, die so zusammengesetzt war, wie das Filtrat von der Kohle, ergab nach obiger Methode 86% von der Einwage an Milchsäure. Die Angaben weiter unten sind danach korrigiert.

c) Prüfung auf Glycerin und Aceton.

Die Kochsalzmasse in der Soxhlet-Hülse konnte nach der Extraktion neben Alanin möglicherweise noch Glycerin enthalten. Dazu wurde sie mit 96-proz. Alkohol, worin Alanin unlöslich ist, extrahiert, der Alkoholauszug abgesaugt und destilliert. Die Prüfung³⁾ des Rückstandes ergab die Abwesenheit von Glycerin.

Ferner war notwendig, auf Aceton zu prüfen, da seine Anwesenheit die Alkoholbestimmung nach dem Verfahren von Dr. E. Herzfeld hätte verfälschen können. Dazu werden 50 cm³ des Filtrates von der Kohle nach Entfernung des Aldehyds in gesättigter Kochsalzlösung destilliert. 10 cm³ des Destillates werden im Reagensglas mit einer Messerspitze Natriumnitroprussiat geschüttelt, darauf mit 5 cm³ Kalilauge und ebensoviel Eisessig versetzt. Eine tief bordeaux-rote Färbung zeigt Aceton an, welche Färbung jedoch in meinen Versuchen nie eintrat.

Die Ameisensäure wurde neben der jodometrischen Methode mit Sublimat auch als Formaldehyd kolorimetrisch bestimmt⁴⁾. Die kolorimetrischen Werte stimmten mit den titrimetrischen innerhalb deren Bestimmungsgenauigkeit überein.

System: Alanin an Kohle.

Die folgenden Analysen, welche im Endpunkte bzw. im weit fortgeschrittenen Zeitpunkte der Aminolyse vorgenommen wurden, sollten zeigen, wie die hier zum erstenmal bestimmte Brenztraubensäure und Milchsäure sich in die bereits bekannte Bilanz einfügen. Auch wurden die Beispiele so gewählt, dass eine Nachprüfung früherer Ergebnisse ermöglicht wurde. Die Übereinstimmung war im allgemeinen genügend.

¹⁾ *Barrenscheen* und *Braun*, *Bioch. Z.* **233**, 301 (1931).

²⁾ *Ernst* und *Horvath*, *Bioch. Z.* **224**, 135 (1930).

³⁾ *E. Fischer*, *B.* **23**, 2125 (1890); *E. Fischer* und *Tafel*, *B.* **20**, 3384 (1887).

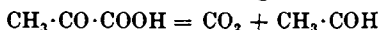
⁴⁾ Vgl. *H. Meyer*, *Analyse und Konstitut.-Ermittl. org. Verbindungen*, S. 569 (1922).

Die Methodik ist schon in Abschnitt 2 beschrieben. Die Werte in Tabelle 1 sind die Mittel aus je zwei Versuchen. Sie zeigen, dass Kohlensäure und Brenztraubensäure an Menge die Milchsäure und Ameisensäure übertreffen. Von der Milchsäure wird durch die vorgenommene direkte Bestimmung viel weniger gefunden als nach dem Ammoniaktitert zu berechnen wäre. Wegen der Neutralität müssten unter allen Umständen die Säureäquivalente den Ammoniumäquivalenten gleich sein. Da qualitativ ausser den angegebenen keine anderen Anionen aufzufinden waren, so müssen wir den nach Abzug von Hydrocarbonat, Formiat und Pyruviat verbleibenden Rest doch als Lactat ansehen.

Die Bilanz unter den Nebenprodukten ist durch die Auffindung der Brenztraubensäure nicht klarer geworden. Hatte *Molinari* einen Überschuss der Oxydationsäquivalente über die Reduktionsäquivalente gefunden, so finde ich in zwei Fällen von dreien umgekehrt mehr von den letzteren, da ich zwar weniger Ameisensäure, aber mehr Alkohol bekommen habe als *Molinari*. Lässt man Brenztraubensäure und Alkohol aus Milchsäure (bzw. Alanin) durch Oxydoreduktion hervorgehen nach der Gleichung:

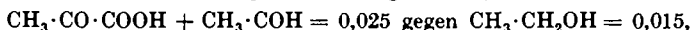


und lässt man den Aldehyd aus der Zerlegung von Brenztraubensäure hervorgehen nach der Gleichung:

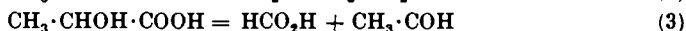
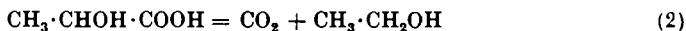


so sollte die Summe von $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3\text{COH}$ gleich $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ sein. Im Versuch III ist

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3 \cdot \text{COH} = 0,016$ Mol/L, während $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH} = 0,026$ Mol/L ist. Im Versuch I ist es gerade umgekehrt, nämlich:



so dass man vielleicht sagen kann, dass die bilanzmässig zu fordernde Gleichheit beider Zahlen im Durchschnitt erreicht sei. Stets aber wird zu wenig Kohlendioxyd und zu wenig Ameisensäure gefunden, einerlei, ob die Herkunft bei beiden Säuren auf die beiden angeschriebenen Umsatzgleichungen bezogen wird, oder ob sie den beiden anderen in Betracht kommenden Teilvorgängen zugeschrieben werden, nämlich:



Man wird die Fehlbeträge an den beiden Säuren schwerlich auf unzureichende Genauigkeit der analytischen Bestimmung schieben können. Dagegen muss man bedenken, dass einer eigentlichen Erfüllung der Stoffbilanz die Adsorption an der vorhandenen grossen Kohlemenge entgegen steht. Wir wissen nicht, wie viel Formiat und Hydrocarbonat an der Tierkohle adsorbiert ist. Vielleicht findet

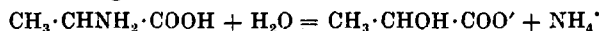
auch bis zu einem gewissen Grade ein Austausch dieser Anionen gegen das Phosphation des Tricalciumphosphates der Tierkohle statt (nach meinen früheren Bestimmungen¹⁾ finden sich in der Tat einige Milliäquivalente Phosphat in der Lösung). Diese Verhältnisse lassen es erklärlich erscheinen, dass die Aufstellung einer richtigen Bilanz misslingen muss.

Tabelle 1.

200 g Kohle/L, 95°	Versuch		
	I Mol/L	II Mol/L	III Mol/L
Einwage Alanin (α -Alanin, inaktiv)	0,1122	0,2244	0,3366
davon unverbraucht im Filtrat	0,0131	0,0234	0,0284
NH ₄ ⁺ im Filtrat	0,0281	0,0187	0,0410
CO ₂	0,0042	0,0082	0,0065
CH ₃ ·CO·COOH	0,0031	0,0034	0,0047
CH ₃ ·CHOH·COOH	0,0026	0,0020	0,0021
CO ₂ H ₂	0,0005	0,0007	0,0011
CH ₃ ·COH	0,0220	0,0169	0,0108
CH ₃ ·CH ₂ OH	0,0145	0,0261	0,0261
Versuchsdauer in Std.	65	42	137

System: Ammonium-lactat an Kohle.

Es ist von mir seinerzeit gezeigt worden, dass die Hydrolyse nach der Gleichung



nicht umkehrbar ist, obwohl die Reaktion im Sinne der Hydrolyse zum Stillstand kommt, ehe das Alanin gänzlich aufgebraucht ist. Dagegen ist noch nicht geprüft worden, ob an Ammoniumlactat solche Umsetzungen sich vollziehen, die durch die Gleichungen (1), (2), (3) des vorigen Abschnitts dargestellt werden. Wenn ja, so könnte man sagen, die bei der Aminolyse des Alanins beobachteten Nebenprodukte (Brenztraubensäure, Aldehyd, Alkohol, Ameisensäure) entstammen Folgereaktionen, die am Ammoniumlactat einsetzen. Wenn nein, so müssen wir uns andere Ideen bilden.

Der Versuch hat ergeben, dass Ammoniumlactat die Behandlung mit Tierkohle ganz oder fast ganz unverändert übersteht.

Das Filtrat von der Kohle ist neutral. Brenztraubensäure entsteht höchstens in einer Menge, die an der Empfindlichkeitsgrenze der Nachweisbarkeit steht und um mehr als das Zehnfache zurückbleibt hinter der im entsprechenden Alaninversuch gebildeten Menge. Desgleichen sind die Ausbeuten an Aldehyd und Kohlen-

¹⁾ loc. cit. S. 186.

dioxyd sehr bescheiden, diejenigen an Ameisensäure und Alkohol unmerklich. Es zeigt sich also, dass Tierkohle gegenüber Lactat so gut wie völlig inaktiv ist. Wir müssen also schliessen, dass die Nebenprodukte sich nicht vom fertigen Lactat ableiten, sondern auf einem früheren Stadium der Umsetzung abgezweigt werden.

Tabelle 2.

200 g/L Kohle 02155, 65 Std. auf 90° luftfrei im geschlossenen Gefäss erhitzt:		Mol/L
Einwage:	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO}'$	0,333
	NH_4'	0,333
Im Filtrat gef.:	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COO}'$	0,297
	NH_4'	0,289
	$\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$	0,005
	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$	0,0003
	CO_2	0,028
	HCOOH	—
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—

System: Ammoniumpyruviat an Kohle.

Der Vollständigkeit halber wurde auch Ammoniumpyruviat mit Kohle erhitzt und zwar in denselben Verhältnissen wie in obigem Versuch. Die Analyse des Filtrates ergab die Abwesenheit von Aldehyd, Kohlendioxyd, Ameisensäure und Alkohol. Es ist dies die Bestätigung einer Angabe *Wieland's*¹⁾, in der schon auf die Beständigkeit der α -Ketosäuren hingewiesen wird. Damit ist gezeigt, dass die katalytische Kraft, welche der Kohle zukommt, sich im Falle von Alanin und überhaupt von α -Aminosäuren stark auswirkt, dagegen bei Lactat nur spurenweise und bei Pyruviat gar nicht.

3. Versuche an extrem entgaster Kohle.

Die Entdeckung der Brenztraubensäure im Reaktionsgut war für uns zunächst bestürzend, da sie den Verdacht erweckte, es könnte bei der Aminolyse doch eine Oxydation mit eingeschlepptem Sauerstoff eine irgendwie notwendige Rolle spielen. Was in den beiden vorausgehenden Abschnitten mitgeteilt wurde, dürfte hinreichend sein, diesen Verdacht zu zerstreuen. Trotzdem schien es geboten, die Versuche unter Umständen zu wiederholen, wo für gänzliche Beseitigung von Sauerstoff Vorsorge getragen war. Es konnte ja sein, dass Sauerstoffspuren, die stöchiometrisch gar nicht mehr in Betracht kamen, doch von Bedeutung wären, in dem Sinne, dass sie zur Entfaltung der katalytischen Kraft der Kohle notwendig wären.

Nach *F. Bergter*²⁾, der allerdings mit Kokosnussskohle arbeitete, sind unter gewöhnlichen Bedingungen von Druck und Temperatur

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ann. Physik 37, 472 (1912).

ca. 220 cm³ Luft an 10 g solcher Kohle absorbiert. Dies würde 44 cm³ Luftsauerstoff entsprechen. *S. Dushman*¹⁾ misst an 10 g Holzkohle 36 cm³ Sauerstoff. Wenn man annimmt, dass die von uns verwendete Kohle etwa gleichviel Sauerstoff absorbiert enthält, so gelangt man, nachdem pro Versuch 30 und mehr g Kohle verwendet wurden, zu Sauerstoffmengen, welche für die beobachteten Umsätze stöchiometrisch sehr in Betracht kommen könnten, auch wenn berücksichtigt wird, dass durch die höhere Versuchstemperatur und das Auskochen des Wassers über der Kohle die an ihr absorbiert gebliebene Luftmenge bedeutend geringer ist, als obigen Angaben entspricht.

Um den Einfluss kennen zu lernen, den an der Kohle absorbierter Luftsauerstoff auf die Aminolyse ausübt, konnten zwei Wege benutzt werden. Entweder man stellt dem System absichtlich eine noch grössere Sauerstoffmenge zur Verfügung (vgl. Abschnitt 1) oder man entgast die Kohle. Letzterer Weg bringt es freilich mit sich, dass man die Kohle hoch erhitzt und gleichzeitig evakuiert. Man muss es also mit in Kauf nehmen, am Ende des Entgasens eine Kohle vor sich zu haben, deren Kohlenstoffgerüst und damit deren Absorptionsvermögen stark verändert ist. Die Absorptionskraft der von mir im Hochvakuum und bei Rotglut entgasten Kohle habe ich nach der Methode von *E. Y. Miller*²⁾ bestimmt und gefunden, dass dieselbe auf $\frac{3}{4}$ des Wertes gefallen war, den sie unvorbehandelt gezeigt hatte.

Selbst wenn man die Kohle 7 Tage erhitzt und evakuiert, wie es *Magnus* und *Krauss*³⁾ getan haben, gibt die Kohle immer noch kleinste Mengen Gas ab. Diese Erscheinung, welche auch bei meinen Versuchen eintrat, rührt von der fortschreitenden Graphitierung her. Es ist anzunehmen, dass die so abgegebenen, sehr kleinen Gasmengen aus Kohlenwasserstoffen bestehen.

Griffin und *Richardson*⁴⁾ wollen beobachtet haben, dass eine entgaste Kohle, deren Aktivität unmittelbar nach dem Erhitzen etwas gesunken ist, letztere Eigenschaft wieder normal erhält, wenn man sie einige Tage in geschlossener Flasche aufbewahrt. Von dieser Wirkung konnte ich nichts bemerken.

Der benutzte *Heraeus*-Ofen hätte erlaubt, mit dem Erhitzen noch über 850° hinauszugehen und Temperaturen anzuwenden, wie es *Mohr*⁵⁾ (über 1000°) und *Lowry*⁶⁾ (über 1200°) taten, jedoch liess sich im Quarzgefäss dann kein Hochvakuum mehr erzielen.

Beschreibung der Apparatur.

Bestimmend für deren Aufbau war die Bedingung, dass die Aminosäurelösung mit der entgasten Kohle unter sicherem Luftabschluss zusammengebracht werden konnte. Das Kernstück der Apparatur bildet das Quarzgefäss *A* (Quarz beidseitig sorgfältig verschmolzen), in welchem zuerst die Kohle entgast wird und darauf die Aminolyse stattfindet. Dieses Gefäss *A* steht im Tiegel-Ofen *C*. Temperaturmessung mit Thermo-Element. Die Hochvakuumanlage bestand aus einer zweistufigen Quecksilberdiffusionspumpe.

¹⁾ *S. Dushman*, Hochvakuumtechnik, *Springer*, 1926.

²⁾ *J. Phys. Chem.* **30**, 1162/1169 (1926).

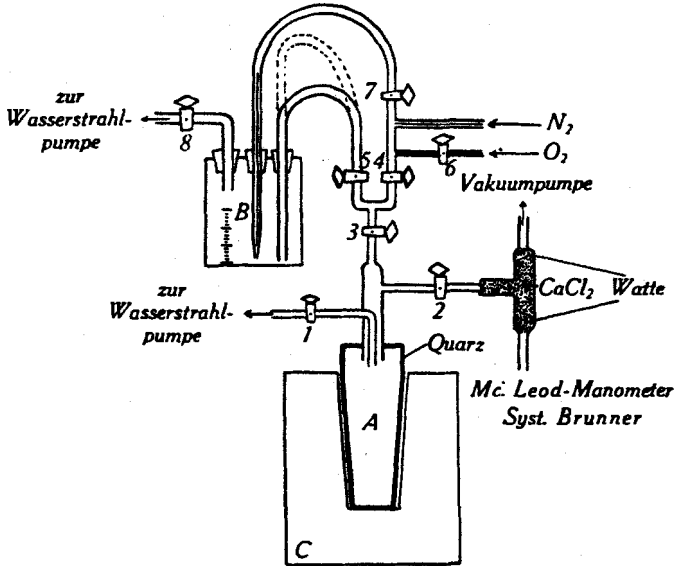
³⁾ *Z. physikal. Ch.* **158**, 164 (1932).

⁴⁾ *Soc.* **1928**, 2705.

⁵⁾ *Ann. Physik* **51**, 569 (1916).

⁶⁾ *Am. Soc.* **46**, 824 (1924).

Zumeist wurde auf 0,01 mm ausgepumpt. Das Gefäß *B* ist eine graduierte *Wulff'sche* Flasche mit 3 Öffnungen. Durch diese führen von links nach rechts ein Glasrohr mit Hahn, eine Kapillare und ein Heberrohr. Von den Glashähnen 1 und 8 führen die Zuleitungen zu zwei Wasserstrahlpumpen. Unterhalb Hahn 7 mündet eine Kapillare, durch welche Stickstoff eintritt. Derselbe wurde einer Bombe entnommen und sorgfältigst gereinigt¹⁾. Das mit Watte und Calciumchlorid gefüllte *T*-Rohr hinter Hahn 2 verhindert, dass vom Luftzug mitgerissene Kohleteilchen nach dem Manometer oder der Quecksilberpumpe gelangen.



Arbeitsweise.

Es scheint mir unerlässlich, den etwas umständlichen Arbeitsgang zu beschreiben. Es wurde stets in genau gleicher Weise folgendermassen verfahren:

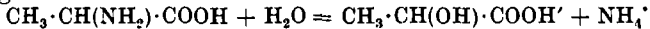
10 g Knochenkohle, die vorher mindestens 24 Stunden im Trockenschrank vorge-trocknet waren, werden in das Quarzgefäß *A* geschüttet. Nachdem die gesamte Appa-ratur mit Picein gedichtet ist, wird durch Hahn 1 langsam mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Hähne 2, 3 und 6 bleiben geschlossen, während Hähne 4, 5, 7 und 8 offen sind. Über Hahn 2 wird nun durch die Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei die Alanin-lösung Reste von gelöster Luft abgibt. Nach ½ Stunde wird Hahn 8 geschlossen und Stickstoff einströmen gelassen. Wenn kein Unterdruck mehr vorhanden ist, wird wieder über Hahn 8 evakuiert. Nach ½ Stunde werden Hähne 4 und 5 geschlossen und soviel Stickstoff einströmen gelassen, dass aus der Kapillare ein regelmässiger Strom von Gas-blasen durch die Alaninlösung perlt. Damit wird nach ½ Stunde die Entlüftung der-selben zu Ende geführt.

Inzwischen hat man in das graduierte Gefäß *B* ca. 100 cm³ der frisch ausgekochten Alaninlösung eingefüllt. Der Heber ist soweit hochgezogen, dass er nicht in die Flüssig-keit taucht. Hähne 2, 3 und 6 bleiben geschlossen, während Hähne 4, 5, 7 und 8 offen sind. Über Hahn 2 wird nun durch die Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei die Alanin-lösung Reste von gelöster Luft abgibt. Nach ½ Stunde wird Hahn 8 geschlossen und Stickstoff einströmen gelassen. Wenn kein Unterdruck mehr vorhanden ist, wird wieder über Hahn 8 evakuiert. Nach ½ Stunde werden Hähne 4 und 5 geschlossen und soviel Stickstoff einströmen gelassen, dass aus der Kapillare ein regelmässiger Strom von Gas-blasen durch die Alaninlösung perlt. Damit wird nach ½ Stunde die Entlüftung der-selben zu Ende geführt.

¹⁾ Z. El. Ch. 37, 647 (1931).

Um die fertig entwässerte Kohle im Quarzgefäß in die Stickstoffatmosphäre zu bringen, schliesst man die Hähne 1, 5, 6, 7 und öffnet 4 solange, bis der einströmende Stickstoff den Unterdruck aufgehoben hat. Darauf schliesst man Hahn 4 und evakuiert über Hahn 1. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde werden Hähne 1 und 3 geschlossen und Hahn 2 zur Hochvakuumpumpe geöffnet. Die Temperatur des Ofens *C* wird nun innerhalb von 3 Stunden bis auf 600° gesteigert. Das Vakuum wird manometrisch verfolgt und erreicht in diesem Zeitpunkt ca. 0,06 mm: Nun werden alle Hähne gesperrt und über Nacht abkühlen gelassen. Hierbei pflegt das Vakuum über der Kohle auf etwa 0,1 mm abzunehmen, wozu die Abgabe von wenigen mm³ Gas genügt. Es wird erneut ausgepumpt und die Temperatur innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde auf 800—820° gesteigert. Da die Kohle in diesem Stadium nur noch spurenweise Gas abgibt, steigt das Vakuum rasch auf 0,02—0,01 mm. Nach 5 Stunden wird Hahn 2 geschlossen und innerhalb 2 Stunden abkühlen gelassen. Der Heber über der ausgepumpten Alaninlösung wird nun so weit eingetaucht, dass er beinahe den Boden des Gefäßes berührt. Hähne 5 und 7 werden geöffnet, während 3, 4, 6 und 8 geschlossen bleiben. Jetzt strömt durch die Kapillare etwas Stickstoff aus und drückt die Alaninlösung in den Heber bis zu Hahn 3. Wenn die Kohle genügend abgekühlt ist, öffnet man schliesslich Hahn 3 und lässt von der Alaninlösung 70 cm³ zu der Kohle strömen. Darauf wird der Heber wieder über das Flüssigkeitsniveau emporgezogen, Hähne 3, 6 und 7 gesperrt, Hähne 4, 5 und 8 geöffnet und Stickstoff durchgepresst. Dadurch entleert sich der Heber in das Vorratsgefäß *B*. Jetzt wird auch Hahn 3 geöffnet und Druckausgleich hergestellt. An Hahn 8 wird eine Gaswaschflasche mit Wasserfüllung geschaltet, um das Reaktionsgut während der Aminolyse nach aussen abzuschliessen. Nachdem noch $\frac{1}{2}$ Stunde Stickstoff durchgeleitet worden ist, reguliert man den Ofen *C* auf eine Temperatur, dass die Kohlesuspension 90° heiss ist.

Wie die Tabelle 3 zeigt, kommt die Aminolyse nach der Gleichung:



auch an extrem entgaster Kohle zustande. Dass die Wirkung sogar etwas verstärkt erscheint, fällt innerhalb der Fehlergrenze der Reproduzierbarkeit der Versuche mit entgaster Kohle. Dagegen fehlen die Nebenreaktionen, mindestens sind sie analytisch nicht mehr zu erfassen. Die Empfindlichkeitsgrenzen der verwendeten Reagentien waren: Fuchsin-schweflige Säure ergab eben noch Färbung bei 0,0009 Mol/Liter Aldehyd; Barytwasser wurde noch getrübt bei 0,0002 Mol/Liter CO₂; 2,4-Dinitro-phenylhydrazin siehe oben.

Nachdem für vollkommen entgaste Kohle die reine Hydrolyse festgestellt war, musste es von Interesse sein, zu erfahren, wie die Aminolyse verläuft, wenn man der zuvor entgasten Kohle ein abgemessenes Quantum Sauerstoff zuführt.

Versuch 3.

Es wurden 10 g Kohle entgast, abgekühlt und durch Hahn 6 aus einer Gasbürette 31,6 cm³ Sauerstoff zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde konnte man sicher sein, dass das Adsorptionsgleichgewicht¹⁾ sich eingestellt hat. Nun lässt man die Alaninlösung zufließen. Dieses Vorgehen entspricht dem sogenannten „Aktivieren“²⁾ der Kohle.

¹⁾ *Shilov*, Koll. Z. **52**, 107 (1930); *Rideal*, An introduction to Surface Chemistry, Cambridge 1931; *Bachmann*, Z. anorg. Ch. **100**, 32 (1917); *Chaney*, Tr. Am. Electrochem. Soc. **36**, 91 (1919); *Langmuir*, Am. Soc. **38**, 2221 (1916).

²⁾ *Ozawa*, Bioch. Z. **172**, 249 (1926); *Miller*, J. Phys. Chem. **32**, 829 (1928); *Burstin* und *Winkler*, Brennstoff-Chemie **10**, 121, (1929).

Sobald man den Heizstrom abstellt, unterbricht man bei Hahn 8 die Verbindung mit der Waschflasche. Der Inhalt der letzteren wird mitanalysiert und zu diesem Zwecke später mit dem Filtrat von der Kohle vereinigt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung von der Kohle abgenutscht. Darauf wird die Kohle mit demselben Volum Wasser nachgewaschen, die Filtrate vereinigt und analysiert.

Tabelle 3.

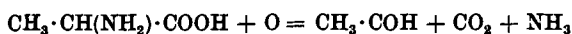
70 cm ³ 1-proz. Alaninlösung 140 g/L Knochenkohle 02155	Versuch 1 Kohle unvorbehandelt		Versuch 2 Kohle entgast	
	g/L	Mol/L	g/L	Mol/L
Einwage Alanin	10,000	0,112	10,000	0,112
NH ₃ gef. im Filtrat	0,171	0,010	0,180	0,010
N gef. in % v. Gesamtstickstoff . .	12,9%		14,8%	
CH ₃ ·CO·COOH	0,320	0,004	—	—
CH ₃ ·COH	0,352	0,008	—	—
CO ₂	0,262	0,006	—	—
Mit Sublimat erhitzt	Spur von Calomel		—	

Die Analyse des Filtrates nach 16 Stunden Erhitzen auf 90° zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

70 cm ³ 1-proz. Alanin	„aktivierte“ Kohle	
	g/L	Mol/L
Einwage Alanin	10,000	0,112
NH ₃	0,307	0,108
N gef. in % vom Gesamtstickstoff .	22,7%	
CH ₃ ·CO·COOH	Spur	
CH ₃ ·COH	Spur	
CO ₂	0,033	0,001

Bei gleicher Einwage wie in den Versuchen 1 und 2 hat sich das Mass der Aminolyse beinahe verdoppelt. Dagegen sind die Nebenreaktionen nur eben erkennbar. Würde Oxydation vorliegen, entsprechend der Gleichung:



so hätten im Filtrat (100 cm³) zufolge des zugeführten Sauerstoffs 0,129 g CO₂ gefunden werden müssen, statt nur 0,0033 g. Ähnliches gilt für den Aldehyd. Versuch 3 zeigt somit, dass eine mit Sauerstoff aktivierte Kohle wohl die Aminolyse begünstigt, jedoch Nebenreaktionen nicht ausgelöst werden.

Versuche 4—6.

Es war nun noch der zeitliche Verlauf des Umsatzes an entgaster Kohle zu verfolgen. Versuch 2 wird wiederholt mit abgestufter Dauer der Aminolyse (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5.

140 g/L Kohle entgast 70 cm ³ 1-proz. Alanin; 90°	Versuche			
	4	5	2	6
Dauer der Aminolyse in Std.	3	8	16	40
Einwage Alanin Mol/L	0,112	0,112	0,112	0,112
Gef. im Filtrat NH ₃ Mol/L	0,005	0,009	0,010	0,012
N gef. in % vom Gesamtstickstoff .	6,4	12,0	14,8	15,4
CO ₂	—	—	—	—
CH ₃ ·COH	—	—	—	—
CH ₃ ·CO·COOH	—	—	—	—

Die Zahlen zeigen, dass die Aminolyse einer Grenze zustrebt, die im Falle der entgasten Kohle rascher erreicht wird, als wenn die Aminolyse an unvorbehandelter Kohle stattfindet¹⁾.

Versuche 7—8.

Es war der Einfluss zu untersuchen, den ein Zusatz von Natriumpyruviat auf den Verlauf der Aminolyse ausübt. Freie Brenztraubensäure für sich allein, wie auch Ammoniumpyruviat erleiden an der Kohle keine nachweisbare Zersetzung. Allein es hätte sein können, dass Pyruviat die Hydrolyse des Alanins irgendwie anregt, die Umsatzgrenze verschiebt, also in die Hydrolyse durch Redoxvorgänge eingreift. In den Versuchen 7 und 8 wurde das Kohle-Alanin-Pyruviat-System während 16 Stunden auf 90° erhitzt (vgl. Tab. 6).

Tabelle 6.

Versuch	7	8
140 g/L Knochenkohle 02155	unvor- behandelt	entgast
Einwage { Alanin :	0,112	0,112
{ Na-Pyruviat	0,256	0,256
Gef. im Filtrat NH ₃ Mol/L	0,010	0,011
CH ₃ ·COH	0,008	—
CO ₂	0,006	Spur
HCO ₂ H	—	—

¹⁾ Vgl. *Molinari*, *Helv.* 14, 676 (1931).

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Versuche 1 und 2 zeigt, dass ein Zusatz von Pyruviat weder die Aminolyse beeinflusst, noch eine Zersetzung des Pyruviates an der Kohle erkennen lässt.

Versuche 9—11.

In diesen Versuchen wurde die Schwerlöslichkeit der Verbindungen des 2,4-Dinitro-phenylhydrazins mit Acetaldehyd und Brenztraubensäure zu einem Abfangverfahren benutzt. Wirklich gelingt eine wesentliche Befreiung des Reaktionsgemisches von gelöstem Pyruviat. Und dies hat einen deutlichen Einfluss auf den Fortschritt der Aminolyse. Die Werte der Tabelle 7 sind das Mittel aus je zwei Versuchen.

Die Dauer des Erhitzens auf 90° war in allen 4 Versuchen 16 Stunden.

Tabelle 7.

140 g/L Kohle unvorbehandelt	Versuche			
	1	9	10	11
Einwage Alanin M/L	0,112	0,112	0,112	0,112
Zusatz an 2,4-Dinitro-phenyl- hydrazin M/L	—	0,001	0,004	0,008
Gef. im Filtrat NH ₃ M/L	0,010	0,015	0,017	0,018
N gef. in % vom Gesamtstickstoff .	12,9%	18,0	21,2	23,9
CH ₃ ·CO·COOH M/L	0,004	0,002	0,0015	0,0014
CH ₃ ·COH M/L	0,008	0,006	0,005	0,004
CO ₂ M/L	0,006	0,0045	0,003	0,002

In Versuch 11 gelingt es, den Stickstoffumsatz nahezu zu verdoppeln. Es zeigt sich also, dass neben Lactat offenbar gerade Pyruviat die Aminolyse stark hemmt. Wird die Bremsung verhindert, indem man die entstehenden Reaktionsprodukte dauernd entfernt, so lässt sich die Grenze der Aminolyse beträchtlich hinauschieben. Ein noch grösserer Zusatz an Dinitro-phenylhydrazin brachte nicht den gewünschten Erfolg, da dann anscheinend das Reagens selbst viele „aktive“ Stellen der Kohle besetzt und deren katalytische Kraft mehr und mehr schwächt.

Zusammenfassung.

1. Die Aminolyse des Alanins mit Tierkohle findet unverändert statt unter Luft, Wasserstoff, Kohlendioxyd, Stickstoff oder Wasserdampf.

2. Beim Erhitzen obigen Systemes wird neben Ammoniumlactat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumformiat, Acetaldehyd und Äthylalkohol noch Ammoniumpyruviat gebildet. Dagegen wurde weder Methylglyoxal noch Glycerin gefunden.

3. Die Aminolyse findet auch an extrem entgaster Kohle statt, womit, zusammen mit dem Befund unter 1, festgestellt ist, dass die von der unvorbehandelten Kohle adsorbierte Luft keinen Einfluss auf das Zustandekommen der Aminolyse hat.

4. Die Reaktionsprodukte selbst bringen die Aminolyse vorzeitig zum Stillstand.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Physikalisch-chemischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule, dessen Vorstand, Herr Prof. Dr. E. Baur, ich für sein stets reges Interesse meinen besten Dank sage. Ebenso bin ich Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Herzfeld zu grossem Dank verpflichtet für seine wertvollen Ratschläge auf analytischem Gebiet.

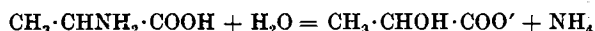
Zürich, April 1932.

Über *Knoop's* Aminosäureabbau, *F. Ehrlich's* alkoholische Gärung der Aminosäuren und *C. Neuberg's* vierte Gärungsform

von Emil Baur.

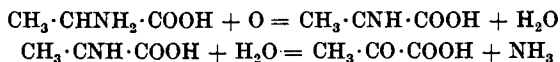
(18. IV. 32.)

In der vorangehenden Arbeit von *K. Wunderly* wird der Nachweis erbracht, dass die Hydrolyse des Alanins an Tierkohle rein nach der Gleichung



durchgeführt werden kann. Dies ist eine Feststellung, die nicht ausschliesst, dass die Umwandlung über Zwischenstufen geht. Zu der Frage, ob solche Zwischenstufen vorhanden sein möchten, wird man geführt, weil die Desamidierung der Aminosäuren im Tierkörper gewöhnlich mit Oxydation zur zugehörigen Ketosäure verbunden zu sein pflegt und weil man weiss, dass sowohl im Tierkörper, als auch im Glas die Amidierung dieser Ketosäuren, verbunden mit Reduktion, leicht vor sich geht¹⁾.

Nach *F. Knoop* und *O. Neubauer* nimmt man an, dass die physiologische Desamidierung der Aminosäuren, z. B. des Alanins, folgende Stufen durchlaufe: 1. Oxydation (Dehydrierung) zur Iminosäure (allenfalls Oxyaminosäure), 2. Hydrolyse der letzteren zur Keto-säure, nach den Gleichungen:



¹⁾ *F. Knoop*, Energiewanderungen innerhalb der organischen Materie des Tierkörpers. Naturwiss. 18, 224 (1930). — Oxydationen im Tierkörper. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Neue Folge, Nr. 9. Stuttgart 1931.

3. Die Aminolyse findet auch an extrem entgaster Kohle statt, womit, zusammen mit dem Befund unter 1, festgestellt ist, dass die von der unvorbehandelten Kohle adsorbierte Luft keinen Einfluss auf das Zustandekommen der Aminolyse hat.

4. Die Reaktionsprodukte selbst bringen die Aminolyse vorzeitig zum Stillstand.

Die Arbeit wurde ausgeführt im Physikalisch-chemischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule, dessen Vorstand, Herr Prof. Dr. *E. Baur*, ich für sein stets reges Interesse meinen besten Dank sage. Ebenso bin ich Herrn Priv.-Doz. Dr. *E. Herzfeld* zu grossem Dank verpflichtet für seine wertvollen Ratschläge auf analytischem Gebiet.

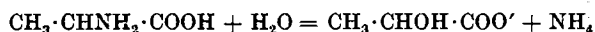
Zürich, April 1932.

Über *Knoop's* Aminosäureabbau, *F. Ehrlich's* alkoholische Gärung der Aminosäuren und *C. Neuberg's* vierte Gärungsform

von Emil Baur.

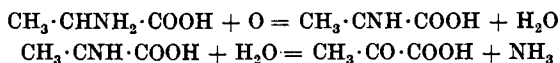
(18. IV. 32.)

In der vorangehenden Arbeit von *K. Wunderly* wird der Nachweis erbracht, dass die Hydrolyse des Alanins an Tierkohle rein nach der Gleichung



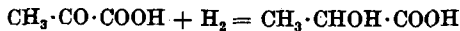
durchgeführt werden kann. Dies ist eine Feststellung, die nicht ausschliesst, dass die Umwandlung über Zwischenstufen geht. Zu der Frage, ob solche Zwischenstufen vorhanden sein möchten, wird man geführt, weil die Desamidierung der Aminosäuren im Tierkörper gewöhnlich mit Oxydation zur zugehörigen Ketosäure verbunden zu sein pflegt und weil man weiss, dass sowohl im Tierkörper, als auch im Glas die Amidierung dieser Ketosäuren, verbunden mit Reduktion, leicht vor sich geht¹⁾.

Nach *F. Knoop* und *O. Neubauer* nimmt man an, dass die physiologische Desamidierung der Aminosäuren, z. B. des Alanins, folgende Stufen durchlaufe: 1. Oxydation (Dehydrierung) zur Iminosäure (allenfalls Oxyaminosäure), 2. Hydrolyse der letzteren zur Keto-säure, nach den Gleichungen:



¹⁾ *F. Knoop*, Energiewanderungen innerhalb der organischen Materie des Tierkörpers. *Naturwiss.* **18**, 224 (1930). — Oxydationen im Tierkörper. *Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge*, Neue Folge, Nr. 9. Stuttgart 1931.

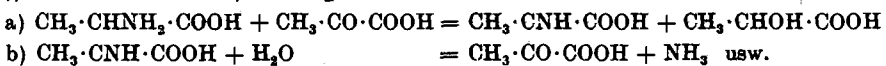
Tritt im physiologischen Versuch am Ende statt der Ketosäure die entsprechende Oxysäure auf, so käme hinzu: 3. Reduktion z. B. nach der Gleichung:



Die Summe gibt die oben angeschriebene Gleichung der reinen Hydrolyse des Alanins, wie sie z. B. von *C. Neuberg* und *Langstein*¹⁾, später von *Emden* und *Schmitz*²⁾ bei Leberdurchblutungen und von *F. Ehrlich* und *K. A. Jacobsen*³⁾ für Phenylalanin bei Schimmelpilzen beobachtet worden ist.

Es wäre vielleicht erfreulich, wenn unsere Alaninhydrolyse im Glas sich als innere Oxydoreduktion darstellen und somit in Beziehung zu den drei eben genannten, durch physiologische Erfahrungen nahegelegten, Reaktionsstufen bringen liesse.

Eine Handhabe hiezu könnte die neuerdings von *K. Wunderly* als Nebenprodukt der Alaninhydrolyse aufgefundene Brenztraubensäure liefern. In der Tat, sobald sich eine Spur Brenztraubensäure gebildet hat, könnte man folgende Übertragungskatalyse (sog. „Reaktionskette“) ins Spiel treten lassen:



Dann müsste man jedoch erwarten, dass man bei der Aminolyse des Alanins an Tierkohle eine Induktionsperiode bemerkte, und dass die Umsetzung beschleunigt würde, wenn von vornherein Brenztraubensäure zugesetzt wird. Dies haben wir getan (vgl. die Abhandlung *Wunderly's*), aber ohne Erfolg. Wir schliessen daraus, dass die Teilprozesse (a) und (b) zu verwerfen sind, und sehen daher keine Möglichkeit, den *Knoop'schen* Aminosäureabbau auf unseren Fall anzuwenden.

Vielmehr dürfen wir jetzt umgekehrt schliessen: Nachdem gezeigt ist, dass unter vital möglichen Bedingungen — neutrale Lösung, gewöhnliche Temperatur (die Hydrolyse an der Kohle geht auch bei Warmblüter-Temperatur) — eine reine Hydrolyse von Aminosäuren im Glase möglich ist, gibt es keinen Grund, physiologische Desamidierungen, wie die obengenannten, von *Neuberg*, *Emden*, *Ehrlich* beobachteten, als die Verflechtung einer Hydrolyse mit Oxydation und Reduktion anzusehen.

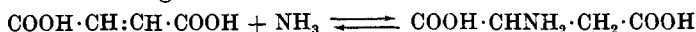
Es gibt noch zwei andere mögliche Zwischenprodukte der Hydrolyse des Alanins. Abspaltung von Ammoniak könnte entweder Acrylsäure $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ oder Methylglyoxal $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ liefern. Durch Anlagerung von Wasser sollte dann in beiden Fällen Milchsäure entstehen.

¹⁾ Verh. physiol. Ges. Berlin 1902, 114.

²⁾ Bioch. Z. 23, 424 (1910).

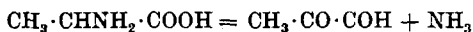
³⁾ B. 44, 888 (1911).

Der Weg über Acrylsäure scheint bedeutungsvoll im Hinblick auf neuere Befunde von A. J. Virtanen¹⁾, wonach es ein (extracelluläres) Enzym gibt, das aus Fumarsäure und Ammoniak Asparaginsäure aufbaut und umgekehrt. Es scheint also, dass man enzymatisch das Gleichgewicht



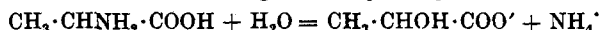
erfassen kann. Es ist wohl damit zu rechnen, dass für Alanin ein entsprechendes Gleichgewicht bestünde. Dasselbe wäre der Milchsäure, wie man sagt, „vorgelagert“. Allein wir haben in unseren Versuchen vergeblich nach Acrylsäure gesucht.

Ein Gleiches gilt vom Methylglyoxal. Wir hätten fast erwarten dürfen, dass in unseren Versuchen Methylglyoxal anzutreffen sein würde. Denn Dakin und Dudley²⁾ hatten angegeben, dass man im Glase³⁾ den Umsatz



beobachten könne, wenn Alanin in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit p-Nitrophenylhydrazin stehen gelassen wird (wir konnten das bezügliche Hydrazone nicht identifizieren). Die Autoren nehmen ein Gleichgewicht an, das im Versuch nach rechts verschoben wird durch die Entfernung des Methylglyoxals als Nitrophenylhydrazon. Leider haben wir Methylglyoxal (vgl. Wunderly's Abhandlung) nicht nachweisen können.

Wir müssen also vorläufig die Hydrolyse nach der Gleichung



als eine direkte, nicht über irgendwelche Umwege verlaufende, ansehen.

Im Gegensatz zum ersten Anschein geht aus der Arbeit von S. Molinari⁴⁾ hervor, dass die Hydrolyse bis zum annähernd vollständigen Verschwinden des Alanins aus der Lösung fortschreiten kann. D. h. das Gleichgewicht liegt ganz auf der rechten Seite, obwohl die Hydrolyse mit 7,8 Kcal endotherm ist⁵⁾. Es besteht vielfach Neigung, endotherme Umsetzungen schlechthin als unfreiwillige und exotherme schlechthin als freiwillige zu betrachten, was ganz unberechtigt ist, da es dafür keinen theoretischen Grund gibt. Die von uns durchgeführte Umsetzung liefert einen experimentellen Beleg für die Freiwilligkeit einer endothermen (in verdünnter Lösung vor sich gehenden) Reaktion.

¹⁾ Acta chem. fennica. Helsinki, 15. VI. 1931. Virtanen und Tarnanen, Naturwiss. 19, 397 (1931).

²⁾ The mutual interconversion of α -Aminoacids, α -Hydroxy-Acids and α -Ketonic-Aldehyds. J. Biol. Chem. 14, 555 (1913).

³⁾ Nicht „im Stoffwechsel“, wie irrtümlich in meiner Abhandlung steht: „Über die Aminolyse des Alanins“, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Band, S. 168 (1931).

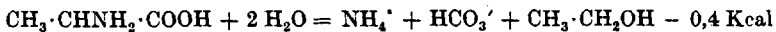
⁴⁾ a. a. O., S. 682.

⁵⁾ Vgl. E. Baur, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Band, 168 (1931).

Dagegen kann man nun behaupten, dass der Rückweg, nämlich die Amidierung der Oxysäuren, im Tier- und Pflanzenkörper tatsächlich nicht ohne fremde Hilfe vor sich gehen kann. In Betracht kommt der von *Knoop* aufgezeigte Weg, bestehend in der Oxydation der Oxysäure zur Ketosäure und Amidierung der letzteren unter gleichzeitiger Reduktion zur Aminosäure. Daneben kommt wohl der von *Virtanen* angegebene Weg über die ungesättigten Säuren in Betracht, z. B. Dehydrierung (Oxydation) der Bernsteinsäure zu Fumarsäure und Verbindung derselben mit Ammoniak zu Asparaginsäure.

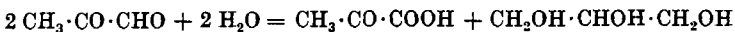
Ich komme nun zu den Nebenprodukten der Aminolyse des Alanins, unter denen Äthylalkohol und Brenztraubensäure die wichtigsten sind.

Bekanntlich hat *Felix Ehrlich*¹⁾ gefunden, dass Aminosäuren durch Hefe gespalten werden zum nächst niedrigeren Alkohol und Ammoniumhydrocarbonat. Dies ist die alkoholische Gärung der Aminosäuren. Dieselbe sehen wir nun auch vollzogen mit Alanin am Kohlekontakt, nach der Gleichung:



Gegenüber der reinen Hydrolyse hat diese Reaktion den Vorzug, nahezu ohne Wärmeverbrauch zu verlaufen. Es entsteht die Frage, ob die Reaktion zu zerlegen sei in 1. Hydrolyse des Alanins, 2. alkoholische Gärung des Ammoniumlactates. Unsere Versuche (vgl. *Wunderly's* Abhandlung) sprechen dagegen, da das Lactat an der Kohle beständig blieb. Andererseits ist die Zerlegung aus allgemeinen Gründen angezeigt. Eine Vermittlung kann nur so gefunden werden, dass man annimmt, es entstehe das Lactat zuerst in einer unbeständigeren, reaktionsfähigeren Form, wobei dann allerdings diese erste Reaktionsstufe noch endothermer anzunehmen wäre, als die fertige Lactatbildung ist.

Nun aber ist die alkoholische Gärung des Alanins in dieser, *Ehrlich'schen*, Form überhaupt in Frage gestellt durch die Aufindung der Brenztraubensäure. Hierdurch wird die alkoholische Gärung des Alanins in die Nachbarschaft gerückt von *C. Neuberg's* vierter Gärungsform²⁾, nämlich der Brenztraubensäure-Glycerin-gärung (des Traubenzuckers) Es wird angenommen, dass diese Gärungsform in der Dismutation des Methylglyoxals bestehe, nach der Gleichung:



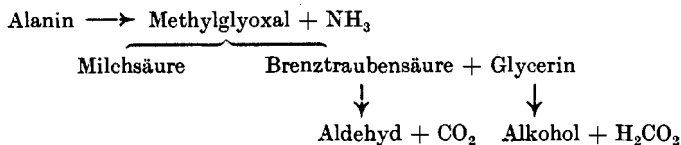
¹⁾ Bioch. Z. 2, 52 (1906).

²⁾ *Karl Neuberg* und *Maria Kobel*, Die vierte und fünfte Vergärungsform des Zuckers. Naturwiss. 18, 427 (1930).

eine Umwandlung, die nahezu thermoneutral sein dürfte¹⁾. Bei der Aminolyse des Alanins tritt nun neben der Brenztraubensäure zwar kein Glycerin auf, dafür aber Ameisensäure und Äthylalkohol, wodurch die Wärmebilanz positiv wird, da man aus bekannten Daten leicht ausrechnet:



Wir müssen also denjenigen bei der Aminolyse des Alanins auftretenden Betrag von Äthylalkohol, welcher der Brenztraubensäure einschliesslich des Acetaldehyds äquivalent ist, notwendig mit der Brenztraubensäure verkoppeln, d. h. die Aminolyse des Alanins am Kohlekontakt schlägt zum Teil einen Weg ein, der durch *C. Neuberg's* vierte Gärungsform vorgezeichnet ist. Wenn wir mit *Dakin* und *Dudley*²⁾ annehmen dürften, dass der erste Schritt der Aminolyse des Alanins gerade Methylglyoxal lieferte, so wäre die Verknüpfung mit *Neuberg's* vierter Gärungsform sogleich zu vollziehen. Wir hätten dann beim Methylglyoxal eine Gabelung nach dem Schema:



Wie schon weiter oben bemerkt, konnten wir leider Methylglyoxal nicht auffinden, so dass diese Zwischenstufe vorläufig hypothetisch bleibt. Lassen wir sie beiseite, so muss die Gabelung gleich beim Alanin selbst einsetzen. Thermochemisch ist der eine Weg um nichts merkwürdiger als der andere. Entweder hat Methylglyoxal oder Brenztraubensäure in stark endothermer Reaktion zu entstehen.

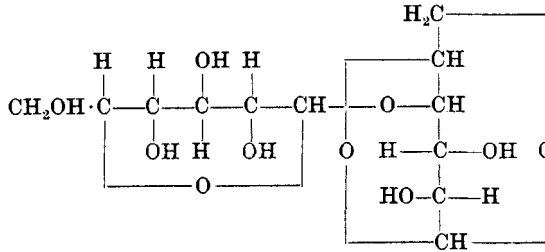
Zürich, Physikal.-chem. Laborat. d. Eidg. Techn. Hochschule.
April 1932.

¹⁾ Es gilt (vgl. *E. Baur, Bodenstein*-Band, S. 170):

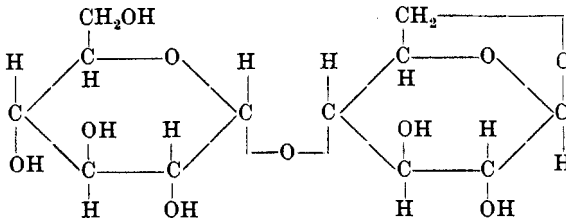
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (gelöst)} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} \text{ (gelöst)} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \text{ (gelöst)} - (0,2 + s) \text{ Kcal}$
(*s* = Lösungswärme der Brenztraubensäure). Methylglyoxal soll gegen Glucose reversibel sein nach *Dakin* und *Dudley* (*J. Biol. Chem.* **14**, 555, 1913), also vermutlich nur unbedeutende Umwandlungswärme, wenn wir eine mittlere Gleichgewichtslage voraussetzen dürfen.

²⁾ a. a. O.

glucosan in Lösung zurückbleibt. Letzteres ist als Triacetyl-laevoglucosan isoliert und mit dem Acetat eines aus Stärke gewonnenen Laevoglucosans verglichen worden, wobei sich völlige Übereinstimmung ergeben hat. Somit liegt in unserem neuen Maltose-anhydrid das α -4-Glucosido-laevoglucosan der folgenden Formel vor:



bzw.



Wir haben im weiteren die Anhydromaltose methyliert. Die vollständige Methylierung bereitete Schwierigkeiten; wir sind bisher nur zu einem Produkt gelangt, dessen OCH_3 -Gehalt 37,8% (gegen 45,5% der Theorie) betrug. Das Methylierungsprodukt gab bei der Hydrolyse Tetramethyl-glucose, identifiziert als krystallisiertes Anilid. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der angegebenen Konstitutionsformel.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Heptacetyl-maltosido-dimethylamin (1-Dimethylamino-heptacetyl-maltose)¹⁾.

I. Einwirkung von Trimethylamin auf Acetobrom-maltose²⁾.

Zu einer Lösung von 5 g β -Octacetyl-maltose in 17 cm³ Eisessig wurden 11 cm³ gesättigte Eisessig-Bromwasserstoffsäure gegeben und die Mischung bei 0° im geschlossenen Erlenmeyerkolben ½ Stunde stehen gelassen. Nachher gossen wir diese in einen Scheidetrichter, welcher Wasser und Eis enthielt, wobei ein weisser Niederschlag

¹⁾ Vgl. hierzu G. Zemplén und Z. Bruckner, B. 61, 2483 (1928).

²⁾ Betreffs Herstellung der Acetobrom-maltose vgl. O. H. Brauns, Am. Soc. 51, 1829 (1929).

ausfiel, den man in Chloroform aufnahm. Diese Chloroformlösung wurde hierauf mit Eiswasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, dann mit Calciumchlorid getrocknet und schliesslich das Chloroform unter vermindertem Druck eingedampft. Den Rückstand nahmen wir in 8 cm³ 33-proz. alkoholischer Trimethylaminlösung auf und erwärmten die Flüssigkeit im zugeschmolzenen Bombenrohr 2½ Stunden auf 70°. Hierauf gossen wir das Reaktionsgemisch in Wasser, wobei sich ein brauner, klebriger Niederschlag ausschied, der aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Die Substanz (0,4 g) schmolz bei 164° (unkorr.) und war halogenfrei. Sie ist identisch mit dem im folgenden beschriebenen Einwirkungsprodukt von Dimethylamin auf Acetobrom-maltose.

II. Einwirkung von Dimethylamin auf Acetobrom-maltose.

20 g β -Octacetyl-maltose wurden in 68 cm³ Eisessig gelöst und 44 cm³ Eisessig-Bromwasserstoffsäure zugegeben. Die Mischung blieb bei 0° im geschlossenen Erlenmeyerkolben ½ Stunde stehen. Hierauf gossen wir sie unter Turbinieren in eine Mischung von 1 Liter Wasser und etwas Eis, wobei die rohe Acetobrom-maltose ausfiel. Diese wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, hernach in 70 cm³ Chloroform gelöst, die Chloroformlösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und nach Zusatz von 5 g wasserfreiem Dimethylamin bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 62-stündigem Stehen verdünnten wir sie mit etwas Äther, wuschen die Chloroform-Äther-Lösung mit Wasser aus, trockneten sie hierauf mit Calciumchlorid und verdampften die Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Dabei blieb ein Rückstand zurück, der sich aus 50 cm³ heissem absolutem Alkohol leicht umkrystallisieren liess. Nach wiederholter Krystallisation wurden 4 g reine 1-Dimethylamin-heptacetyl-maltose vom Smp. 164° erhalten, welche sich mit der Substanz der Einwirkung von Trimethylamin auf Acetobrom-maltose identisch erwies.

8,424 mg Subst. gaben 0,157 cm³ N₂ (17°, 713 mm)

C₂₈H₄₁O₁₇N Ber. N 2,11 Gef. N 2,06%

Die 1-Dimethylamino-heptacetyl-maltose löst sich in Chloroform und heissem Alkohol leicht, wenig in kaltem Alkohol, schwer in Äther und ist praktisch unlöslich in Wasser. Von vier verschiedenen Versuchen, bei denen die Menge des verwendeten Dimethylamins sowie die Einwirkungszeit variiert worden sind, erwies sich derjenige am günstigsten, bei dem 65 g β -Octacetyl-maltose und 10 g Dimethylamin 62 Stunden zur Einwirkung gebracht wurden. Die Ausbeute betrug in diesem Fall 26 g 1-Dimethylamino-heptacetyl-maltose.

Darstellung von Heptacetyl-maltosido-trimethyl-ammoniumjodid.

46 g Heptacetyl-maltosido-dimethylamin wurden in einem Gemisch von 190 cm³ Methylalkohol und 190 cm³ Methyljodid gelöst und die Flüssigkeit 10 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Nach 5 Stunden gaben wir weitere 115 cm³ Methyljodid hinzu. Nachher destillierte man das Methyljodid durch die Hempel-Kolonne ab und verdampfte das Methanol unter vermindertem Druck. Dabei blieb ein fester, gelblicher Rückstand zurück, der zur Hauptsache aus Heptacetyl-maltosido-trimethyl-ammoniumjodid bestand. Die Reinigung erfolgte durch Auskochen mit absolutem Äther, in welchem das Jodid unlöslich ist. Die Ausbeute betrug 50 g.

21,104 mg Subst. gaben 5,986 mg AgJ
 $C_{29}H_{44}O_{17}NJ$ Ber. J 15,76 Gef. J 15,33%

Glucosido-laevoglucosan.

Zur Verseifung und gleichzeitigen Anhydrierung des Heptacetyl-maltosido-trimethyl-ammoniumjodids wurden 50 g des Salzes mit 750 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erhitzt und 250 g gut gepulvertes Bariumhydroxyd in kleinen Portionen allmählich zugefügt. Nach 5- bis 6-stündigem Erhitzen der Reaktionsmasse im offenen Gefäss war der Trimethylamingeruch verschwunden. Wir schlugen nun den Überschuss von Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd als Bariumcarbonat nieder, filtrierten letzteres ab, schüttelten die klare Lösung mit etwas Silbercarbonat und fällten eine kleine Menge in Lösung gegangenes Silbersalz schliesslich mit Schwefelwasserstoff aus. In der Lösung befindet sich dann immer noch etwas Barium-ion (Bariumacetat). Durch Zusatz von 2-n. Schwefelsäure wurde das Barium-ion quantitativ gefällt, der Bariumsulfat-Niederschlag abzentrifugiert und die klare Lösung bei 35° unter vermindertem Druck bis zum dicken Syrup eingedunstet. Zur Entfernung der letzten Wasserreste wurde der Syrup mit absolutem Alkohol übergossen, der Alkohol an der Wasserstrahlpumpe auf dem Wasserbad wieder abgedampft und diese Operation dreimal wiederholt. Dabei verwandelte sich der Syrup allmählich in ein weisses krystallines Pulver. Dieses liess sich aus 80-proz. heissem Äthylalkohol oder aus sehr wenig Wasser leicht umkrystallisieren. Die Substanz reduzierte *Fehling'sche* Lösung nicht und entfärbte weder Brom- noch Jodlösung. Die Analysen der bei 100° im Hochvakuum getrockneten Substanz ergaben noch etwas zu tiefe Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte:

4,205 mg Subst. gaben 6,745 mg CO₂ und 6,705 mg H₂O
 4,578 mg Subst. gaben 7,380 mg CO₂ und 2,560 mg H₂O
 4,640 mg Subst. gaben 7,455 mg CO₂ und 2,670 mg H₂O
 $C_{12}H_{20}O_{10}$ Ber. C 44,42 H 6,22%
 Gef. „ 43,75; 43,97; 43,82 „ 6,32; 6,26; 6,44%

Erst nach dem Trocknen bei 125° im Hochvakuum zeigte die Verbindung die für ein Maltose-anhydrid richtigen Analysenwerte. Die Substanz war dabei ganz schwach gesintert.

3,823 mg Subst.	gaben 6,200 mg CO ₂ und 2,070 mg H ₂ O	
0,2083 g Subst.,	19,93 g H ₂ O, Δ 0,062°	
C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	Ber. C 44,42	H 6,22%
	Gef. „ 44,23	„ 6,06%
		Mol.-Gew. 324
		„ „ 312

Die bei 100° getrocknete (also noch ca. 0,5% H₂O enthaltende) Substanz schmilzt bei 157—158° (unkorr.) und zeigte folgende optische Drehung:

$$[\alpha]_D^{18} = +79^\circ \quad (\alpha = +3,16^\circ, l = 1, c = 4\%; \text{Lösungsmittel Wasser}).$$

Das neue Maltose-anhydrid wird weder von Malzdiastase noch von Emulsin gespalten.

Hexacetyl- α -4-glucosido-laevoglucosan.

0,5 g α -4-Glucosido-laevoglucosan werden in einem Gemisch von 5 g Pyridin und 3 g Essigsäure-anhydrid gelöst und die Mischung 46 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, schliesslich noch während 2 Stunden auf 50° auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit in 100 cm³ Wasser, dem etwas Eis zugesetzt wird, und nutscht die ausgefallene halbkristalline Substanz ab. Sie wird aus absolutem Alkohol in weissen Nadeln und säulenförmigen Kryställchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 184°. Ausbeute 0,85 g.

5,025 mg Subst.	gaben 9,260 mg CO ₂ und 2,415 mg H ₂ O	
	Ber. C 50,0	H 5,55%
	Gef. „ 50,26	„ 5,38%

Spaltung des α -4-Glucosido-laevoglucosans durch Schneckenferment.

1 g des genannten Maltose-anhydrids wurde in 20 cm³ Wasser gelöst. Hierzu setzten wir 3 cm³ Hepatopankreassaft der Weinbergschnecke und etwas Toluol und stellten die Mischung in den Brutschrank (36°). Durch tägliche Bestimmungen der optischen Drehung der Lösung wurde festgestellt, dass die Drehung in den ersten Tagen konstant abnahm, um nach ungefähr 8 Tagen schwach negativ zu werden. Da die spezifische Drehung des Laevoglucosans -67° beträgt, diejenige der Glucose (Gleichgewichtsdrehung) $+52^\circ$, da ferner aus 1 g Glucosido-laevoglucosan 0,5 g Laevoglucosan und 0,55 g Glucose entstehen müssen, so wird die spezifische Drehung nach vollständiger Inversion ganz schwach negativ sein.

Nachdem die fermentierte Lösung schwache Linksdrehung erkennen liess, wurde sie im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und zwecks Vergärung der Glucose mit gewöhnlicher Bierhefe versetzt. Nach 24 Stunden, als die Gärung vollständig abgeklungen war, trennten wir die Hefe durch

Zentrifugierung ab, dunsteten die klare Lösung im Vakuum zur Trockene ein und acetylierten den Rückstand in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid. Nach 24-stündiger Acetylierungsdauer goss man das Reaktionsgemisch in Wasser, ätherte aus, wusch den Äther zur Entfernung des Pyridins mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit Wasser, und dampfte ihn schliesslich ab. Den verbleibenden bräunlichen Rückstand kochten wir wiederholt mit siedendem Petroläther aus. Beim Erkalten desselben krystallisierte das Triacetat des Laevoglucosans in vollkommen reinem Zustande aus. Smp. 110° , Misch-Schmelzpunkt mit Laevoglucosan-triacetat 110° .

4,259 mg Subst. gaben 7,860 mg CO_2 und 2,250 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$	Ber. C 50,0	H 5,6%
	Gef. „ 50,3	„ 5,9%

Methylierung des α -4-Glucosido-laevoglucosans.

Zu einem Gemisch von 3 g Glucosido-laevoglucosan in 16 cm^3 Wasser, 12 cm^3 Aceton und einer Lösung von 17 g Natriumhydroxyd in 51 cm^3 Wasser wurden unter Turbinieren bei 50° 20 cm^3 Dimethylsulfat eingetropf. Hierauf hielt man die Reaktionsmasse unter ständigem Rühren während 2 Stunden auf derselben Temperatur und leitete dann Kohlendioxyd ein, bis die Lösung keine alkalische Reaktion gegenüber Curcumapapier mehr zeigte. Hierauf verdampften wir das Wasser unter vermindertem Druck bei 40° und extrahierten aus dem Rückstand die Methylierungsprodukte durch heissen absoluten Alkohol. Der alkoholische Extrakt hinterliess beim Verdunsten des Lösungsmittels das methylierte Kohlenhydrat, welches zur Weitermethylierung in 20 cm^3 Methyljodid und 5 cm^3 Methanol gelöst und mit 10 g Silberoxyd auf dem Wasserbad während 5 Stunden gekocht wurde. Dann extrahierte man die Silberniederschläge wiederholt mit heissem Methanol und verdampfte diese Extrakte, wobei ein dicker Syrup zurückblieb, der sich nur teilweise in Äther löste. Der Methylierungsprozess wurde daher mit Methyljodid und Silberoxyd noch dreimal wiederholt. Das schliesslich gewonnene Methylierungsprodukt (1,5 g) stellte einen gelben dicken Syrup dar, welcher in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Wasser gut löslich war und sich als aschefrei erwies.

Die Methoxylbestimmung ergab indessen nur 37,8% OCH_3 , während sich für einen Maltose-anhydrid-hexamethyläther 45,55% OCH_3 berechnen.

Zur Hydrolyse dieses Methylierungsproduktes wurde dasselbe mit 10 cm^3 5-proz. Chlorwasserstoffsäure 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf verdampften wir die Lösung unter vermindertem Druck und trennten den Rückstand in folgende Fraktionen:

1. In Äther und Petroläther unlöslicher Anteil, 0,2 g;
2. In Petroläther löslicher Anteil, 0,5 g;
3. In Äther löslicher, in Petroläther unlöslicher Anteil, 0,6 g.

Die zweite Fraktion wurde 2 Stunden mit 2 g frisch destilliertem Anilin und 1 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbad erhitzt, das Anilin hierauf unter vermindertem Druck mit Wasserdampf abdestilliert und die zurückgebliebene wässrige Lösung eingedunstet. Den Rückstand zogen wir mit Äther aus. Das Extraktionsprodukt war krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol (Tierkohle) bildete es seidenglänzende Nadeln und besass den Smp. 136° (unkorr.). Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmung zeigten, dass Tetramethyl-glucosido-anilid vorlag.

4,959 g Subst. gaben 0,195 cm³ N₂ (21°, 718 mm)

C₁₆H₂₅O₅N Ber. N 4,50 Gef. N 4,65%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Trennung von Vitamin-A, Carotin und Xanthophyllen

von P. Karrer und K. Schöpp.

(23. IV. 32.)

In Produkten tierischen Ursprungs, z. B. in der Butter und im Eigelb, kommen Vitamin-A und Provitamin-A, Carotin, öfters zusammen vor. Ihre Trennung lässt sich auf die Beobachtung von *J. K. Wolff*, *J. Overhoff* und *M. v. Eckelen*¹⁾ gründen, wonach beim Entmischungsversuch zwischen Methylalkohol und Petroläther Carotin fast ausschliesslich von letzterem, Vitamin-A vorzugsweise dagegen von der Methanolschicht aufgenommen wird.

Eine ebenso gute Trennungsmethode für die beiden Substanzen fanden wir in der chromatographischen Analyse mittels Fasertonerde. Wenn man die Petrolätherlösung, die Vitamin-A und Carotin enthält, durch eine vertikal gestellte, mit Fasertonerde gefüllte Röhre saugt und hernach mit viel Petroläther nachspült, so enthalten die oberen Adsorptionsschichten ausschliesslich Vitamin-A, die unteren hauptsächlich Carotin, eventuell vermenget mit Spuren des ersteren, die sich aber durch eine zweite Adsorption völlig abtrennen lassen. Die Elution der adsorbierten Verbindungen geschieht wie üblich mittelst einer Mischung von Petroläther und ca. 10% Methylalkohol.

Durch spektroskopische Untersuchung wurde festgestellt, dass die auf diesem Wege vorgenommene Trennung der beiden Carotinoide eine vollständige war.

Handelt es sich darum, Vitamin-A von Xanthophyll und Zeaxanthin zu trennen, so ist der Entmischungsversuch nicht zu gebrauchen, da bei der Verteilung zwischen Benzin und Methanol sowohl

¹⁾ *J. K. Wolff*, *J. Overhoff*, *M. v. Eckelen*, Deut. med. Wochschr. **56**, 1428 (1930).

Die zweite Fraktion wurde 2 Stunden mit 2 g frisch destilliertem Anilin und 1 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbad erhitzt, das Anilin hierauf unter vermindertem Druck mit Wasserdampf abdestilliert und die zurückgebliebene wässrige Lösung eingedunstet. Den Rückstand zogen wir mit Äther aus. Das Extraktionsprodukt war krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol (Tierkohle) bildete es seidenglänzende Nadeln und besass den Smp. 136° (unkorr.). Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmung zeigten, dass Tetramethyl-glucosido-anilid vorlag.

4,959 g Subst. gaben 0,195 cm³ N₂ (21°, 718 mm)
C₁₆H₂₅O₅N Ber. N 4,50 Gef. N 4,65%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Trennung von Vitamin-A, Carotin und Xanthophyllen

von P. Karrer und K. Schöpp.

(23. IV. 32.)

In Produkten tierischen Ursprungs, z. B. in der Butter und im Eigelb, kommen Vitamin-A und Provitamin-A, Carotin, öfters zusammen vor. Ihre Trennung lässt sich auf die Beobachtung von *J. K. Wolff*, *J. Overhoff* und *M. v. Eckelen*¹⁾ gründen, wonach beim Entmischungsversuch zwischen Methylalkohol und Petroläther Carotin fast ausschliesslich von letzterem, Vitamin-A vorzugsweise dagegen von der Methanolschicht aufgenommen wird.

Eine ebenso gute Trennungsmethode für die beiden Substanzen fanden wir in der chromatographischen Analyse mittels Fasertonerde. Wenn man die Petrolätherlösung, die Vitamin-A und Carotin enthält, durch eine vertikal gestellte, mit Fasertonerde gefüllte Röhre saugt und hernach mit viel Petroläther nachspült, so enthalten die oberen Adsorptionsschichten ausschliesslich Vitamin-A, die unteren hauptsächlich Carotin, eventuell vermenget mit Spuren des ersteren, die sich aber durch eine zweite Adsorption völlig abtrennen lassen. Die Elution der adsorbierten Verbindungen geschieht wie üblich mittelst einer Mischung von Petroläther und ca. 10% Methylalkohol.

Durch spektroskopische Untersuchung wurde festgestellt, dass die auf diesem Wege vorgenommene Trennung der beiden Carotinoide eine vollständige war.

Handelt es sich darum, Vitamin-A von Xanthophyll und Zeaxanthin zu trennen, so ist der Entmischungsversuch nicht zu gebrauchen, da bei der Verteilung zwischen Benzin und Methanol sowohl

¹⁾ *J. K. Wolff*, *J. Overhoff*, *M. v. Eckelen*, Deut. med. Wochschr. **56**, 1428 (1930).

Vitamin-A wie die genannten sauerstoffhaltigen Carotinoide in die Alkoholphase übergehen. Dagegen führt auch hier die chromatographische Analyse zum Ziel. Wenn man eine Benzinlösung oder Benzin-Benzollösung von Vitamin-A und Xanthophyll oder Zeaxanthin durch eine Schicht von gefälltem Calciumcarbonat hindurch filtriert, so werden Xanthophyll und Zeaxanthin (und ähnlich dürften sich wohl auch die sauerstoffreicheren Carotinoide Violaxanthin, Capsanthin und Fucoxanthin verhalten) vom Calciumcarbonat adsorbiert, während Vitamin-A davon nicht aufgenommen wird und sich quantitativ im Filtrat findet. Zur Trennung genügt eine einzige Filtration durch die Calciumcarbonat-Schicht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Konfiguration des natürlichen Valins

von P. Karrer und F. C. van der Sluys Veer.

(23. IV. 32.)

P. Karrer und W. Kehl¹⁾ haben eine Reihe von N-Acylderivaten des natürlichen l-Leucin-methylesters dargestellt und deren Drehung mit den entsprechenden Verbindungen des l-Hexahydro-phenylalanins verglichen.

Wir synthetisierten jetzt die analogen N-Acylverbindungen des optisch aktiven Valins, nämlich N-Benzoyl-, N-p-Nitrobenzoyl-, N-Benzolsulfo-, N-Toluolsulfo- und N-β-Naphtalinsulfo-valin-äthylester. Da das Valin das natürliche niedrigere Homologe des Leucins ist, müssen die spezifischen Drehungen der beiden Reihen



miteinander vergleichbar sein, und es war anzunehmen, dass sie bei gleicher Konfiguration der beiden Reihen parallele Verschiebungen aufweisen würden, wenn man die Acylderivate in der Leucin- und in der Valinreihe in gleicher Reihenfolge ordnet.

Wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt, ist dies bei den N-Acylderivaten des natürlichen Leucinesters und natürlichen Valinesters auch der Fall, woraus auf gleichartige Konfiguration dieser beiden Aminosäuren geschlossen werden darf. Diese ist die l-Konfiguration; natürliches Valin ist darum als l(+)-Valin zu bezeichnen²⁾.

¹⁾ Helv. 13, 50 (1930).

²⁾ Diese Bezeichnungsweise ist hier durchgeführt. Vgl. hierzu auch Helv. 13, 1282 (1930).

Vitamin-A wie die genannten sauerstoffhaltigen Carotinoide in die Alkoholphase übergehen. Dagegen führt auch hier die chromatographische Analyse zum Ziel. Wenn man eine Benzinlösung oder Benzin-Benzollösung von Vitamin-A und Xanthophyll oder Zeaxanthin durch eine Schicht von gefälltem Calciumcarbonat hindurch filtriert, so werden Xanthophyll und Zeaxanthin (und ähnlich dürften sich wohl auch die sauerstoffreicheren Carotinoide Violaxanthin, Capsanthin und Fucoxanthin verhalten) vom Calciumcarbonat adsorbiert, während Vitamin-A davon nicht aufgenommen wird und sich quantitativ im Filtrat findet. Zur Trennung genügt eine einzige Filtration durch die Calciumcarbonat-Schicht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Konfiguration des natürlichen Valins

von P. Karrer und F. C. van der Sluys Veer.

(23. IV. 32.)

P. Karrer und W. Kehl¹⁾ haben eine Reihe von N-Acylderivaten des natürlichen l-Leucin-methylesters dargestellt und deren Drehung mit den entsprechenden Verbindungen des l-Hexahydro-phenylalanins verglichen.

Wir synthetisierten jetzt die analogen N-Acylverbindungen des optisch aktiven Valins, nämlich N-Benzoyl-, N-p-Nitrobenzoyl-, N-Benzolsulfo-, N-Toluolsulfo- und N-β-Naphtalinsulfo-valin-äthylester. Da das Valin das natürliche niedrigere Homologe des Leucins ist, müssen die spezifischen Drehungen der beiden Reihen



miteinander vergleichbar sein, und es war anzunehmen, dass sie bei gleicher Konfiguration der beiden Reihen parallele Verschiebungen aufweisen würden, wenn man die Acylderivate in der Leucin- und in der Valinreihe in gleicher Reihenfolge ordnet.

Wie die folgende Zusammenstellung erkennen lässt, ist dies bei den N-Acylderivaten des natürlichen Leucinesters und natürlichen Valinesters auch der Fall, woraus auf gleichartige Konfiguration dieser beiden Aminosäuren geschlossen werden darf. Diese ist die l-Konfiguration; natürliches Valin ist darum als l(+)-Valin zu bezeichnen²⁾.

¹⁾ Helv. 13, 50 (1930).

²⁾ Diese Bezeichnungsweise ist hier durchgeführt. Vgl. hierzu auch Helv. 13, 1282 (1930).

	$[\alpha]_D$
N-Toluolsulfo-l-leucin-methylester	- 15,95°
N-p-Nitrobenzoyl-l-leucin-methylester.	- 16,92°
N-Benzolsulfo-l-leucin-methylester	- 20,75°
N-Benzoyl-l-leucin-methylester.	- 21,14°
N- β -Naphthalinsulfo-l-leucin-methylester	- 31,09°
N-Toluolsulfo-l-valin-äthylester	+ 3,99°
N-p-Nitrobenzoyl-l-valin-äthylester	+ 3,6°
N-Benzolsulfo-l-valin-äthylester	- 1,04°
N-Benzoyl-l-valin-äthylester	- 3,44°
N- β -Naphthalin-sulfo-l-valin-äthylester	- 24,7°

Dieser Parallelismus der optischen Drehungen der entsprechenden l-Leucin- und l-Valinderivate ist bemerkenswerterweise jedoch auf die Ester beschränkt und hat anscheinend bei den freien N-Acylaminosäuren Ausnahmen, indem N- β -Naphthalinsulfo-l-valin eine zu kleine Drehung aufweist. Durch das Auftreten der salzbildenden Carboxylgruppen treten Störungen ein; im Hinblick auf solche Anomalien haben wir früher wiederholt betont, dass beim Vergleich der spezifischen Drehungen homologer Reihen alle salzbildenden Gruppen tunlichst auszuschalten sind¹⁾.

	$[\alpha]_D$
N- β -Naphthalinsulfo-l-leucin	+ 1,72°
N-Toluolsulfo-l-leucin	- 4,05°
N-p-Nitrobenzoyl-l-leucin	- 8,87°
N-Benzolsulfo-l-leucin	- 4,36°
N-Benzoyl-l-leucin	- 10,8°
N- β -Naphthalinsulfo-l-valin	+ 6,1°
N-Toluolsulfo-l-valin	+ 25,0°
N-Benzolsulfo-l-valin	+ 19,5°
N-Benzoyl-l-valin	+ 17,18°

Experimenteller Teil.

Darstellung der Derivate der Ester von l- und d-Valin.

1. N-Benzoyl-l(-)-valin-äthylester.

Zur Darstellung wurden 1,2 g l-Valin-äthylester mit 1,5 g Pyridin vermengt und 1,8 g Benzoylchlorid tropfenweise und unter Kühlung eingetragen. Man verwendet mit Vorteil einen Überschuss an Pyridin,

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchten wir noch auf eine irrtümliche Angabe der Literatur hinweisen. E. Fischer und W. Lipschitz geben für p-Toluolsulfo-l-leucin, die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +4,50^\circ$ an (B. 48, 366 (1915)). In Wirklichkeit dreht diese Verbindung aber um ungefähr denselben Betrag nach links (vgl. P. Karrer und W. Kehl, Helv. 13, 57 (1930)), so dass bei Fischer und Lipschitz wohl ein Versehen vorliegt.

da sich sonst nach kurzer Zeit ein Niederschlag von salzsaurem Pyridin bildet, der so fest wird, dass keine genügende Durchmischung des Reaktionsproduktes mehr stattfinden kann.

Man lässt über Nacht stehen und verarbeitet wie folgt: Das Reaktionsprodukt wird mit etwas Wasser versetzt, hierauf mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug zur Entfernung des Pyridins mit verdünnter Salzsäure und dann zur Extraktion gebildeter Benzoesäure mit Bicarbonatlösung solange durchgeschüttelt, bis auf Ansäuern des Bicarbonatauszuges kein Niederschlag mehr ausfällt.

Die ätherische Lösung enthält dann nur noch den acylierten Aminosäure-ester. Der Äther wird abgedunstet und der Rückstand aus heissem Ligroin umkrystallisiert.

Der Körper krystallisiert in feinen langen Nadeln. Er ist farblos und schmilzt bei 82°. Er besitzt einen blumigen Geruch. Nach dreimaligem Umkrystallisieren wurde die Drehung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,235 \times 12,5288}{1 \times 0,79487 \times 1,0774} = -3,44^\circ \text{ (Äthylalkohol)}$$

0,004633 g Subst. gaben 0,011450 g CO₂ und 0,003065 g H₂O

C ₁₄ H ₁₆ O ₃ N	Ber. C 67,43	H 7,68%
Gef. „	67,40	„ 7,40%

2. N-p-Nitrobenzoyl-1(+)-valin-äthylester.

Wird auf analoge Weise wie die vorherbeschriebene Verbindung dargestellt. Ausgangsprodukte: 1,2 g l-Valin-äthylester, 1,5 g Pyridin, 2,3 g p-Nitrobenzoylchlorid. Die Verbindung wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Smp. 88°. Bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln.

Drehung nach viermaliger Umkrystallisation:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,15 \times 21,8624}{1 \times 0,79487 \times 1,0016} = +4,12^\circ \text{ (Äthylalkohol)}$$

Nach weiterem Umkrystallisieren wurde die Drehung nochmals bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,137 \times 20,9054}{1 \times 0,7948 \times 0,9885} = +3,65^\circ \text{ (Alkohol)}$$

0,004258 g Subst. gaben 0,008975 g CO₂ und 0,002230 g H₂O

C ₁₄ H ₁₆ O ₃ N ₂	Ber. C 57,11	H 6,16%
Gef. „	57,48	„ 5,86%

3. N-Benzolsulfo-1(-)-valin-äthylester.

Ausgangsprodukte: 1,2 g l-Valinäthylester, 1,5 g Pyridin, 2,2 g Benzolsulfochlorid. Das Produkt wurde viermal aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 56°. Farblose Nadeln.

0,004943 g Subst. gaben 0,009935 g CO₂ und 0,002905 g H₂O

C ₁₃ H ₁₅ O ₄ NS	Ber. C 54,70	H 6,71%
Gef. „	54,82	„ 6,58%

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,06 \times 14,2972}{1 \times 0,7948 \times 1,0337} = -1,04^\circ \text{ (Alkohol) } \bullet$$

4. N-p-Toluolsulfo-l(+)-valin-äthylester.

Ausgangsprodukte: 1,2 g l-Valin-äthylester, 1,5 g Pyridin, 2,4 g p-Toluolsulfochlorid. Das N-p-Toluolsulfoderivat wurde siebenmal aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 59°.

0,004822 g Subst. gaben 0,009960 g CO₂ und 0,002960 g H₂O

C ₁₄ H ₂₁ O ₄ NS	Ber. C 56,15	H 7,07%
	Gef. „ 56,33	„ 6,87%

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,253 \times 12,1532}{1 \times 0,7948 \times 0,9678} = +3,99^\circ \text{ (Alkohol)}$$

5. N-β-Naphtalinsulfo-l(-)-valin-äthylester.

Das verwendete β-Naphtalinsulfochlorid wurde nach Vorschrift von *Otto, Rössing* und *Tröger*¹⁾ dargestellt. Die Acylierung von 1,5 g l-Valin-äthylester mit 3,6 g β-Naphtalinsulfochlorid erfolgte in 2 g Pyridin.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren des N-β-Naphtalinsulfo-l(-)-valin-äthylesters aus Ligroin wurde die Drehung bestimmt. Smp. 99°.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,965 \times 22,3440}{1 \times 0,7948 \times 1,0968} = -24,7^\circ \text{ (Äthylalkohol)}$$

0,004690 g Subst. gaben 0,010480 g CO₂ und 0,002665 g H₂O

C ₁₇ H ₂₁ O ₄ NS	Ber. C 60,86	H 6,31%
	Gef. „ 60,94	„ 6,36%

6. N-p-Nitrobenzoyl-d(-)-valin-äthylester.

Ausgangsprodukte: 0,6 g d-Valin-äthylester, 1,5 g Pyridin, 1,8 g p-Nitrobenzoylchlorid. Die Verbindung wurde dreimal aus Ligroin umkrystallisiert. Smp. 88°.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,162 \times 15,698}{1 \times 0,7948 \times 0,9135} = -3,5^\circ \text{ (Äthylalkohol)}$$

Verseifung der vorgeschriebenen Valin-äthylesterderivate.

N-Benzoyl-l-valin.

Wird am besten durch Verseifung seines Esters gewonnen. Zunächst haben wir die Verseifung in der Kälte versucht. 1 g N-Benzoyl-d-valin-äthylester wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und dazu soviel n. Natronlauge gegeben, bis die Lösung sich zu trüben begann. Man liess nun einige Stunden stehen. Dann wurde mit verdünnter wässriger Salzsäure angesäuert, wobei die Substanz ausfiel. Durch Bestimmung der Drehung stellte sich aber heraus, dass der Ester unverändert geblieben war. Dieses war auch bei den Verseifungsversuchen anderer Acylderivate der Fall, so dass die Verseifung nochmals vorgenommen wurde, wobei man eine Stunde

¹⁾ J. pr. [2] 47, 94 (1893).

auf dem Wasserbad erhitzte. Die mit wässriger Säure ausgefällte Substanz nahmen wir in Äther auf, schüttelten die ätherische Lösung mit natriumbicarbonathaltigem Wasser aus und zogen letzteren Extrakt nach dem Ansäuern erneut mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das N-Benzoyl-l-valin zurück, das aus Wasser in langen Nadeln krystallisiert. Smp. 127°.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,185 \times 13,8752}{1 \times 0,7948 \times 0,1880} = +17,18^\circ \text{ (Alkohol)}$$

0,00420 g Subst. gaben 0,01050 g CO₂ und 0,00251 g H₂O
 C₁₂H₁₃O₃N Ber. C 65,12 H 6,84%
 Gef. „ 65,26 „ 6,67%

N-Benzolsulfo-l-valin.

Dieser Körper wurde gleichfalls durch Verseifung des Esters erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol lag der Smp. bei 153°. Farblose Nadeln.

0,004468 g Subst. gaben 0,008450 g CO₂ und 0,002365 g H₂O
 C₁₁H₁₅O₄NS Ber. C 51,33 H 5,88%
 Gef. „ 51,48 „ 5,92%

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,32 \times 26,5860}{1 \times 0,7948 \times 0,5832} = +18,35^\circ \text{ (Äthylalkohol)}$$

Nach weiterer Krystallisation wurde $[\alpha]_D^{20}$ zu 19,5° bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,31 \times 19,9747}{1 \times 0,7948 \times 0,3993} = +19,5^\circ$$

N-p-Toluolsulfo-l-valin.

Gleichfalls durch Verseifung des Esters erhalten. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt; sie krystallisiert in farblosen Nadeln vom Smp. 147°.

0,004441 g Subst. gaben 0,008685 g CO₂ und 0,002440 g H₂O
 C₁₂H₁₇O₄NS Ber. C 53,10 H 6,32%
 Gef. „ 53,34 „ 6,15%

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,56 \times 16,4220}{1 \times 0,7948 \times 0,4618} = +25,0^\circ \text{ (Alkohol)}$$

N-Naphtalinsulfo-l-valin.

Durch Verseifen des Esters. Wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Smp. 173°.

0,004186 g Subst. gaben 0,009040 g CO₂ und 0,002080 g H₂O
 C₁₃H₁₇O₄NS Ber. C 58,80 H 5,58%
 Gef. „ 58,90 „ 5,56%

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,11 \times 34,0924}{1 \times 0,7948 \times 0,7619} = +6,19^\circ \text{ (Alkohol)}$$

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Potentiometrische Ausmessung einiger Borax-Natronlauge- und sek. Natriumphosphat-Natronlauge-Puffergemische

von C. Naegeli und A. Tyabji¹⁾.

(28. IV. 32.)

Für die in der nachfolgenden Arbeit beschriebene Bestimmung der Umschlagspunkte einiger neuer Trübungsindikatoren²⁾ benötigten wir Pufferlösungen für das stark alkalische Gebiet, deren p_{aH} -Kurven³⁾ genau bekannt sind. Das ist nur für die Glykokoll-Natronlauge-Gemische angenähert der Fall⁴⁾, nicht aber bei den übrigen für unsere Versuche benützten Systemen (Borax-Natronlauge nach *Soerensen-Walburn*⁵⁾ und sek. Natriumphosphat-Natronlauge nach *Ringer*⁵⁾). Wir mussten daher deren Wasserstoffionen-Aktivitäten für eine weitere Reihe von Punkten potentiometrisch bestimmen.

Folgendes sind die Resultate unserer Messungen für:

a) Puffergemische aus 0,15-mol. sek. Natriumphosphat und 0,1-mol. Natronlauge:

10 cm ³ Phosphat + 2,17 cm ³ Natronlauge.	$p_{aH} = 10,87$
10 cm ³ „ + 3,90 cm ³ „	$p_{aH} = 11,21$
10 cm ³ „ + 5,34 cm ³ „	$p_{aH} = 11,42$

b) Puffergemische aus 0,05-mol. Borax und 0,1-mol. Natronlauge:

Borax allein	$p_{aH} = 9,24$
10 cm ³ Borax + 6,66 cm ³ Natronlauge	$p_{aH} = 9,94$
10 cm ³ „ + 8,24 cm ³ „	$p_{aH} = 10,21$
10 cm ³ „ + 9,25 cm ³ „	$p_{aH} = 10,49$
10 cm ³ „ + 9,96 cm ³ „	$p_{aH} = 10,85$
10 cm ³ „ + 10,54 cm ³ „	$p_{aH} = 11,34$
10 cm ³ „ + 11,20 cm ³ „	$p_{aH} = 11,72$
10 cm ³ „ + 11,96 cm ³ „	$p_{aH} = 11,98$
10 cm ³ „ + 12,68 cm ³ „	$p_{aH} = 12,12$
10 cm ³ „ + 13,97 cm ³ „	$p_{aH} = 12,28$
10 cm ³ „ + 15,03 cm ³ „	$p_{aH} = 12,39$

Alle Messungen wurden bei 18° ausgeführt.

¹⁾ Vgl. Diss. A. Tyabji, Zürich 1931.

²⁾ Vgl. C. Naegeli, Koll. Beihefte 21, 305 (1926).

³⁾ Bezügl. der Abkürzung p_{aH} = Aktivitätsexponent vgl. I. M. Kolthoff, R. 49, 401 (1930).

⁴⁾ Vgl. S. P. L. Soerensen, Erg. der Physiol. 12, 436 (1912).

⁵⁾ Nach W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, London 1927.

Experimentelles¹⁾.

Natronlauge: Nach *Clark*²⁾, durch Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von gereinigtem Natriumchlorid. Die Innenfläche der mit einer geeichten Bürette verbundenen Standflasche wurde durch Erdwachs (vom Schmelzpunkt über 80°) vor der Berührung mit der Lauge geschützt. Die frisch hinzutretende Luft wurde über Natronkalk, dann durch 0,1-n. Lauge geleitet, damit ihr Dampfdruck möglichst demjenigen der eingestellten Lösung entspreche. Die Lauge war immer carbonatfrei. Sie wurde nicht auf genau 0,1-n. eingestellt, um eine längere Berührung mit der Luft zu vermeiden; wir zogen es mit *Clark*²⁾ und mit *Naegeli*³⁾ vor, mit einem Faktor zu arbeiten. Die Einstellung erfolgte mit Kaliumbiphthalat und Phenolphthalein als Indikator (*Clark*).

Salzsäure: Salzsäure „puriss“ (*Merck*) wurde mit Leitfähigkeitswasser auf 20% verdünnt, destilliert und die Mittelfraktion verwendet. Die Einstellung erfolgte durch gravimetrische Bestimmung des Chlorgehaltes als Silberchlorid.

Borax: Das käufliche reine Salz wurde aus destilliertem Wasser mehrmals umkristallisiert und etwa 3 Monate über zerfließendem Natriumbromid getrocknet (*Kollhoff*⁴⁾). Es hatte dann die gewünschte Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

1,0892 g Subst. verloren beim Glühen 0,5152 g
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 47,23 Gef. H_2O 47,30%

Sekundäres Phosphat: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ „für Enzymstudien“ (*Merck*) hatte die richtige Zusammensetzung⁵⁾.

1,1742 g Subst. verloren im Vakuum bei 300°⁶⁾ 0,2971 g
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Ber. H_2O 25,29 Gef. H_2O 25,30%

Für die potentiometrische Ausmessung der Puffergemische haben wir in erster Linie *Clark* zu Rate gezogen. Der von *Trüb, Täuber & Co.*, Zürich, gelieferte Kompensationsapparat gestattete, bei einer Belastung von 1 Volt auf 0,01 Millivolt genau abzulesen. Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer⁷⁾ derselben Firma und als Bezugselement ein *Weston*-Normalelement. Da wir die Messungen bei 18° ausgeführt haben, nimmt die *Nernst*'sche Formel die Gestalt

$$E = 0,05772 \cdot \log(1/c) \text{ an.}$$

Zur Zeit dieser Messungen (Frühjahr 1930) betrug der mittlere Barometerdruck in Zürich 720 mm, und da die Wasserdampfension bei 18° 15 mm beträgt, haben wir als Korrektur für die Abweichung vom Normaldruck einzusetzen

$$E_{\text{Bar}} = \frac{0,00019837 \cdot T}{2} \cdot \log \frac{760}{705} = 0,0009 \text{ V.}$$

Ist nun E_{Cal} = Potential der gesättigten Calomelektrode, so haben wir

$$P_{\text{aH}} = \frac{E + E_{\text{Bar}} - E_{\text{Cal}}}{0,00019837 \cdot T}$$

oder für den betrachteten Fall, da $E_{\text{Cal}}^{18^\circ} = 0,2503 \text{ V}$ (*Michaelis*) ist,

$$P_{\text{aH}} = \frac{E + 0,0009 - 0,2503}{0,05772}$$

¹⁾ Wir möchten Hrn. P.D. Dr. *G. Schwarzenbach* für seine freundliche Hilfe auch an dieser Stelle herzlich danken.

²⁾ Nach *W. M. Clark*, *The Determination of Hydrogen Ions*, London 1927.

³⁾ loc. cit. S. 349.

⁴⁾ *I. M. Kollhoff*, *Der Gebrauch der Farbenindikatoren*, 2. Aufl., S. 116.

⁵⁾ Wird das Dihydrat im Laboratorium dargestellt, so müssen die Bemerkungen *Naegeli*'s (loc. cit. S. 351) berücksichtigt werden.

⁶⁾ Vgl. *C. Naegeli*, loc. cit. S. 351, Anm. 2.

⁷⁾ Innerer Widerstand ca. 100 Ohm; 1 mm Ausschlag auf der 1 m entfernten Skala = $1 \cdot 10^{-8}$ A oder $1;10^{-8}$ V. Einstelldauer 5—6 Sekunden.

Der Wasserstoff wurde aus reinstem, granuliertem Zink und reiner Salzsäure (1:1) hergestellt. Zur Reinigung wurde das Gas durch Permanganat, alkalisches Pyrogallol und über eine glühende Kupferspirale geleitet.

Für die Calomelektrode wurde das Quecksilber durch Destillation nach *Lipscomb* und *Hulett*¹⁾ gereinigt und ausserdem im Hochvakuum destilliert. Auch das Calomel wurde aus diesem Quecksilber dargestellt. Die benützten Säuren waren chemisch rein (*Merck* „puriss“). Die Salzsäure wurde noch einmal aus Glasgefässen destilliert und die mittlere Fraktion des Destillates verwendet.

Der Seitenarm der Calomelektrode wurde mit etwas aschefreiem Filtrierpapier verstopft, um das Diffundieren der Kaliumchlorid-Lösung in die Pufferlösung während der Messung zu vermeiden. Er wurde nach jeder Messung mit etwas gesättigter Kaliumchlorid-Lösung ausgespült und wiederum mit Filtrierpapier verstopft, welches vorher mit etwas gesättigter Kaliumchlorid-Lösung getränkt worden war. Die von uns gewählte *Hildebrand*-Wasserstoff-Elektrode ist leicht zu reinigen und braucht wenig Lösung; sie hat sich sehr gut bewährt. Auch die Empfindlichkeit des Apparates war gross; wir konnten den Ausschlag des Galvanometers bei einer Verschiebung von 0,01 Millivolt am Potentiometer gut bemerken.

Die ganze Apparatur²⁾ befand sich während der Messung in einem Thermostaten bei 18°.

Die Platinelektroden wurden nach der Vorschrift von *Popoff*³⁾ vorbereitet, die gereinigten Platinbleche also erst elektrolytisch vergoldet und dann unter Verwendung einer Bleiacetat-haltigen Hexachloroplatinisäure-Lösung höchstens 5 Minuten platinirt. Wenn sie, nach einigem Gebrauch, etwas träge wurden, so haben wir sie erneut gereinigt, vergoldet und platinirt.

Die Puffergemische wurden vor jeder Messung frisch bereitet und mit mehreren Elektroden gemessen.

Puffergemische aus 0,15-mol. Na₂HPO₄ und 0,1-mol. NaOH (Ringer).

*Kolthoff*⁴⁾ findet nach einer neueren Arbeit folgende Werte (18°):

25 cm ³ 0,1-mol. Na ₂ HPO ₄ + 5 cm ³ 0,1-mol. NaOH, mit Wasser auf 50 cm ³ verdünnt	p _{aH} = 11,10
25 cm ³ 0,1-mol. Na ₂ HPO ₄ + 10 cm ³ 0,1-mol. NaOH, mit Wasser auf 50 cm ³ verdünnt	p _{aH} = 11,48
25 cm ³ 0,1-mol. Na ₂ HPO ₄ + 15 cm ³ 0,1-mol. NaOH, mit Wasser auf 50 cm ³ verdünnt	p _{aH} = 11,71

Rechnet man die Mischungsverhältnisse auf 0,15-mol. Phosphat und 0,1-mol. NaOH um, so erhält man, wenn der Einfluss der Verdünnung vernachlässigt wird:

10 cm ³ 0,15-mol. Na ₂ HPO ₄ + 3 cm ³ 0,1-mol. NaOH	p _{aH} = 11,10 (10,97)
10 cm ³ 0,15-mol. Na ₂ HPO ₄ + 6 cm ³ 0,1-mol. NaOH	p _{aH} = 11,48 (11,45)
10 cm ³ 0,15-mol. Na ₂ HPO ₄ + 9 cm ³ 0,1-mol. NaOH	p _{aH} = 11,71 (11,66)

Diese Werte weichen von den in Klammern beigeetzten Zahlen *Ringer's* ab, welche entweder direkt dem Buche *Clark's* entnommen oder durch Interpolation gefunden worden sind.

Wir haben folgende Mischungen gemessen:

Titer der Lauge 0,004207.

¹⁾ *J. G. Lipscomb* und *G. A. Hulett*, *Am. Soc.* **38**, 21 (1916).

²⁾ Vgl. *Diss. A. Tyabji*, S. 54, Fig. 1.

³⁾ *Popoff, Kunz* und *Snow*, *J. of Phys. Chem.* **32**, 1056 (1923).

⁴⁾ *I. M. Kolthoff*, *R.* **46**, 350 (1927).

Diesen Wert haben wir tatsächlich in einer ganzen Reihe von Messungen erhalten.

Da eine Lösung von Borax eine zur Hälfte neutralisierte Lösung von Metaborsäure darstellt, so haben wir in der 0,05-mol. Lösung ein Äquivalent der Säure neben einem Äquivalent des Salzes; daraus ergibt sich die reduzierte Konstante der Borsäure:

$$pK = 9,24$$

$$K^{18^{\circ}} = 5,76 \times 10^{-10}$$

Will man den exakten Wert der Konstanten bestimmen, so muss man die Aktivitäten in die einfache Dissoziationsgleichung der Borsäure einsetzen und auch der Hydrolyse Rechnung tragen.

Nach *Hückel*¹⁾ gilt für den Aktivitätskoeffizienten (bei 18°)

$$\log f_i = -z^2 \cdot 0,351 \cdot \sqrt{\Gamma}, \text{ worin } \Gamma = \Sigma \gamma \cdot z^2$$

γ = molare Konzentration jeder Ionensorte und
 z = ihre Wertigkeit.

Für 0,1-n. Lösungen haben wir daher

$$\log f_i = -0,351 \cdot \sqrt{0,2} \text{ oder}$$

$$f_i = 0,697.$$

Also lautet die erweiterte Gleichung:

$$K_{\text{Borsäure}}^{18^{\circ}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot f_i [\text{BO}_2^-] \cdot f_i - [\text{OH}^-] \cdot f_i}{[\text{HBO}_2] + [\text{OH}^-]}$$

Für unseren Fall gilt:

$$[\text{H}^+] \cdot f_i = 10^{-9,24} \text{ (da } p_{\text{aH}} = 9,24)$$

$$[\text{BO}_2^-] \cdot f_i = 0,1 \times 0,697 = 0,0697$$

$$[\text{OH}^-] \cdot f_i = 10^{-4,80} \left(\text{nämlich } \frac{10^{-14,13}}{10^{-9,24}} \right)$$

$$[\text{HBO}_2] = 0,1$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\text{Hydroxylionenaktivität}}{f_i} = \frac{10^{-4,80}}{0,697} = 10^{-4,73}$$

Die Korrektur für die Hydrolyse ist also so klein, dass man sie vernachlässigen kann.

Aus diesen Daten berechnet sich die wirkliche Konstante der Borsäure

$$K_{\text{Borsäure}}^{18^{\circ}} = 3,98 \times 10^{-10} \text{ } ^2)$$

2. Titer der Lauge = 0,004207.

10 cm³ Borax + 6,33 cm³ Lauge (= 6,66 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,8233 \text{ V}$
2. $E = 0,8233 \text{ V}$
3. $E = 0,8233 \text{ V}$

$$p_{\text{aH}} = 9,94$$

Walbum gibt in den erwähnten Tabellen für diesen Punkt den Wert 9,97 an. Wenn wir für diese Mischung das p_{aH} nach der Gleichung³⁾

$$[\text{H}^+] f_i = \frac{3,98 \cdot 10^{-10} [\text{HBO}_2]}{[\text{BO}_2^-] f_i}$$

¹⁾ *E. Hückel*, Koll. Z. **36**, Erg.-Bd., 212 (1925).

²⁾ Vgl. auch *I. M. Kolthoff*, R. **45**, 501 (1926).

³⁾ Wir können die Korrektur für die Hydrolyse des Salzes, ohne einen Fehler zu begehen, auch hier vernachlässigen.

berechnen, indem wir einsetzen für

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] f_i &= x \\
 [\text{BO}_2'] &= \left(\frac{10}{16,66} + \frac{6,66}{16,66} \right) \cdot 0,1 = 0,1 \\
 f_i &= \text{wiederum } 0,697 \\
 [\text{HBO}_2] &= \frac{10 - 6,66}{16,66} \cdot 0,1 = 0,02005, \text{ so erhalten wir:}
 \end{aligned}$$

$$p_{\text{aH}} = -\log x = -(\log 3,98 \cdot 10^{-10} + \log 0,02005 - \log 0,697 - \log 0,1) = 9,94^1)$$

3. 10 cm³ Borax + 7,84 cm³ Lauge (= 8,24 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,8388 \text{ V}$
2. $E = 0,8385 \text{ V}$ Mittelwert = 0,8387 V
3. $E = 0,8388 \text{ V}$

$$p_{\text{aH}} = 10,21$$

4. 10 cm³ Borax + 8,80 cm³ Lauge (= 9,25 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,8553 \text{ V}$
2. $E = 0,8554 \text{ V}$ Mittelwert = 0,8554 V
3. $E = 0,8554 \text{ V}$

$$p_{\text{aH}} = 10,49$$

5. 10 cm³ Borax + 9,47 cm³ Lauge (= 9,96 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,8755 \text{ V}$
2. $E = 0,8767 \text{ V}$
3. $E = 0,8755 \text{ V}$ Mittelwert = 0,8759 V
4. $E = 0,8763 \text{ V}$
5. $E = 0,8755 \text{ V}$

$$p_{\text{aH}} = 10,85$$

6. 10 cm³ Borax + 10,02 cm³ Lauge (= 10,54 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,9047 \text{ V}$
2. $E = 0,9048 \text{ V}$
3. $E = 0,9043 \text{ V}$ Mittelwert = 0,9044 V
4. $E = 0,9038 \text{ V}$
5. $E = 0,9053 \text{ V}$
6. $E = 0,9036 \text{ V}$

$$p_{\text{aH}} = 11,34$$

7. 10 cm³ Borax + 10,65 cm³ Lauge (= 11,20 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,9258 \text{ V}$
2. $E = 0,9258 \text{ V}$ Mittelwert = 0,9259 V
3. $E = 0,9262 \text{ V}$

$$p_{\text{aH}} = 11,72$$

8. 10 cm³ Borax + 11,37 cm³ Lauge (= 11,96 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,9407 \text{ V}$
2. $E = 0,9407 \text{ V}$ Mittelwert = 0,9407 V
3. $E = 0,9408 \text{ V}$

$$p_{\text{aH}} = 11,98$$

¹⁾ Andererseits würde *Walbum's* Wert 9,97 für $\text{K}_{\text{Borsäure}}^{189} = 3,72 \times 10^{-10}$ ergeben.

9. 10 cm³ Borax + 12,06 cm³ Lauge (= 12,68 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,9493$ V
 2. $E = 0,9493$ V
 3. $E = 0,9491$ V
 Mittelwert = 0,9492 V

$p_{aH} = 12,12$

10. 10 cm³ Borax + 13,29 cm³ Lauge (= 13,97 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,9582$ V
 2. $E = 0,9578$ V
 3. $E = 0,9579$ V
 Mittelwert = 0,9580 V

$p_{aH} = 12,28$

11. 10 cm³ Borax + 14,29 cm³ Lauge (= 15,03 cm³ 0,1-mol. NaOH)

1. $E = 0,9643$ V
 2. $E = 0,9643$ V
 3. $E = 0,9649$ V
 4. $E = 0,9640$ V
 Mittelwert = 0,9644 V

$p_{aH} = 12,39$

Die Resultate sind in Fig. 2 aufgetragen.

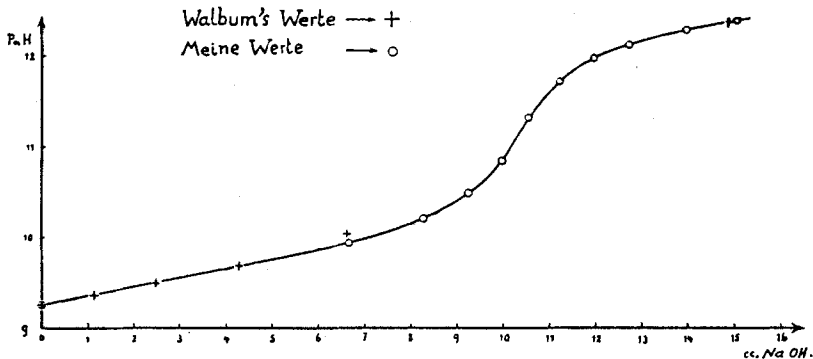


Fig. 2.

Die stärkst alkalische der von *Walbum* gemessenen Mischungen (10 cm³ 0,05-mol. Borax + 15 cm³ 0,1-mol. NaOH) mit $p_{aH} = 12,38$ liegt auf unserer Kurve; dagegen liegen seine Punkte $p_{aH} = 9,97$ und 11,08 etwas darüber.

Interessant ist, dass die Wendetangente nicht im Äquivalenzpunkt (10,00 cm³ Borax + 10,00 cm³ Lauge), sondern etwas nach der alkalischen Seite verschoben liegt (10,00 cm³ Borax + 10,30 cm³ Lauge).

Auch *Liempt*¹⁾ fand, dass die reine Borsäure mehr als die theoretische Menge Lauge verbraucht, bis der Umschlagspunkt erreicht wird. *F. L. Hahn*²⁾ bestätigte zuerst jene

¹⁾ *v. Liempt*, R. 39, 358 (1920).

²⁾ *F. L. Hahn* und *R. Klockmann*, Z. physikal. Ch. 146, 383 (1930).

Resultate, doch widerruft er sie an anderer Stelle¹⁾. Nach unseren Versuchen scheint es nun doch, dass diese Verschiebung des Wendepunktes nicht durch einen Carbonatgehalt der Lauge oder der Borax-Lösung verursacht worden ist; denn die Lösungen haben wir kohlenstofffrei dargestellt und sorgfältig gegen das Kohlendioxyd der Luft abgeschlossen. Nur während des Mischens der Komponenten eines Puffers (also 2—3 Minuten) waren die Lösungen dem Einfluss der Atmosphäre ausgesetzt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Trübungsindikatoren II ²⁾

von C. Naegeli und A. Tyabji ³⁾.

(28. IV. 32.)

Die vorliegende Arbeit bringt weiteres Material zu den schon vor einigen Jahren veröffentlichten ausführlichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen, in welchen ein neues Indikatorprinzip für die Acidimetrie und Alkalimetrie entwickelt worden ist. Dieses den Farbenindikatoren in den Gebieten extrem liegender Säurestufen wahrscheinlich überlegene Prinzip der Trübungsindikatoren beruht auf der Fähigkeit gewisser kolloider Systeme, bei einer bestimmten Säurestufe den Dispersitätsgrad so stark zu verringern, dass dieser Vorgang als Trübung oder als Flockung in Erscheinung tritt. Der „Umschlag“ der Trübungsindikatoren wäre damit jenem der sogenannten kolloiden Farbenindikatoren in Parallele zu setzen, nur ist das neue Prinzip insofern viel umfassender als das jener Farbenindikatoren, als es jegliche Art der Verringerung des Dispersitätsgrades berücksichtigt, ob diese nun von einem Farbenumschlag begleitet sei oder nicht.

Als Trübungsindikatoren besonders geeignet erwiesen sich bisher schwerlösliche, höher molekulare, schwache Säuren oder Basen, deren in Wasser gelöste Salze *Freundlich*⁴⁾ und *Zsigmondy*⁵⁾ zu den Halbkolloiden oder Semikolloiden zählen, *Mc Bain*⁶⁾ aber als kolloide Elektrolyte definiert. Aus dem von *Michaelis*⁷⁾ und besonders von *Gyemant*⁸⁾ entwickelten Massenwirkungsgesetz für kolloide Elektrolyte ergibt sich tatsächlich, dass das Umschlagsintervall

¹⁾ F. L. Hahn und R. Klockmann, *ibid.* 151, 86 (1930).

²⁾ Vgl. C. Naegeli, Ein neues Indikatorprinzip in der Acidimetrie und Alkalimetrie; Trübungsindikatoren; Koll. Beihefte 21, 306 (1925).

³⁾ Vgl. Diss. A. Tyabji, Zürich 1931, deren allgemeiner Teil ausführliche theoretische Überlegungen, besonders auch über den Flockungsmechanismus, enthält.

⁴⁾ H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 2. Aufl., S. 392, 436 (1920).

⁵⁾ R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 2. Aufl., S. 30 (1918).

⁶⁾ J. W. Mc Bain und C. S. Salmon, *Am. Soc.* 42, 426 (1920).

⁷⁾ L. Michaelis, *Bioch. Z.* 106, 83 (1920).

⁸⁾ A. Gyemant, *Koll. Z.* 33, 9 (1923).

Resultate, doch widerruft er sie an anderer Stelle¹⁾. Nach unseren Versuchen scheint es nun doch, dass diese Verschiebung des Wendepunktes nicht durch einen Carbonatgehalt der Lauge oder der Borax-Lösung verursacht worden ist; denn die Lösungen haben wir kohlenstofffrei dargestellt und sorgfältig gegen das Kohlendioxyd der Luft abgeschlossen. Nur während des Mischens der Komponenten eines Puffers (also 2—3 Minuten) waren die Lösungen dem Einfluss der Atmosphäre ausgesetzt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Trübungsindikatoren II ²⁾

von C. Naegeli und A. Tyabji ³⁾.

(28. IV. 32.)

Die vorliegende Arbeit bringt weiteres Material zu den schon vor einigen Jahren veröffentlichten ausführlichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen, in welchen ein neues Indikatorprinzip für die Acidimetrie und Alkalimetrie entwickelt worden ist. Dieses den Farbenindikatoren in den Gebieten extrem liegender Säurestufen wahrscheinlich überlegene Prinzip der Trübungsindikatoren beruht auf der Fähigkeit gewisser kolloider Systeme, bei einer bestimmten Säurestufe den Dispersitätsgrad so stark zu verringern, dass dieser Vorgang als Trübung oder als Flockung in Erscheinung tritt. Der „Umschlag“ der Trübungsindikatoren wäre damit jenem der sogenannten kolloiden Farbenindikatoren in Parallele zu setzen, nur ist das neue Prinzip insofern viel umfassender als das jener Farbenindikatoren, als es jegliche Art der Verringerung des Dispersitätsgrades berücksichtigt, ob diese nun von einem Farbenumschlag begleitet sei oder nicht.

Als Trübungsindikatoren besonders geeignet erwiesen sich bisher schwerlösliche, höher molekulare, schwache Säuren oder Basen, deren in Wasser gelöste Salze *Freundlich*⁴⁾ und *Zsigmondy*⁵⁾ zu den Halbkolloiden oder Semikolloiden zählen, *Mc Bain*⁶⁾ aber als kolloide Elektrolyte definiert. Aus dem von *Michaelis*⁷⁾ und besonders von *Gyemant*⁸⁾ entwickelten Massenwirkungsgesetz für kolloide Elektrolyte ergibt sich tatsächlich, dass das Umschlagsintervall

¹⁾ F. L. Hahn und R. Klockmann, *ibid.* 151, 86 (1930).

²⁾ Vgl. C. Naegeli, Ein neues Indikatorprinzip in der Acidimetrie und Alkalimetrie; Trübungsindikatoren; Koll. Beihefte 21, 306 (1925).

³⁾ Vgl. Diss. A. Tyabji, Zürich 1931, deren allgemeiner Teil ausführliche theoretische Überlegungen, besonders auch über den Flockungsmechanismus, enthält.

⁴⁾ H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 2. Aufl., S. 392, 436 (1920).

⁵⁾ R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 2. Aufl., S. 30 (1918).

⁶⁾ J. W. Mc Bain und C. S. Salmon, *Am. Soc.* 42, 426 (1920).

⁷⁾ L. Michaelis, *Bioch. Z.* 106, 83 (1920).

⁸⁾ A. Gyemant, *Koll. Z.* 33, 9 (1923).

kolloider Elektrolyte bedeutend kleiner sein muss als dasjenige „echt“ gelöster Säuren und Basen, die Charakteristik der Trübungsindikatoren mit andern Worten viel steiler abfällt als jene der Farbenindikatoren, und dass man beim Zusatz von Säuren zu der alkalischen Lösung einer solchen kolloiden Säure einen Punkt erreichen muss, bei welchem scharf, bei einer ganz bestimmten Säurestufe, der Teilchendurchmesser selbständig anwächst bis ins mikro- oder makroheterogene Gebiet.

Dieser Punkt wurde als Umschlagspunkt (Flockungs- oder Trübungspunkt) definiert, die natürlich auch bei den Trübungsindikatoren vorhandene kleine Umschlags-Zone als Umschlagsintervall, die für das Auftreten der Trübung bzw Flockung benötigte Zeit als Umschlagszeit.

Die früheren Versuche wurden hauptsächlich an zwei Körpern durchgeführt, dem Isonitroso-acetyl-p-toluol-azo-p-toluidin und dem Isonitroso-acetyl-p-amino-azobenzol. Ihre Umschlagspunkte wurden mit Borax-Natronlauge, Phosphat-Natronlauge und Glycocoll-Natronlauge-Puffergemischen bestimmt, ohne dass es aber möglich gewesen wäre, die durch Interpolation aus den damals bei den Borax- und den Phosphatgemischen nur durch wenige Punkte charakterisierten Kurven gewonnenen Säurestufen potentiometrisch nachzuprüfen. Die mit den verschiedenen Pufferlösungen bestimmten Umschlagspunkte fielen nicht vollständig zusammen, was hauptsächlich auf Anionenwirkung zurückgeführt wurde. Die Umschlagsintervalle waren sehr klein und genau reproduzierbar, bestätigten also die theoretischen Überlegungen.

Der Einfluss der Temperatur, der Indikator-Konzentration, der Reihenfolge der Zusätze, der Konzentration der Pufferlösungen und der Alkaliionen im besonderen, der Nicht-Elektrolyte und gewisser Schutz-Kolloide (Gelatine, Stärke, Eieralbumin) auf den Umschlagspunkt und auf die Art der Flockung wurde untersucht mit dem erwarteten Ergebnis, dass für die Praxis möglichste Konstanz der Indikator-Konzentration zu fordern ist und dass grössere Konzentrationen von Neutralsalzen zu vermeiden sind. Mehrwertige Kationen fallen natürlich sehr stark, fallen aber für die Praxis wegen der stets alkalischen Reaktion der Lösungen ausser Betracht. Interessant war einmal die Beobachtung, dass die ausgeflockten Indikatoren sich unter dem Mikroskop fast durchweg sofort als krystallisiert erwiesen, und dass die Flockungen (ausgenommen die durch H-Ionen und durch Ammonium-Ionen erzeugten) sich beim Verdünnen der Lösungen wieder auflösten, sich also als reversibel zeigten. Die Resultate der ultramikroskopischen Prüfung, die Versuche über Ultrafiltration, Diffusion und Dialyse zeigten, dass im übrigen die Indikator-Lösungen in der Nähe des Umschlagspunktes charakteristisch semi-kolloide Systeme sind; sie enthalten sowohl kolloiddisperse als auch, im Gleichgewicht mit ihnen, molekuldisperse Anteile.

Die Titration einiger schwacher Säuren (Borsäure, arsenige Säure, Phenol, Glycocoll, Alanin usw.) zeigte zwar erfolgversprechende Resultate, erwies aber anderseits die Notwendigkeit, die Reihe der Trübungsindikatoren möglichst zu verlängern und unter der grossen Zahl von leicht zugänglichen Kolloidsäuren jene herauszusuchen, welche sich durch einen besonders scharfen Umschlagspunkt auszeichnen.

Bevor wir nun die neuen Experimente beschreiben, sei es uns gestattet, einen kurzen Überblick über die unser Problem berührende, nach unserer ersten Veröffentlichung erschienene Literatur zu geben und unseren Standpunkt noch etwas genauer festzulegen.

Wir stellen in unseren Arbeiten dem Begriff der kolloiden Elektrolyte oder der Kolloidelektrolyte jenen der kolloiden

Nichtelektrolyte oder der nicht ionogenen Kolloide gegenüber und verstehen unter kolloiden Elektrolyten solche Sole, deren kolloiddisperse Teilchen vollständig aus ionogenen Molekeln und ihren Ionen aufgebaut sind. Wir verwenden den Begriff also etwa im Sinne *McBain's*¹⁾ oder *Freundlich's*²⁾, nur dass *McBain* ihn fast ausschliesslich auf kolloide Salze, besonders auf Seifenlösungen³⁾, anwendet, sein Augenmerk hauptsächlich auf die Gleichgewichte zwischen kolloiden und molekulardispersen Anteilen in konzentrierten⁴⁾ Salz-Lösungen richtet und ihre Verschiebung mit der Konzentration untersucht, während wir uns mit jenen Vorgängen beschäftigen, welche sich beim Ansäuern der verdünnten⁴⁾ Lösungen solcher kolloider Salze abspielen, den Übergang molekulardisperser in kolloiddisperse Bestandteile nicht durch Änderung der Konzentration oder durch Aussalzen⁵⁾, sondern durch Überführung in undissoziierte, schwer lösliche Säure-Molekeln herbeiführen.

Als Beispiele solcher Kolloidelektrolyte erwähnen wir die Sole von Farbstoffsäuren und Farbstoffbasen oder ihren Salzen, von höher molekularen Fettsäuren oder Seifen, höhermolekularen Aminen, Alkaloiden, Phenolen und Aminophenolen (wie etwa *Salvarsan*⁶⁾) oder ihren Salzen, von Harzsäuren, höher molekularen aliphatischen Sulfonsäuren (z. B. *Hexadecansulfonsäure*⁷⁾) und anderen schwer löslichen organischen Verbindungen mit sauren oder basischen Gruppen. Die Molekel aller dieser Verbindungen dissoziieren als solche oder sind befähigt, mit Alkalien bzw. Säuren (event. schon mit Wasser) Salze

¹⁾ *J. W. McBain* und *M. Taylor*, *Z. physikal. Ch.* **76**, 179 (1911); *J. W. McBain* und *C. S. Salmon*, *Am. Soc.* **42**, 426 (1920).

²⁾ *H. Freundlich* und *L. Farmer Loeb*, *Bioch. Z.* **180**, 141 (1927).

³⁾ *McBain* (loc. cit. S. 456, 458) verweist aber auch auf das Vorkommen einer grossen Zahl anderer Kolloidsalze, wie Kongo und anderer Farbenindikatoren, besonders auch auf Natriumwolframat, Natriumsilikat, Natriumzinkat.

⁴⁾ Die Kolloidsalze enthalten eben erst in konzentrierteren Lösungen kolloiddisperse Anteile, die sehr schwer löslichen freien Säuren oder die sauren Salze dagegen schon in stark verdünnten Lösungen. Als Ausgangs-Systeme haben wir nun bei den von uns gewählten Konzentrationen (ca. 0,001-mol.) offenbar nahezu molekulardisperser Lösungen der Indikatrorsalze (*J. W. McBain* und *C. S. Salmon*, loc. cit. S. 427, 435; *C. Naegeli*, loc. cit. S. 402). Wir brauchen uns daher wohl nicht mit der Frage zu beschäftigen, ob wir im Sinne *R. Zsigmondy's* (*Z. physikal. Ch.* **111**, 211 (1924)) in ihnen Bildung von polyvalenten, stark dissoziierten Mizellen anzunehmen haben, und ob die von *McBain* in konzentrierteren Seifenlösungen (von ca. 0,4-mol. aufwärts) vermuteten „Neutralkolloide“ ($(NaX)_n$) unabhängig von den „ionischen Mizellen“ vorhanden sind (vgl. z. B. *M. E. Laing*, *Journ. phys. Chem.* **28**, 673 (1924)), oder in der Art, dass die Fettsäure-Anionen sich an der Oberfläche des „Neutralkolloids“ anlagern (vgl. *J. W. McBain* und *C. S. Salmon*, loc. cit., und zwar S. 447/448, 449 (1920)), oder ob schliesslich neben solchen Kolloidionen noch „ionische Mizellen“ sich befinden (vgl. *Pauli-Valkó*, *Elektrochemie der Kolloide*, S. 586). Wir halten diese Fragen für unsere besondere Aufgabe auch darum als sekundär, da uns die rasche Einstellbarkeit der Gleichgewichte und ihre völlige Reproduzierbarkeit unter einfach innezuhaltenden Bedingungen zunächst als wichtiger erscheinen.

⁵⁾ Ausgenommen einige wenige Versuche bei *C. Naegeli*, loc. cit. S. 397 ff.

⁶⁾ Vgl. *Stuart Hunter* und *Patrick*, *J. Lab. Clin. Med.* **10**, Nr. 5/6 (1925).

⁷⁾ *A. Reyhler*, *Koll. Z.* **12**, 277 (1913); **13**, 252 (1913); *M. H. Norris* und Mitarbeiter, *Soc.* **121**, 2161 (1923).

zu bilden, derart zu dissoziieren und die Aufladung der Teilchen zu besorgen. Der Bauplan dieser Teilchen ist durch ein Molekelgitter, oder, bei Salzen, durch ein Ionengitter charakterisiert.

Als kolloide Nichtelektrolyte oder nichtionogene Kolloide dagegen bezeichnen wir jene kolloiddispersen Systeme, deren Teilchen nicht vollständig aus zur Ionenbildung fähigen Molekeln aufgebaut sind, sondern solche nur oberflächlich adsorbiert, in das Gitter des Teilchens eingebaut oder chemisch gebunden tragen, während ihr Kern aus nicht ionogenen Bausteinen besteht, Bausteinen, welche nicht imstande sind, als solche zu dissoziieren oder mit den Ionen des Wassers, mit Alkalien bzw. Säuren unmittelbar Salze zu bilden. Zu diesen gehören also die Sole von Elementen, Oxyden, Sulfiden, Halogeniden usw. Sie benötigen für ihre Stabilität fremdatomiger aufladender Ionen oder doch besonderer Behandlung, besonderer Zusätze, welche die neutralen Oberflächen-Molekel in meist komplexe, ionogene Molekel überzuführen vermögen. Der Bauplan ihrer Primärteilchen kann verschiedenartig sein; wir finden in ihren Kernen das Atomgitter, das Molekelgitter und auch das Ionengitter.

Dass z. B. das Eisenoxyd-Sol zu den nicht ionogenen Kolloiden gehört, ergibt sich u. a. daraus, dass es nur bis zu einem Maximum der Salzsäure-Konzentration gegen flockende Ionen stabilisiert wird; dann haben alle ionisierbaren, Hydroxyden oder basischen Salzen entsprechenden Oberflächen-Molekel Wasserstoff-Ionen bis zur Sättigung aufgenommen, sodass dann ein weiterer Zusatz der letztern eher die Aktivitäten der Ionen wieder herabsetzt, die Stabilität der Kolloidionen vermindert. Die weitere Hydratisierung aber der Bausteine eines vollkommenen Oxyd-Gitters (natürlicher oder geglühter Oxyde des Eisens, Aluminiums, Zinns, Siliciums usw.) und damit ihre Überführung in ionogene Molekel ist bekanntlich nur sehr schwer zu erreichen.

Schwer lösliche Sulfide, Halogenide usw. zählen wir trotz ihres Ionengitters zu den nicht ionogenen Kolloiden, in dem Sinne, dass sie eben nicht fähig sind, sich in Wasser in Ionen aufzuspalten, freie Ionen zu liefern. Um sie aufzuladen, zu peptisieren, ist es nötig, die Oberflächen-Molekel in komplexe, leichter dissoziierende Verbindungen überzuführen, wie das *Lottermoser*¹⁾ für das Beispiel des Silberjodids geschildert hat.

*Wo. Pauli*²⁾ dehnt die Vorstellung des Kolloidelektrolyten auf die Gesamtheit der kolloiden Lösungen aus, behandelt alle jene Kolloide als Kolloidelektrolyte, welche nachweisbar eine elektrische Ladung tragen, weil dann die einzelnen Teilchen vielwertigen kolloiden Ionen gleichgestellt werden können. Seine Auffassung bringt einfach in einem allgemeinen Sinne zum Ausdruck, dass die grosse Mehrzahl der Kolloide nach ähnlichen elektrochemischen Methoden untersucht werden kann wie die wahren Elektrolyte, da, wenn nicht überhaupt alle, so doch der überwiegend grosse Teil der Kolloide eine Aufladung tragen, eine Stabilität nur auf Grund der (nicht durch Aufladung

¹⁾ *A. Lottermoser*, Z. angew. Ch. **39**, 347, und zwar S. 349 (1926).

²⁾ Vgl. *Wo. Pauli* und *E. Valkó*, Elektrochemie der Kolloide, Wien 1929.

bedingten) Solvatation den Ausnahmefall darstellen dürfte¹⁾. *Pauli's* Bezeichnung würde also sowohl die eigentlichen kolloiden Elektrolyte (welche er als „seifenartige, hochmolekulare Elektrolyte“ bezeichnet) wie die nicht ionogenen Kolloide umfassen; er sieht den Unterschied zwischen wahren Kolloidelektrolyten und den kolloiden Nichtelektrolyten offenbar nur in der Löslichkeit der Neutralteile begründet²⁾.

Andererseits deckt sich der Inhalt unserer Bezeichnungen ungefähr mit jenem der von *Rabinowitsch*³⁾ gewählten Namen, insofern nämlich, als seine rein acidoiden Sole den Kolloidsäuren, die nicht rein acidoiden Sole dagegen den negativ aufgeladenen kolloiden Nichtelektrolyten entsprechen. Die Kolloidbasen wären dann offenbar als „rein basoide“ Sole zu bezeichnen, die positiv geladenen Nichtelektrolyte als „nicht rein basoide“ Sole.

Die physikalisch-chemische Charakteristik, welche *Rabinowitsch* für einige „rein acidoide“ und „nicht rein acidoide“ Sole gibt (Kurven-Verlauf bei den konduktometrischen und bei den potentiometrischen Titrationsen; p_H -Verdünnungskurve), dürfte wohl auch als Grundlage für die Entscheidung der Zugehörigkeit eines Sols zu den kolloiden Elektrolyten oder den nicht ionogenen Kolloiden dienen; denn sie misst die Fähigkeit des Gesamtsols, bei genügend grosser Verdünnung oder doch im Laugen- (bzw. Säure-) Überschuss vollständig peptisiert zu werden.

Das Wolframtrioxyd-Sol, das Molybdäntrioxyd-Sol und das Vanadinpentoxyd-Sol gehören nach der Nomenklatur *Rabinowitsch's* zu den rein acidoiden Solen; wir möchten sie mit anderen Säure- oder Basen-Anhydriden, wie den Oxyd-Solen des Siliciums, Zinns, Tantals, Antimons, Tellurs, des Zinks, Magnesiums usw. als Übergangsglieder zwischen kolloiden Elektrolyten und Nichtelektrolyten bezeichnen. Denn nach ihrem inneren Bau⁴⁾ gehören sie zwar zu den nicht ionogenen Kolloiden, ihre Oberflächenmolekel sind aber befähigt, sich, wenn auch manchmal recht langsam, zu hydratisieren und dadurch

¹⁾ Vgl. *S. Liepatoff* (Z. anorg. Ch. **194**, 377 (1930)), nach welchem eine wirkliche Stabilität der Kolloide nur bei elektrischer Aufladung möglich, dagegen *M. H. Fischer* und *M. O. Hooker* (Koll. Z. **51**, 39 (1930)), nach welchen man bei verschiedenen Kolloiden die Abwesenheit einer elektrischen Ladung mit Bestimmtheit feststellen kann (Gummi, Guttapercha, Nitrocellulose, Lipide). Nach *A. March* (Koll. Z. **45**, 106 (1928)) wiederum sind die Wirkungen sowohl der Wärmebewegung wie der Aufladung viel zu klein, um aus ihnen die Stabilität des Kolloidzustandes begreifen zu können. *March* nimmt daher auch bei hydrophoben Kolloiden als dritten Stabilitätsfaktor einen „Emulgator“, eine Art Adsorptions-Häutchen, an, welches erst durchbrochen werden muss, damit eine Vereinigung der Teilchen zustande kommen kann. Es erniedrigt die zur Vereinigung drängende Grenzflächen-Spannung. Vgl. zu diesen Fragen auch *H. R. Krutz* und Mitarbeiter, Koll. Beihefte **28**, 1, 407 (1929); **29**, 396, 413, 432 (1929); Colloid Symposium Monograph **5**, 7 (1927); Chem. Weekblad **27**, durch C. **1930**, I, 1604, 3165; Koll. Z. **51**, 61 (1930); *W. Ostwald*, Koll. Z. **40**, 201 (1926); *W. A. Dorfmann*, Koll. Z. **52**, 66 (1930); *Pauli-Valkó*, Elektrochemie der Kolloide, S. 228, 229ff.

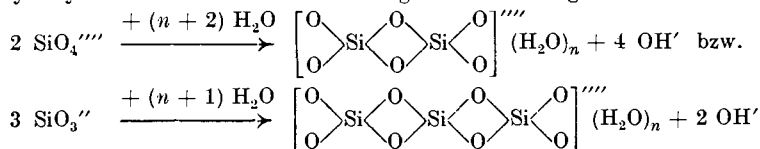
²⁾ *Pauli-Valkó*, loc. cit. S. 591.

³⁾ *A. J. Rabinowitsch* und *V. A. Kargin*, Z. physikal. Ch. **152**, 24 (1931).

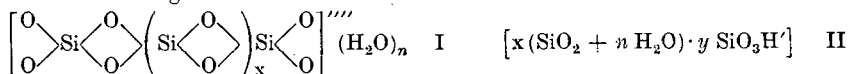
⁴⁾ Wir nehmen z. B., im Gegensatz zu *Pauli*, aber wohl in Übereinstimmung mit den Anschauungen der Kristallographie (*Niggli*) an, dass der Kern der Primärteilchen der Kieselsäure-Sole dasselbe Gitter besitze wie der Quarz, und dass diese Primärteilchen

in ionogene, zur Dissoziation oder zur Salzbildung befähigte Verbindungen überzugehen¹). Die Sole solcher Oxyde verhalten sich dann tatsächlich bei den verschiedenartigsten Untersuchungen (wie Einfluss der Verdünnung²), Verhalten bei der konduktometrischen und bei der elektrometrischen Titration³) usw.) wie kolloide Elektrolyte⁴), sofern wenigstens die für die Gleichgewichtseinstellung (Hydratation oder Dehydratation usw.) erforderlichen Zeiten abgewartet werden. Das gilt besonders auch dann, wenn diese Gleichgewichte von der molekulardispersen Seite her angestrebt werden. Wichtig sind in dieser Beziehung namentlich die Arbeiten *Dumanski's*⁵) und *Jander's*⁶) über die Vorgänge,

durch Hydrolyse oder Säure-Zusatz nach folgender Gleichung sich bilden:



Die durch die Gleichungen dargestellten Vorgänge bedeuten dabei nichts anderes als den Beginn der Krystallisation; der Baustein der Kolloidteilchen wäre durch die Formel I wiederzugeben:



und nicht durch die von *Pauli* (Koll. Z. **36**, Erg.-Bd. 334 (1925)) vorgeschlagene Formel II. Die Primärteilchen würden also vielkernigen komplexen Ionen entsprechen, der Kern enthielte ein Koordinationsgitter, das Hydratwasser wäre ausschliesslich oberflächlich gebunden und würde dadurch bewirken, dass die Teilchen ultramikroskopisch unsichtbar und weniger elektrokratisch sind (vgl. auch *Mc Bain* und *Salmon*, loc. cit. S. 434/435, 448). Ihr Bau würde uns ferner erklären, warum die Abspaltung von molekulardispersen Ionen, die Auflockerung des Gitters, so langsam vor sich geht (es müssen Normalvalenzen gelöst werden, nicht nur die Gitterkräfte eines Molekelgitters) und warum bei der konduktometrischen Titration nicht mehr Wasserstoffionen gefunden werden als bei der Leitfähigkeitsmessung (vgl. *Wo. Pauli* und *E. Valkó*, Koll. Z. **36**, Erg.-Bd., 334 (1925); **38**, 289 (1926)). Beim Eisenoxyd-(Aluminiumoxyd-, Thoroxyd-)sol sind die nicht dissoziierten, durch Leitfähigkeitsmessung nicht nachweisbaren Chloratome ins Teilchengitter eingebaut, werden erst bei Zusatz anderer Anionen (Sulfat, Nitrat) durch Einlagerung derselben verdrängt und dadurch nachweisbar (vgl. *Wo. Pauli* und *E. Valkó*, Z. physikal. Ch. **121**, 161 (1926); Elektrochemie der Kolloide, S. 293/295; *A. W. Thomas* und *A. P. Tai*, Am. Soc. **54**, 841 (1932)).

¹) *A. J. Rabinowitsch* und *E. Laskin*, Z. physikal. Ch. **134**, 387 (1928); ferner C. **1919**, I, 618.

²) Vgl. z. B. *A. Rabinowitsch* (Oxydsole des Siliciums, des Wolframs und des Vanadins; Z. physikal. Ch. **134**, 387 (1928); **152**, 24 (1931)), *L. S. Bhatia* und Mitarbeiter (Molybdäntrioxyd-Sol; Z. anorg. Ch. **184**, 135 (1929)), *G. Rossi* und *A. Murescotti*, Arsen-sulfid-Sol; G. **59**, 319 (1929); Koll. Z. **52**, 119 (1930)) und *Pauli-Valkó*, Elektrochemie der Kolloide, S. 306ff.

³) Siehe besonders die oben erwähnten Arbeiten *Rabinowitsch's*.

⁴) Vgl. etwa *R. Firth* (Einfluss der Verdünnung auf den Dispersitätsgrad von Farbstofflösungen; Koll. Z. **41**, 304 (1927)), *S. Ghosh* und *N. R. Dhar* (dasselbe bei Benzopurpurin; Koll. Z. **43**, 389 (1927)), *L. S. Bhatia*, *S. Ghosh* und *N. R. Dhar* (dasselbe bei Congo, Natriumoleat und Hämoglobin; Z. anorg. Ch. **184**, 135 (1929)) und die Arbeiten *Mc Bain's* über Seifenlösungen.

⁵) *A. Dumanski* und Mitarbeiter, Koll. Z. **38**, 208 (1926); **33**, 147 (1923).

⁶) *G. Jander* und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **177**, 345 (1929); **180**, 129 (1929); **187**, 60 (1930); **194**, 383 (1930); Z. angew. Ch. **41**, 201 (1928); **43**, 554 (1930); Z. physikal. Ch. **144**, 197 (1929).

welche sich bei langsamem Zusatz von Säure¹⁾ zu den Lösungen von Natriumwolframat²⁾³⁾, Natriumvanadat³⁾, Natriummolybdat^{2) 3)}, Natriumsilicat²⁾ abspielen. Der Mechanismus dieser Koagulationsvorgänge ist aber insofern von jenem der kolloiden Elektrolyte doch verschieden, als bei den letztern Molekel- oder Ionen-Gitter, bei jenen anorganischen Säuren aber die Gitter vielkerniger komplexer Ionen (Koordinationsgitter) sich bilden, welche für die Primärteilchen von kolloiden Nichtelektrolyten charakteristisch sind. Die von *Dumanski* und von *Jander* nachgewiesenen ersten Stufen des Teilchen-Wachstums, die komplexen Säuren, die Heteropolysäuren, bedeuten hierbei wiederum nichts anderes als den Anfang der Krystallisation zu den Oxyden des Wolframs, Vanadins, Molybdäns, Siliciums; der neutrale Kern der Sol-Teilchen ist noch sehr klein, die „Oberfläche“, die die Ladung tragenden Atome haben noch das Übergewicht.

Da auch das Zinnsäuresol zwischen den kolloiden Elektrolyten und den nicht ionogenen Kolloiden eingereiht werden muss (vgl. S. 768) überrascht uns der Befund *Jander's*⁴⁾ nicht, dass auch bei ihm ein scharfer Flockungspunkt nachgewiesen werden kann, eine kritische Säurestufe ($p_H = 11,6$), bei deren Überschreiten keine Zinnsäure mehr molekular-dispers löslich ist, instabile Systeme entstehen, welche je nach der Überschreitung des Punktes und der Konzentration der übrigen vorhandenen Elektrolyte nach kürzerer oder längerer Zeit ausflocken.

Es wurde schon in der ersten Arbeit begründet, warum wahrscheinlich nur kolloide Elektrolyte als Trübungsindikatoren in Frage kommen. Es dürfte eben, trotz der schönen Resultate am kolloiden Gold⁵⁾ oder am kolloiden Platin⁶⁾, kaum möglich sein, bei nicht ionogenen Kolloiden Sole bestimmter Teilchengröße, bestimmter Aufladung und von genau reproduzierbarem Koagulations- p_H derart einfach darzustellen, wie das bei kolloiden Elektrolyten der Fall ist. Überdies sind Sole solcher nicht ionogener Kolloide, im Gegensatz zu den kolloiden Säuren, gegen Wasserstoffionen selten spezifisch empfindlich, und die Einflüsse der Anionen und der gleichzeitig anwesenden Fremdstoffe wären daher noch mehr zu berücksichtigen als bei diesen.

Das mag damit zusammenhängen, dass bei den kolloiden Säuren die aufladenden Säure-Molekel meist schwache Elektrolyte sind, dass die Kolloidsäure-Anionen daher die Wasserstoffionen „selektiv adsorbieren“, während die aufladenden ionogenen Molekel der kolloiden Nichtelektrolyte häufig als komplexe Säuren viel stärker sind, in ihrem Dissoziations-Zustand also von Wasserstoff-Ionen und Alkali-Ionen etwa in gleicher Art beeinflusst werden. Inwiefern

¹⁾ so dass die Teilchen Zeit haben, sich zu dehydratisieren und ins Gitter einzulagern, die Ordnungsgeschwindigkeit, mit andern Worten die Häufungsgeschwindigkeit (*F. Haber*, B. **55**, 1717 (1922)) überwiegt. Andernfalls entstehen Flockungen von Sekundärteilchen, wie sie den kolloiden Nichtelektrolyten eigentümlich sind.

²⁾ Vgl. auch *H. Brintzinger*, Z. anorg. Ch. **196**, 44, 55 (1931).

³⁾ Vgl. auch *H. Th. S. Britton* und Mitarbeiter, Soc. **1930**, 1249 (Wolframat), 1261 (Vanadat), 2154 (Molybdat).

⁴⁾ *G. Jander* und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **177**, 345 (1929).

⁵⁾ Vgl. die auf S. 773, Anm. 2 angeführte Literatur.

⁶⁾ *S. W. Pennycuik*, Soc. **1928**, 551; Am. Soc. **52**, 4621 (1930), ist es gelungen, eine Reihe von Platinsolen herzustellen, deren Acidität sich zwischen p_H 4,60 und 4,28 bewegt und welche alle zwischen p_H 3,44—3,69 innerhalb 24 Stunden ausflockten.

ja jene die Aufladung der Arsensulfid¹⁾, der Kieselsäure²⁾ und der Platin-Sole³⁾ besorgenden Säuren durch ihren Charakter als Komplexsäuren zu mittelstarken oder sogar starken Säuren geworden sind, haben kürzlich *Rabinowitsch* und *Pennycuick* gezeigt⁴⁾.

Der Unterschied im Verhalten der typischen kolloiden Säuren und der nicht ionogenen Kolloide einem Säure-Zusatz gegenüber wird durch die von *Wo. Ostwald*⁵⁾ mitgeteilten Flockungskurven sehr schön aufgezeigt. Man vergleiche hierzu die Kurve des Kongorubins mit den „Streukegeln“ des Goldsols, des Arsensulfid- oder des Silbersulfid-Sols, wie sehr beim Kongorubin der p_H -Wert bei der Säure-Flockung ausschlaggebend und wie wenig dies dort der Fall ist, wo der Kern sich aus nichtionogenen Bausteinen zusammensetzt.

Wir sind uns dabei völlig bewusst, dass eine „ p_H -Theorie“ der Flockung in jenem Sinne, den uns offenbar *Wo. Ostwald*⁵⁾ zuschreibt, sinnlos ist. Denn, dass eine Fettsäure oder eine Farbsäure nicht nur als freie Säure aus der Lösung ihres Natriumsalzes gefällt, sondern dieses auch als solches ausgesalzen oder als schwer lösliches Salz niedergeschlagen werden kann, ist selbstverständlich. Was wir aber im allgemeinen bei einer „Kolloidsäure“ oder bei einer „Kolloidbase“ erwarten und von einem „Trübungsindikator“ fordern ist, chemisch gesprochen, ein grosser Unterschied in der Löslichkeit des freien Elektrolyten und seiner Salze (Alkalisalze, Chlorhydrate), mit andern Worten ein Unterschied in der Grössenordnung der Flockungskonzentrationen der Wasserstoff-(Hydroxyl-) und der Alkaliionen (bzw. Chlorionen). Die Kolloidsäure muss sehr schwer löslich sein, Wasserstoffionen „selektiv adsorbieren“; darum haben wir ja ausdrücklich die sauren Indikatoren für das stark alkalische Gebiet vorgeschlagen, solche Indikatoren gewählt, welche durch sehr kleine Konzentrationen der Wasserstoffionen gefällt werden.

Sobald allerdings die Löslichkeit gewisse Grenzen überschreitet, ist auch die Säureflockung nurmehr durch die Dissoziationszurückdrängung bedingt; sie ist der Aussalzung in Parallele zu setzen. Analoges zeigt sich sogar bei nicht ionogenen Kolloiden wie dem Eisenoxyd-Sol, für welches die Schwellenzone der Natriumchlorid-Flockung (als einer Flockung durch Dissoziationszurückdrängung) sehr breit ist, viel breiter als für die Flockung mit Anionen, welche den aufladenden stärkeren Elektrolyten in einen schwächer dissoziierten oder schwerer löslichen Elektrolyten überführt und nicht einfach dessen Aktivität herabsetzt⁶⁾. Die Aussalzung ist mit Reversibilität der Flockung verbunden.

Was uns bei den Flockungsergebnissen der Stearinsäure überrascht, ist daher nicht die Breite des „Streukegels“, sondern eher die Tatsache, dass überhaupt bei einem derartig kleinen Flockungs- p_H mit den einzelnen Säuren noch scharf reproduzierbare Werte erhalten werden können⁷⁾. Im stark sauren Gebiet erwarten wir von kolloiden Basen

¹⁾ *A. J. Rabinowitsch* und Mitarbeiter, *Bioch. Z.* **182**, 110 (1927); *Z. physikal. Ch.* **143**, 21 (1929).

²⁾ *A. J. Rabinowitsch* und Mitarbeiter, *Z. physikal. Ch.* **116**, 97 (1925); **134**, 387 (1928).

³⁾ Vgl. S. 764, Note 6.

⁴⁾ Dass aber sogar bei kolloiden Nichteinktrolyten die Wasserstoffionen von den das Teilchen aufladenden Anionen „selektiv“ adsorbiert werden können, hat z. B. *G. Wiegner* (*J. Soc. Chem. Ind.* **50**, 65 (1931)) bei den Permutiten gezeigt. Die Wasserstoffionen werden noch 35—45mal stärker gebunden als selbst zweiwertige Erdalkalimetalle.

⁵⁾ *Wo. Ostwald*, *Koll. Z.* **40**, 201 (1926).

⁶⁾ *Wo. Pauli* und *G. Waller*, *Koll. Beihefte* **17**, 256, und zwar 283/284 (1923).

⁷⁾ Inwiefern der „Streukegel“ auf die Flockung verschiedenartiger saurer Stearate zurückgeführt werden könnte, sei hier nicht diskutiert. Vgl. S. 769.

schärfere Flockungspunkte als von den Säuren. Nicht darum übrigens, wir möchten das noch einmal betonen, ob verschiedene Säuren bei etwas verschiedenem p_H flocken, handelt es sich für die praktische Anwendung der Trübungsindikatoren, nicht darum also, „ob die kolloidchemische Wirkung durch die Wasserstoffionen-Konzentration eindeutig gekennzeichnet wird“, sondern um die Frage, ob ein und dieselbe Säure unter denselben leicht innezuhaltenden Bedingungen immer scharf bei ein und demselben p_H ausflockt. Dass mehrwertige Kationen auch bei unsern Indikatoren stärker flocken als selbst die Wasserstoffionen, darauf haben wir schon in der ersten Arbeit hingewiesen; ihre Gegenwart ist aber praktisch durch die stark alkalische Reaktion der zu titrierenden Lösung ohnedies ausgeschlossen.

Erwähnt seien hier noch die Arbeiten *Boutaric's*¹⁾ über die Bedeutung der Wasserstoffionen-Konzentration bei der Säureflockung von Mastix, Gummigutt und Arsenulfid und jene *Weir's*²⁾ über die Säureflockung von Preussisch Blau.

Dass auch die kolloiden Ampholyte kaum als Trübungsindikatoren in Frage kommen, haben wir schon früher ausgeführt; es ist dabei nicht nötig, dass ihre Hydratation die Flockung völlig verhindere; wichtig ist nur, dass sie die Flockungszeit stark verlängert. Andererseits hätten die kolloiden Ampholyte den grossen Vorteil, dass ihr Umschlags- p_H von ihrer Konzentration unabhängig ist. Vielleicht dass sie, entsprechend den von *Kruyt*³⁾ untersuchten Erscheinungen, in Lösungsmittel-Gemischen sich als brauchbar zeigen würden.

Die durch Wasserstoffionen geflockten Indikatorsäuren erweisen sich unter dem Mikroskop, wie erwähnt, sofort als krystallisiert. Nach dem Bild, das wir uns vom Bau der Teilchen eines kolloiden Elektrolyten machen, dürfen wir das auch erwarten; denn ein entladenes Ion eines kolloiden Elektrolyten reiht sich sofort in das Molekelgitter des Teilchens ein und gibt ihm damit die Möglichkeit, bei den durch die *Brown'sche* Bewegung bedingten Zusammenstössen mit ladungsfreien Bezirken anderer Teilchen zusammenzuwachsen⁴⁾, durch normale Gitterkräfte festgehalten zu werden, sofern wenigstens diese Teilchen keine nicht durch elektrische Aufladung bedingte Hydratation besitzen noch die freien Krystallgitterkräfte durch der Lösung zugesetzte fremdartige Molekeln („Emulgatoren“ im Sinne *March's*, Schutzkolloide) abgesättigt haben.

1) *A. Boutaric* und *Y. Manière*, C. r. **181**, 913 (1925); *A. Boutaric* und *G. Perreav*, C. **1929**, I, 1427.

2) *A. B. Weir*, Soc. **127**, 2245 (1925).

3) Vgl. die auf S. 762, Anm. 1 gegebene Literatur.

4) Dasselbe gilt natürlich auch für die durch Neutralsalze geflockten Kolloidsalze. Hierzu vgl. die Untersuchungen *Mc Bain's* und unsere erste Veröffentlichung. Über den Mechanismus des Teilchen-Wachstums siehe ferner *S. Odén*, C. **1926**, I, 847; *H. R. Kruyt* und *J. van der Spek*, Koll. Z. **25**, 1, und zwar S. 7ff. (1919); *H. R. Kruyt* und *E. F. de Haan*, Koll. Z. **51**, 61 (1930); *A. March*, Ann. Physik. [4] **84**, 605 (1927); Koll. Z. **45**, 97 (1928); *H. Müller*, Koll. Beihefte **27**, 223 (1928); *G. Wiegner* und *C. E. Marshall*, Z. physikal. Ch. **140**, 1, 39 (1929); *Wo. Pauli*, Bioch. Z. **203**, 139 (1928); Naturwiss. **20**, 28 (1932); *Pauli-Valkó*, Elektrochemie der Kolloide, S. 102, 318/319.

Ganz anders bei den kolloiden Nichtelektrolyten. Wenn dort im allgemeinen die Primärteilchen beim Ausflocken nicht zusammenwachsen, sondern im Sekundärteilchen nebeneinander liegen bleiben (wie das kürzlich wiederum von *Scherrer*¹⁾ für das koagulierte Gold nachgewiesen worden ist), so wird das dadurch zu erklären sein, dass die oberflächlich vorhandenen, entladenen komplexen Molekel gar nicht imstande sind, ein dem Kern der Sol-Teilchen entsprechendes Gitter zu bilden. Bevor sich die Oberfläche nicht wenigstens stellenweise „gereinigt“ hat, beim ausgeflockten Gold z. B., nach intensivem Trocknen oder Erhitzen, wieder nur mit Goldatomen besetzt ist, ist ein Zusammenwachsen unmöglich, die „Sammelkrystallisation“ ausgeschlossen²⁾. Dasselbe gilt ja auch z. B. für das mit Bariumchlorid gefällte Arsensulfid-Sol. Die Erfahrung lehrt, was wir von unserem Standpunkt erwarten müssen, dass nämlich die durch Ionen-Austausch mitgerissenen Bariumionen nicht durch Zusammenwachsen der Primärteilchen verschwinden, in den Kern grösserer Primärteilchen eingebaut werden, sondern in den Sekundärteilchen der intermizellaren Flüssigkeit vollständig zugänglich sind. Sie können mit Ammoniumchlorid-Lösung zu 90% wieder ausgewaschen werden³⁾. Man vergleiche übrigens auch die Untersuchungen *Wiegner's*⁴⁾ über den inversometrischen Nachweis der Wasserstoffionen wenigstens in den grösseren Kapillaren der Sekundäraggregate von koagulierten sauren kolloiden Nichtelektrolyten (wie Wasserstoffton, Wasserstoffpermutit, elektropositives Aluminiumhydroxyd, Kieselsäure usw.).

Auch hier nehmen die Säureanhydrid-Sole eine Zwischenstellung ein; denn je rascher sich die molekulardispersen Ionen nach der Entladung dehydratisieren, je rascher sie also in die Anhydride übergehen, umso rascher werden sie sich in das Gitter der schon vorhandenen Primärteilchen einbauen, beim Zusammenstoss mit ladungsfreien Bezirken derselben mit ihnen verwachsen. Je langsamer aber die Dehydratisierung und je weniger Zeit ihr gelassen, umso mehr werden sie, wie das z. B. beim Eisen- oder Aluminiumhydroxyd, bei der Zinnsäure, der Vanadinsäure, der Zirkonsäure (und wohl auch bei den Sulfiden des Nickels, des Kobalts usw.) der Fall ist, in hydratisierter Form sich ungeordnet zu Sekundärteilchen zusammenlagern und als solche im Niederschlag erscheinen. Erst nach längerem Lagern, beim „Altern“, findet dann Dehydratisierung der Teilchen und damit Instabilisierung gegen Elektrolyte⁵⁾, Übergang in Oxyd und damit Zusammenwach-

¹⁾ *P. Scherrer* und *H. Staub*, *Helv. phys. Acta* **3**, 457 (1930); *Z. physikal. Ch.* **154**, 309 (1931); vgl. auch *P. Stoll*, *Arch. Gen.* **3**, 547 (1921); *R. Zsigmondy*, *Kolloidchemie*, 2. Aufl., S. 167/168 (1918).

²⁾ Vgl. die Behinderung der Sammelkrystallisation der auf stark gekühlten Gefässwandungen niedergeschlagenen Eisenatome durch bei der Verdampfung desselben aufgenommenen Wasserstoff und die Abgabe dieses Wasserstoffs als Einleitung der Sammelkrystallisation beim Aufwärmen. *W. Frankenburg* und *K. Mayrhofer*, *Z. El. Ch.* **35**, 590, und zwar 594 (1929).

³⁾ *R. Whitney* und *J. A. Ober*, *Z. physikal. Ch.* **39**, 630 (1902).

⁴⁾ *G. Wiegner* und *H. Pallmann*, *Verhandl. d. zweiten Kommission u. d. Alkali-Subkommission d. Intern. Bodenkundl. Gesellsch.*, Budapest 1929, Teil B, S. 92.

⁵⁾ Vgl. z. B. *Ghosh* und *N. R. Dhar*, *Koll. Z.* **36**, 129 (1925) (am Arsensulfid- und Antimonsulfidol); *Wo. Pauli* und *G. Waller*, *Koll. Beihefte* **17**, 256 (1923) (am Eisenoxydsol).

sen der Primärteilchen zu grösseren Kryställchen statt. Das ist von *Böhm*¹⁾ sehr schön bei der geflockten Zinnsäure gezeigt worden, in deren Primärteilchen beim „Altern“ das Zinndioxyd-Gitter (das Cassiterit-Gitter) sichtbar wird.

Hervorgehoben sei, dass im Gegensatz zu den durch Säure geflockten Indikatoren die durch Alkali- und sogar Erdalkalisalze gefällten Verbindungen beim Verdünnen mit Wasser wieder peptisiert werden²⁾. Die analoge Erscheinung bei den Seifen hat *McBain* schon lange nachgewiesen; interessant ist aber, dass auch nicht ionogene Kolloide ein ähnliches Verhalten zeigen, je nachdem die aufladenden Molekel nur in ihrer Dissoziation zurückgedrängt (ausgesalzen) oder aber in schwerer lösliche oder schwächer dissoziierende Verbindungen übergeführt werden³⁾. Der Unterschied im Verhalten von Indikatorsäure und Indikatrorsalz beruht einfach auf ihrer verschiedenen Löslichkeit.

Die grössere Löslichkeit ist auch Bedingung dafür, dass die Gleichgewichtssysteme zwischen den verschiedenen molekular- oder kolloiddispersen Bestandteilen

undiss. koll. Salz \rightleftharpoons Mizellion \rightleftharpoons molekulardisp. Ionen

deren Abhängigkeit von der Konzentration *McBain*⁴⁾ untersucht hat, in allen Lagen und von allen Seiten vollkommen und in ökonomisch kurzer Zeit zugänglich sind. Bei leichter löslichen Kolloidsäuren, wie etwa der Hexadecansulfosäure⁵⁾, finden wir ja dieselben Verhältnisse, und ebenso bei den entsprechenden Basen und ihren Salzen. Solche Kolloidelektrolyte kommen aber wegen ihrer zu geringen Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen-Empfindlichkeit als Trübungsindikatoren nicht in Frage⁶⁾.

Da die freien Indikatorsäuren sehr schwer löslich sind, so müssen wir, um in ökonomisch kurzer Zeit eine bestimmte Teilchengrösse ihrer Sole zu erhalten, über die molekulardispersen Systeme gehen, also zunächst einen Alkali-Überschuss verwenden, der bei der gewählten Konzentration des Indikators zu vollständiger oder nahezu vollständiger Aufspaltung der Kolloidteilchen in molekulardisperse Ionen führt. Dann erst können wir, durch Säurezusatz, den Dispersitätsgrad auf den gewünschten Betrag verringern. Durch direkte Peptisation bei der gewünschten Wasserstoffionenkonzentration wird er vielleicht überhaupt nicht erreichbar sein, da schon Systeme mit Kolloidionen mittlerer Grösse nicht wahrhaft stabile Systeme darstellen, sondern gleichsam im Gebiete der langsamen Koagulation sich befinden⁷⁾. Über den Mechanismus des Übergangs vom Kolloidteilchen zum echt gelösten Teilchen herrscht übrigens noch keine

¹⁾ *J. Böhm*, Koll. Z. **42**, 276, und zwar S. 282/283 (1927).

²⁾ *C. Naegeli*, loc. cit. S. 400/401.

³⁾ Vgl. *Wo. Pauli* und *G. Walter*, Koll. Beihefte **17**, 256, und zwar 283/284 (1923). (Eisenoxysol als Beispiel).

⁴⁾ *J. W. McBain* und *M. Taylor*, loc. cit. S. 196, 199; *J. W. McBain* und *C. S. Salmon*, loc. cit. S. 428, 436.

⁵⁾ *A. Reyhler*, loc. cit.; *M. H. Norris*, loc. cit.

⁶⁾ Vgl. S. 764.

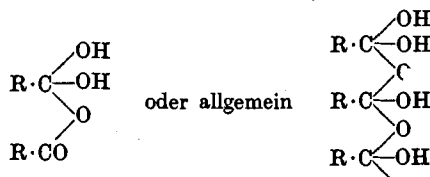
⁷⁾ Vgl. z. B. *A. March*, Ann. Physik [4] **84**, 605, (1927); Koll. Z. **45**, 97 (1928); *L. S. Bhatia*, *S. Ghosh* und *N. R. Dhar*, Z. anorg. Ch. **184**, 135 (1929) (die molekular gelöste Molybdänsäure polymerisiert sich langsam); *Pauli-Valkó*, loc. cit. S. 63, 223/224.

Klarheit; sowohl oberflächliche Ablösung wie Aufspaltung wären grundsätzlich möglich¹⁾.

Eigenartig ist, dass die durch Ammoniumsalze geflockten Indikatoren nicht resolubel sind²⁾; möglicherweise, dass die Ammoniumsalze so stark hydrolysiert werden, dass die geflockten Teilchen aus freier Säure bestehen. Das würde mit den Angaben *McBain's*³⁾ über die starke Hydrolyse der Ammoniumseifen übereinstimmen.

Es ist nicht nötig, dass die geflockten Teilchen der Kolloidelektrolyte nur aus Molekeln der freien Säure oder freien Base bestehen. So wissen wir z. B., dass beim vorsichtigen Ansäuern von Seifenlösungen saure Salze ausfallen, und das gleiche wird wohl auch bei anderen mehrbasischen Säuren der Fall sein. Ob dadurch die Schärfe des Flockungspunktes beeinflusst wird, muss das Experiment entscheiden⁴⁾.

Wir erklären uns die Existenz saurer Salze und von Doppelmolekeln der Fettsäuren durch die Gegenwart von Säuremolekeln folgender Struktur⁵⁾:



Die Zusammenlagerung der einfachen Molekeln wäre auch hier⁶⁾ in der Sprache der Krystallographie nichts anderes als der Ausdruck beginnender Krystallisation, des Übergangs von koordinativ dreiwertigem in den stabileren, energieärmeren, koordinativ vierwertigen Kohlenstoff. Wir denken uns also die Vereinigung der Säuremolekeln nicht oder nicht nur infolge der *van der Waals'schen* Kräfte zwischen den langen Paraffinketten, sondern infolge normaler Valenzbindungen zwischen den Carboxylgruppen. Gerade dort, wo ja Zusammenlagerung beobachtet wird (niedrige Temperatur, höhere Konzentration, indifferente Lösungsmittel), dürfen wir auch mit der Gegenwart undissoziierter Molekeln (Säure oder Salz) rechnen, von welchen wir den Übergang in die Doppel- oder Mehrfach-Molekel erwarten. Für unsere Annahme spricht auch die schon von *K. v. Auwers*⁷⁾ beobachtete Erscheinung, dass die Assoziation der Alkohole (und in geringerem Grade auch jene der Säuren) in Benzol mit steigendem Molekelgewicht abnimmt, also nicht auf *van der Waals'schen* Kräften zwischen den Paraffinketten, sondern nur auf (elektrischen) Kraftwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen beruhen kann.

Interessant ist übrigens, dass nach *v. Auwers*⁸⁾ auch die Oxime, demnach also auch unsere Indikatoren, in Benzol bei grösseren Konzentrationen sich zu Doppelmolekeln

¹⁾ Vgl. z. B. *A. Rabinowitsch*, Z. physikal. Ch. [A] **152**, 24, und zwar 34 (1931).

²⁾ *C. Naegeli*, loc. cit. S. 400/401.

³⁾ *J. W. McBain* und *C. S. Salmon*, loc. cit. S. 451.

⁴⁾ Vgl. S. 765.

⁵⁾ Auf die analoge Struktur der Maleinsäure, der Phtalsäure, der Acetylendicarbonsäure oder ihrer Derivate sei hier nur verwiesen; wir kommen in einer anderen Arbeit hierauf zurück.

⁶⁾ Vgl. auch S. 762, Anm. 4.

⁷⁾ *K. von Auwers*, Z. physikal. Ch. **12**, 689 (1893); vgl. auch *J. Meisenheimer* und *O. Dörner*, A. **482**, 130 (1930). ⁸⁾ loc. cit. S. 700ff.

zusammenlagern, sich also im Prinzip wie die Carbonsäuren verhalten. Ob diese Fähigkeit zur Bildung von Doppelmolekeln auch in der Bildung saurer Salze in wässriger Lösung zum Ausdruck kommen kann, haben wir bisher nicht untersucht.

Wir haben bisher willkürlich nur eine bestimmte, eng begrenzte Gruppe von Verbindungen auf ihre Eignung als Trübungindikatoren geprüft; wir werden aber versuchen, bei anderen Körperklassen noch geeignetere Verbindungen zu finden. Sie müssen nicht unbedingt hochmolekular sein. Das höhere Molekulargewicht ist allerdings insofern praktisch von Bedeutung, als im allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht, besser mit zunehmender „Sperrigkeit“ der Molekel, die Löslichkeit fällt, die Wahrscheinlichkeit der Assoziation der entladenen Molekel zu kolloiden Ionen und das Auftreten scharfer Flockungspunkte und leicht beobachtbarer Trübungen steigt. Gleichzeitig wird *ceteris paribus* der Schwellenwert der Wasserstoffionenkonzentration mit steigendem Molekelgewicht abnehmen, der Flockungspunkt nach stärker alkalischen Gebieten verschoben werden¹⁾.

Man vergleiche z. B. die Arbeit *Thiessens*²⁾ über die Beziehungen zwischen Koagulation und Teilchengröße. Er konnte zeigen, dass bei Goldsolen verschiedenen Dispersitätsgrades, aber derselben Teilchenzahl pro Volumeneinheit die größtteiligen Hydrosole am leichtesten koagulierbar sind. Sie benötigen den kleinsten Schwellenwert zur Koagulation und flocken bei vollständiger Entladung am raschesten aus; ihr kritisches Potential ist umso größer, je größer die Teilchen, je größer ihre Wirkungssphäre. Das stimmt mit den theoretischen Ableitungen *March's*³⁾ überein, wonach die Sättigungskonzentration (die Zahl der Partikel pro Volumeneinheit) sich mit abnehmendem Dispersitätsgrad verkleinert.

Welche Konstitution aber bei gegebenem Molekulargewicht Säure oder Base haben müssen, damit sie scharfe und leicht beobachtbare Umschlagpunkte zeigen, kann nicht vorausgesagt werden. Das Problem ist ähnlich jenem, welches *Ruggli*⁴⁾ sich gestellt hat: Die Beziehungen zwischen Konstitution und Dispersitätsgrad (bzw. Substantivität) von Azofarbstoffen zu erforschen. Wir werden auch unsrerseits besonders jene Struktur-Eigentümlichkeiten, jene Atomgruppen ins Auge fassen müssen, von welchen man aus Erfahrung weiss, dass sie als „Komponenten“ substantiver Baumwoll-Farbstoffe, also „mehr oder weniger kolloiddisperser“ Farbstoffe auftreten. Im übrigen werden wir auch die Tatsache berücksichtigen, dass stäbchenförmige Sol-Teilchen rascher koagulieren als kugelförmige⁵⁾.

¹⁾ Vgl. auch das Verhalten eines nicht ionogenen Kolloids, des Eisenoxyd-Sols: Je größer und schwerer die Teilchen, um so tiefer wird der Schwellenwert, um so breiter allerdings auch die Schwellenzone des Sols (*Wo. Pauli* und *G. Walter*, Koll. Beihefte 17, 256, und zwar 275ff., 288/289 (1923)).

²⁾ *P. A. Thiessen* und Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. 180, 11 (1929).

³⁾ *A. March*, Koll. Z. 45, 106, und zwar 111 (1928).

⁴⁾ *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. 14, 101 (1931).

⁵⁾ *H. Müller*, Koll. Beihefte 27, 223 (1928); *G. Wiegner* und *C. E. Marshall*, Z. physikal. Ch. A. 140, 1, 39 (1929).

Über die Faktoren, welche den Umschlagspunkt der Trübungsindikatoren beeinflussen (Temperatur, Siedevorgang, Schütteln, Rühren, Indikator-Konzentration, Salzfehler, Nichtelektrolyt-Fehler, Alkohol-Fehler, Viskosität) haben wir in der ersten Arbeit kurz referiert und einige eigene Experimente angegeben; weitere systematische Versuche haben wir bisher nicht ausgeführt.

Ausführlich berichtet *Boutaric*¹⁾ über die Abhängigkeit des Flockungspunktes von einer Reihe von Faktoren, wie Temperatur, Rühren, Strahlung, Konzentration, in welcher der fällende Elektrolyt eingeführt wird, Wirkung mehrwertiger Elektrolyte, Schutzkolloide. Weitere Beiträge gaben u. a. *Lüers*²⁾ (Elektrolyt-Konzentration und Umschlagszeit beim Kongorubin), *Jablczynski*³⁾ (Schütteln, Rühren), *Freundlich*⁴⁾ (Einfluss des Rührens auf elektrolytfreie Lösungen), *Wiegner*⁵⁾ (Einfluss der Elektrolyt-Konzentration und des Schüttelns auf die Koagulation stäbchenförmiger Kolloide), *Chaudhury*⁶⁾ (Nichtelektrolyte) und *Lachs*⁷⁾ (Nichtelektrolyte).

Ein besonderes Wort wollen wir nur noch zum Einfluss der Indikatorkonzentration sagen.

Eine kurze Zusammenfassung über den Einfluss der Sol-Konzentration auf dessen Stabilität findet sich in der mehrfach zitierten Monographie von *Pauli und Valkó*⁸⁾. Man vergleiche aber besonders noch die Arbeiten von *Kruyt*⁹⁾, *Burton und Bishop*¹⁰⁾, *Chaudhury*¹¹⁾, *Ghosh*¹²⁾ ¹³⁾ (Sole von Arsen- und Antimontrisulfid bzw. von Cerhydroxyd, Kongo und Benzopurpurin; in Bezug auf Verdünnung und Teilchenzahl beim Benzopurpurinisol vergleiche aber auch *G. Wiegner* und *C. E. Marshall*¹⁴⁾), *Boutaric*¹⁵⁾ (Sole von Arsensulfid und Eisenoxyd), *Rabinowitsch* (Einfluss der Verdünnung eines Arsensulfid-sols auf die Lage des Wendepunktes bei der konduktometrischen Titration mit Bariumchlorid und auf den Koagulationswert von Elektrolyten¹⁶⁾), ferner Untersuchungen am Kieselsäuresol¹⁷⁾), *Lüers*¹⁸⁾ (Konzentration und Umschlagszeit bei gegebenem Elektrolytgehalt, am Kongorubinisol), *Wiegner*¹⁹⁾ (Konzentration und Koagulationsgeschwindigkeit bei stäbchenförmigen Solen), *Bhatia*²⁰⁾ (Aufspaltung der Molybdänsäuresol-Teilchen bei

1) *M. A. Boutaric*, Bl. [4] **43**, 146 (1928).

2) *H. Lüers*, Koll. Z. **27**, 123 (1920).

3) *M. K. Jablczynski* und *G. Szames*, Bl. [4] **45**, 206 (1929).

4) *H. Freundlich* und *H. Kroch*, Z. physikal. Ch. **124**, 155 (1926); vgl. auch *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **41**, 71 (1927).

5) *G. Wiegner* und *C. E. Marshall*, Z. physikal. Ch. [A] **140**, 1, und zwar 33, 41, 50, 55ff. (1929).

6) *G. S. Chaudhury*, J. physic. Chem. **1928** und **1929**, durch C. **1928**, II, 2537; **1929**, I, 1086, 1791.

7) *H. Lachs* und *St. Chwaliński*, Z. physikal. Ch [A] **159**, 172 (32).

8) loc. cit. S. 188/189.

9) *H. R. Kruyt* und *Jac. v. d. Spek*, Koll. Z. **25**, 1 (1919).

10) J. physic. Chem. **24**, 701 (1920).

11) *G. S. Chaudhury*, J. physic. Chem. **32**, 1231 (1928), durch C. **1928**, II, 1987.

12) *S. Ghosh* und *N. R. Dhar*, Koll. Z. **36**, 129 (1925).

13) *S. Ghosh* und *N. R. Dhar*, Koll. Z. **43**, 389, und zwar 394 (1927).

14) loc. cit. S. 55.

15) *A. Boutaric* und *G. Perreau*, J. chim. phys. **24**, 496 (1927), durch Koll. Z. **50**, 180 (1930); ferner C. **1929**, I, 1427.

16) *A. Rabinowitsch* und *W. A. Dorfmann*, Z. physikal. Ch. **131**, 313, besonders S. 318, 329 (1928); **133**, 203 (1928).

17) *A. J. Rabinowitsch* und *E. Laskin*, C. **1929**, I, 618.

18) *H. Lüers*, Koll. Z. **27**, 123 (1920).

19) *G. Wiegner* und *C. E. Marshall*, loc. cit. S.31.

20) *L. S. Bhatia*, *S. Ghosh* und *N. R. Dhar*, Z. anorg. Ch. **184**, 135 (1929).

der Verdünnung), *Dhar*¹⁾ (Eisenoxydsol), *Mukherji*²⁾ (Eisenoxydsol) und *Lottermoser*³⁾ (Konzentration von Mastix- und Eisenoxydsol und dazugehörige Flockungswerte der Elektrolyte).

Wir werden bei unseren Indikatoren erwarten, dass eine Konzentrations-Erhöhung den Flockungspunkt ins alkalische Gebiet verschiebt. Eine erhöhte Anionen-Konzentration bedingt zwar einen geringeren Durchmesser der Kolloidionen, die grössere Konzentration der entladenen Säure dagegen eine grössere Zahl derselben. Beim Ansäuern entsteht daher eine grössere Konzentration der grobdispersen Teilchen, die Zahl der Zusammenstösse wird bedeutend grösser und die Flockung daher früher eintreten als bei geringerer Indikator-Konzentration. Derselbe Effekt ist auch auf Grund der oben genannten Arbeiten (siehe besonders *Kruyt*, *Chaudhury* und die Zusammenfassung bei *Pauli-Valkó*) zu erwarten.

Über den Einfluss der den Kolloidteilchen gleichsinnig geladenen Ionen, also über die verschiedenen Endpunkte, welche bei Titrationsen mit verschiedenen Säuren erhalten werden, vergleiche die in unserer ersten Veröffentlichung angeführte Literatur; ferner interessieren in dieser Beziehung die Arbeiten von *Wo. Ostwald*⁴⁾, *Boutaric*⁵⁾ (Flockung von Mastix, Gummigutt, Arsensulfid durch verschiedenartige Säuren), *Desai*⁶⁾ (Wertigkeit und stabilisierende Wirkung), *Dorfmann*⁷⁾ (Valenz und Hydratation der stabilisierenden Ionen), *Rabinerson*⁸⁾ (Untersuchungen am Eisenoxyd-, Berlinerblau-, Wachs- und Mastixsol), *Kargin*⁹⁾ (Atomgewicht und stabilisierende Wirkung, am Wolframtrioxydsol) und schliesslich die Zusammenfassungen bei *Pauli-Valkó*¹⁰⁾.

Abschliessend wollen wir noch auf die Verwendungsmöglichkeiten der Trübungsindikatoren hinweisen. In der ersten Veröffentlichung wurde nur ihre Verwendung für die Titration sehr schwacher Säuren (und eventuell sehr schwacher Basen) vorgeschlagen und durch verschiedene Beispiele belegt. Auch die in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen Versuchs-Resultate zeigen, dass man bei systematischer Erforschung der als Trübungsindikatoren in Frage kommenden Verbindungsklassen tatsächlich imstande sein wird, auch sehr schwache Säuren (und eventuell Basen) recht genau zu titrieren.

Natürlich werden die Trübungsindikatoren aber auch sonst überall Verwendung finden können, wo jetzt Farbenindikatoren benützt werden. So kann man sie auch zur Bestimmung der Säurestufe von Pufferlösungen, also sowohl zur Kontrolle

¹⁾ *N. R. Dhar*, Am. Soc. **52**, 4170 (1930).

²⁾ *S. N. Mukherji*, Koll. Z. **52**, 63 (1930).

³⁾ *A. Lottermoser* und *K. May*, Koll. Z. **53**, 168 (1932); vgl. auch *Wo. Pauli* und *G. Walter*, Koll. Beihefte **17**, 256, und zwar 285/288 (1923).

⁴⁾ *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **40**, 201 (1926).

⁵⁾ *A. Boutaric* und *Y. Manière*, C. r. **181**, 913 (1925).

⁶⁾ *B. N. Desai*, Koll. Beihefte **26**, 357 (1928).

⁷⁾ *W. A. Dorfmann* und *D. Scerbacewa*, Koll. Z. **52**, 289 (1930).

⁸⁾ *A. Rabinerson*, Koll. Z. **42**, 50 (1927).

⁹⁾ *V. Kargin*, Koll. Z. **49**, 281 (1929).

¹⁰⁾ Elektrochemie der Kolloide, S. 140 ff., 192f.

wie zur Messung unbekannter Mischungsverhältnisse bestimmter Puffer-Substanzen herbeiziehen, besonders wiederum im Gebiete extremer Säurestufen, wo die Farbänderungen der Farbenindikatoren ohne optische Hilfsmittel nur unsichere Resultate geben.

Auch auf medizinisch-chemischem Gebiete lässt sich eine wichtige Anwendung der Trübungsindikatoren voraussehen, und zwar überall dort, wo Flockungsreaktionen zur Durchführung gelangen, also sowohl bei den Kolloidreaktionen des Serums wie der Rückenmarkflüssigkeit.

Zwar sind schon sehr viele kolloide Lösungen, besonders als Ersatz für das Goldsol im *Lange-Test*, aber auch für die Antigene der *Bordet-Wassermann'schen* Reaktion in Vorschlag gebracht worden, doch kann nur den wenigsten ein dauernder Wert zugesprochen werden. Die Ursache liegt u. E. in der meist ungenügenden kolloidchemischen Charakterisierung der vorgeschlagenen Systeme, in der Unmöglichkeit, sie überhaupt einigermassen reproduzierbar von bestimmter Zusammensetzung und Empfindlichkeit herzustellen und schliesslich in mangelnden oder fehlerhaften theoretischen Überlegungen, welche zur Wahl bestimmter kolloider Lösungen geführt haben.

Wenn wir nun auch nicht versuchen wollen, die verschiedenartigen als Erklärung der bei den Flockungsreaktionen beobachteten Erscheinungen vorgebrachten Theorien¹⁾ gegeneinander abzuwägen und damit unseren Vorschlag theoretisch zu begründen, so ist doch auf jeden Fall die Tatsache sehr auffallend, dass sowohl bei den Kolloidreaktionen des Liquors wie des Serums die mit Kolloidsäuren arbeitenden Methoden es sind, welche sich neben den ursprünglich gewählten und daher am eingehendsten experimentell ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden (mit Gold²⁾ beim Liquor bzw. mit „Antigenen“ bei der *Wassermann'schen* Reaktion oder den Trübungsreaktionen nach *Sachs-Georgi*, *Stern*, *Dold* oder *Meinicke*) bewährt haben³⁾. So haben *Douris* und *Beck*⁴⁾ in der richtigen Überlegung, die schlecht definierten kolloiden Lösungen des „Antigens“ in der Serodiagnostik der Lues durch definierte chemische Verbindungen von immer derselben kolloidchemischen Beschaffenheit zu ersetzen, unter den zahlreichen hierfür ausprobierten Solen (Schwefel, Cadmiumsulfid, Kupferferrocyanid, Farbstoffe, Wolframsäure, Kieselsäure, Fettsäuren) rein empirisch gerade jene der Kieselsäure und ganz besonders der Ölsäure⁵⁾ als geeignet erkannt, mithin Kolloidsäuren oder ihnen nahestehende Verbindungen.

Und auch bei den Liquor-Reaktionen treffen wir dasselbe Bild: Was unter den vielen Ersatz-Reagentien für das Goldsol sich als brauchbar erwiesen, sind hauptsächlich Kolloidsäuren, nämlich Mastix, Benzoe, Schellack⁶⁾. Wenn nun aber, unabhängig von

¹⁾ Vgl. z. B. die Zusammenfassung bei *W. Schmitt*, Koll. Z. **41**, 261, 343 (1927); Koll. Beihefte **26**, 58 (1928); Kolloidreaktionen der Rückenmarkflüssigkeit, Dresden 1932.

²⁾ Über die Methoden, welche gestatten, das Goldsol trotz seines Charakters als kolloider Nichtelektrolyt von weitgehend gleichem Dispersitätsgrad, weitgehend gleicher Acidität und gleicher Empfindlichkeit darzustellen, vgl. *E. Joël*, Das kolloide Gold in Biologie und Medizin (Leipzig 1925); ferner *F. S. Fowweather*, Brit. J. Exp. Path. **9**, 161 (1928), durch Chem. Abstr. **23**, 405 (1929); *R. Wernicke* und *F. Modern*, Chem. Abstr. **23**, 2199 (1929); *O. Einstein*, Z. angew. Ch. **41**, 1131 (1928); *G. Ettisch* und *O. Einstein*, Bioch. Z. **203**, 389 (1928); Naturwiss. **19**, 506 (1931). Seine Herstellung soll heute „bei entsprechender Übung“ nur mit wenig Misserfolgen verbunden sein.

³⁾ Schon *Meinicke* verwendet übrigens einen Organextrakt mit Zusatz von Tolu balsam, also einem Gemisch von Harzsäuren.

⁴⁾ *R. Douris* und *J. Beck*, C. r. **166**, 257, 977 (1928); **167**, 683 (1928).

⁵⁾ Vgl. auch *W. Sauer*, Z. Immunitäts. **65**, 51 (1930).

⁶⁾ Vgl. die Zusammenfassung bei *W. Schmitt*, loc. cit. Über die Anwendung von Kongorubin siehe auch *H. Lüers*, Koll. Z. **27**, 177 (1920); über jene von Benzoe auch *I. Simegi* und *L. Findelsen*, C. **1931**, I, 1938.

jeder Theorie über die Flockungsvorgänge, es sich zeigt, dass jene Kolloidsäuren unter all den vorgeschlagenen Reagentien sich am besten bewähren, trotzdem sie als komplizierte natürliche Gemische von Harzsäuren oder anderen organischen Säuren kaum je von derselben Zusammensetzung in den Handel gebracht werden können, Vorversuche über die Empfindlichkeit ihrer Sole für den physikalischen Ausfall und die klinische Bewertbarkeit der mit ihnen ausgeführten Reaktionen daher auch unentbehrlich sind, so wird man verstehen, warum wir von der Verwendung solcher wohl definierten Kolloidsäuren, wie es unsere Trübungsindikatoren sind, noch bessere Resultate zu erhalten hoffen. Mit ihrer Hilfe wird es möglich sein, in kürzester Zeit exakt reproduzierbar ein Sol bestimmter Säurestufe, bestimmter Teilchenzahl, bestimmter Teilchengrösse und bestimmter Empfindlichkeit herzustellen, es von all den Zufälligkeiten unabhängig zu machen, denen die bisher benützten kolloiden Lösungen während und nach ihrer Darstellung unterworfen sind.

Experimenteller Teil.

a) Die Resultate.

Wir haben die neuen Indikatoren aus derselben Gruppe von Verbindungen gewählt, welche uns auch die früher besprochenen Trübungs-Indikatoren geliefert hatte, in der Erwartung, dass die geringfügigen Unterschiede in ihrer Struktur (Zahl und Stellung der Methylgruppen, Stellung der Isonitroso-acetyl-amino-gruppe) auch nur kleine Verschiebungen ihrer Umschlagspunkte bewirken¹⁾. Dadurch sollte es dann möglich werden, ein kleines p_H -Intervall möglichst dicht mit Trübungsindikatoren zu besetzen, um in diesem beschränkten Gebiet wenigstens die Vorzüge der Trübungsindikatoren gegenüber den Farbenindikatoren deutlicher hervortreten zu lassen. Es handelt sich um jene Isonitroso-acetyl-amino-azobenzolkohlenwasserstoffe, deren Darstellung wir in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit²⁾ besprochen und deren Formeln wir tabellarisch wiedergegeben haben. Wir werden sie in dieser Arbeit einfach durch ihren Namen und die ihnen in jener Tabelle zugeordneten Ziffern kennzeichnen³⁾.

Die Umschlagsintervalle (Zusatz des Indikators zur fertigen Lösung⁴⁾) sind meist sehr klein. Aber auch dort, wo die Intervalle relativ gross sind, lassen sich die Versuchsergebnisse genau reproduzieren, so dass bei exakter Befolgung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen auch mit jenen Indikatoren genaue Resultate erhalten werden.

¹⁾ Vgl. hierzu die systematischen Untersuchungen von *E. E. Harris* und Mitarbeitern. (*Am. Soc.* **52**, 2397 (1930)) über den Einfluss der Einführung von Methylgruppen auf das Umschlagsintervall von Azoidikatoren; sie finden nur geringe Verschiebungen. Auch *W. D. Bancroft* und *H. L. Davis* (*J. phys. Chem.* **34**, 1797 (1930), durch *C. 1930*, II, 2675) besprechen den Einfluss von Substituenten auf die Umschlagspunkte der Farbenindikatoren.

²⁾ *C. Naegeli* und *A. Tyabji*, *Helv.* **15**, 403 (1932).

³⁾ Die Indikatoren I, II, III entsprechen den Indikatoren a, b, c der früheren Veröffentlichung (*loc. cit.* S. 339/340).

⁴⁾ Vgl. *C. Naegeli*, *loc. cit.* S. 357, 364.

Die Mehrzahl der Umschlagspunkte liegt innerhalb der Säurestufen 10,5 und 11,5; einige fallen allerdings aus der Reihe:

	Indikator	Umschlagspunkt ⁴⁾	Umschlagsbereich ⁴⁾
a) Mit Borax-HCl-Puffergemisch	VII	p_{aH} 9,00	p_{aH} 9,00—9,23
b) Mit Borax-NaOH-Puffergemisch	I ¹⁾	10,66	10,66—10,78
	II ¹⁾	11,52	11,52—11,66
	IV	9,30	9,30—9,40
	V ²⁾	11,55	11,55—11,64
	VI	11,07	11,07—11,38
	VIII	9,24	9,24—9,35
c) Mit Phosphat-NaOH-Puffergemisch	I ³⁾	10,80	10,80—10,97
	II ³⁾	11,58	11,58—11,66
	V	11,43	11,43—11,58
	VI	11,24	11,24—11,50

Die Indikatoren IX und X zeigten in den Versuchen mit Borax-Natronlauge-Puffergemischen keine Trübungen, da sie grobteilig ausfallen. Trotzdem eignen sie sich gut für Titrationsen, weil die Änderung der Säurestufe in der Titrierflüssigkeit verhältnismässig schnell erfolgt und daher die Häufungsgeschwindigkeit der Teilchen ihre Ordnungsgeschwindigkeit übertrifft.

Die Indikatoren XI und XII eignen sich überhaupt nicht als Trübungsindikatoren, während wir die Indikatoren II und III, die ja *Naegeli* schon untersucht hat, nicht mehr berücksichtigten.

Die p_H -Werte der Umschlagspunkte fallen für die zwei Puffergemische etwas verschieden aus, was wir auf spezifische Anionenwirkung zurückführen.

Einige Versuche mit Indikator IV zeigten, dass der Umschlagspunkt derselbe bleibt, ob man das Natriumsalz des Indikators oder die freie Indikatorsäure verwendet, nur wird im letzteren Fall der Umschlagsbereich vergrößert, der Umschlag damit weniger scharf. Es ist aber trotzdem ratsam, mit den Lösungen der freien Indikatorsäure zu arbeiten, da andernfalls die Oximidverbindungen mit der Zeit durch die Lauge verseift werden.

¹⁾ *Naegeli*, loc. cit. S. 358f., 366f. fand durch Interpolation aus den Werten von *Soerensen-Walburn* den Umschlagsbereich für Indikator I (a) bei 10,95—11,01, für Indikator II (b) bei 11,30—11,36. Jene Angaben müssen also korrigiert werden.

²⁾ Vgl. auch S. 779.

³⁾ *Naegeli*'s Werte für Indikator I (a) 10,80—10,90, für Indikator II (b) 11,55—11,63.

⁴⁾ Die in der Tabelle wiedergegebenen Werte für die Umschlagspunkte und Umschlagsintervalle beziehen sich natürlich immer auf bestimmte Indikator-Konzentrationen.

Der Einfluss der Temperatur wurde am Beispiel des Indikators V untersucht. Wie *Naegeli* bei den Indikatoren I und II schon gefunden hat, bleibt bei erhöhter Temperatur eine Fällung aus, welche bei Zimmertemperatur eintreten würde. Beim Abkühlen tritt jedoch Trübung bzw. Fällung ein. Der Temperatureinfluss ist aber so gering, dass die dadurch verursachten Fehler vernachlässigt werden können.

Es ist, wir haben das schon in der ersten Arbeit erwähnt, im flachen Verlauf der Neutralisationskurven sehr schwacher Säuren oder Basen begründet, dass es keine im extrem sauren oder alkalischen Gebiete umschlagenden Indikatoren geben kann, welche gleichzeitig scharfe Umschläge, theoretisch richtige Titrationsresultate liefern und dennoch für Säuren verschiedenster Dissoziationskonstanten verwendet werden können. Allerdings ist es ja für die Probleme der Praxis nicht so wichtig, dass der Indikator gerade in jenem Punkte umschlage, in welchem äquivalente Mengen Säure und Base in der Lösung vorhanden sind, in welchem also die Berechnung nach der (Neutralisations-)Gleichung das richtige Resultat liefert; wir können dieses Resultat auch ganz gut mit Hilfe eines empirisch festgesetzten Faktors finden, wozu wir ja häufig genug in der analytischen Chemie gezwungen sind. Man muss hierbei nur beachten, dass die Schärfe des Umschlages wahrscheinlich um so geringer wird, je entfernter wir ihn vom Äquivalenzpunkt der betreffenden Säure wählen, da dort das Δp_H beim Säurezusatz entsprechend der geringeren Steilheit der Neutralisationskurve geringer sein wird. Hätten wir eine vollständige Reihe von Trübungsindikatoren zur Hand, deren Umschlagpunkte das Gebiet von der Säurestufe 9—12 gleichmässig besetzen, so wäre das nicht nötig, so könnten wir bei Kenntnis der Dissoziationskonstanten einer jeden zu titrierenden schwachen Säure denjenigen Indikator angeben, dessen Umschlagpunkt gerade im Äquivalenzpunkt liegt, bei dessen Verwendung also die Berechnung nach der stöchiometrischen Gleichung das richtige Resultat ergibt.

Ist nämlich HX die Säure, deren Konzentration c sein möge, ferner K_s die Dissoziationskonstante der Säure, K_w das Ionenprodukt des Wassers und f_i der Aktivitätskoeffizient, so haben wir in der Lösung des Na-Salzes der Säure:

$$\begin{array}{l} 1. \quad \frac{[H'] \cdot [X'] \cdot (f_i)^2}{[HX]} = K_s \\ 2. \quad [H'] \cdot [OH'] \cdot (f_i)^2 = K_w \\ 3. \quad [X'] + [HX] = c \\ 4. \quad [X'] + [OH'] = c \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1. \\ 2. \\ 3. \\ 4. \end{array}} \right\} \text{Bedingung der Elektroneutralität}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} c \cdot f_i^2 \cdot ([H'] \cdot f_i)^2 - K_w \cdot f_i \cdot ([H'] \cdot f_i) - K_s \cdot K_w &= 0 \\ ([H'] \cdot f_i) &= \frac{K_w \cdot f_i + \sqrt{K_w^2 \cdot f_i^2 + 4 c \cdot f_i^2 \cdot K_s \cdot K_w}}{2 \cdot c \cdot f_i^2} \end{aligned}$$

Jeder Dissoziationskonstanten würde also ein bestimmter Indikator zugeordnet.

Da die Umschlagspunkte unserer bisher dargestellten Indikatoren sich nicht gleichmässig über ein grösseres Gebiet verteilen, sondern nahe beisammen liegen, so können wir diese Forderung noch nicht erfüllen. Ihre praktische Anwendbarkeit als Indikatoren haben wir aber dennoch durch die Reproduzierbarkeit der Titrationsresultate erwiesen: Denn wenn eine reine Säure mit einem bestimmten Indikator immer zu 115% der Einwage wiedergefunden wird, so ist der für unbekannte Mengen dieser Säure zu wählende Faktor eben 100/115.

Wir haben folgende Säuren titriert:

1. Benzoesäure

		wiedergefunden % der Einwage
mit Indikator	IV	121,88—121,93
„ „	VII	99,72— 99,90
„ „	VIII	121,29—121,47
„ „	IX	120,87—120,96
„ „	X	122,24—122,38

2. Zimtsäure

mit Indikator	VII	99,96—100,05
---------------	---------------	--------------

3. Arsenige Säure

mit Indikator	V	115,5 —117,0
„ „	VI	102,4 —102,9

4. Phenol

mit Indikator	V	104,88—104,93
„ „	VI	97,00— 97,40

5. p-Chlorphenol

mit Indikator	VI	100,76—100,90
---------------	--------------	---------------

6. Glycocoll

mit Indikator	VI	99,57—99,62
---------------	--------------	-------------

7. Alanin

mit Indikator	VI	97,25— 97,90
---------------	--------------	--------------

8. Veronal

mit Indikator	IV	99,61— 99,70
„ „	X	102,89—103,43

9. Leucin

Da die Lösungen des uns zur Verfügung stehenden Präparats in Lauge selbst schon trübe waren, konnten wir keine genauen Titrations ausführen. Mit Indikator VI erhielten wir Werte, welche von 103—106% schwankten.

Die von der Theorie verlangte Abhängigkeit der Titrations-Resultate von der Lage des Umschlagspunktes des benützten Indikators ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung der Umschlagspunkte der Indikatoren mit einigen Prozentzahlen der bei den Titrations wiedergefundenen Einwagen:

Indikator	Umschlagspunkt ¹⁾	Wiedergefundene % der eingewogenen Menge				
		Benzoesäure	Phenol	Veronal	Glycocoll	Alanin
VIII	9,24	121,5	—	—	—	—
IV	9,30	122	—	99,7	—	—
I	10,80	—	93—96	104	89	—
VI	11,24 (11,07)	—	97,2—97,4	—	99,5	97,2—97,9
II	11,58 (11,52)	—	104—106	—	101,5—104	104—104,5
V	11,43 (11,55)	—	105	—	—	—

Die Resultate der Titrations sind zum grossen Teil recht gut und innerhalb kleiner Grenzen reproduzierbar, so dass wir mit Recht erwarten dürfen, unter den zahllos zur Verfügung stehenden, als Trübungsindikatoren in Frage kommenden Verbindungen noch geeignete Substanzen, Indikatoren mit noch schärferen, noch schöneren und noch mehr im alkalischen Gebiete liegenden Umschlagspunkten anzutreffen.

b) Die Versuche.

Bestimmung der Umschlagspunkte der Trübungsindikatoren.

Die Pufferlösungen wurden in kleinen *Erlenmeyerkölbchen* hergestellt und die Indikatorlösung aus einer 1 cm³ Präzisionspipette unter Umschwenken des Kölbchens zugesetzt.

Für das

Isonitroso-acetyl-p-amino-azobenzol (Indikator I bzw. a) haben wir die Umschlagspunkte und Umschlagsintervalle bei denselben Mischungsverhältnissen der Puffer-Bestandteile gefunden wie *Naegeli*; die potentiometrische Ausmessung der Gemische ergab aber für die Umschlagspunkte die in der Übersicht (S. 775) gegebenen Werte.

m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin (IV).

Der Farbstoff löst sich leicht in Alkohol zu einer 1-proz. Lösung; wir haben daher 0,1990 g Indikator in 19,9 cm³ Alkohol gelöst.

Versuche mit Borat-Natronlauge-Gemischen:

Titer der Lauge = 0,004310. Versuchstemperatur 18°.

- 2,5 cm³ Borax + 1,93 cm³ NaOH $p_{aH} = 10,22$
Dazu 0,1 cm³ Indikatorlösung. Bleibt 20 Minuten klar.
- 2,5 cm³ Borax + 1,57 cm³ NaOH $p_{aH} = 9,96$
Dazu 0,1 cm³ Indikatorlösung. Bleibt 10 Minuten klar.
- 2,5 cm³ Borax + 0,58 cm³ NaOH $p_{aH} = 9,50$
Dazu 0,05 cm³ Indikatorlösung. Bleibt klar. Nach 30 Minuten schwache Trübung.

¹⁾ Die in Klammern gesetzten Werte wurden mit Borax-Natronlauge-Gemischen erhalten; die übrigen mit Phosphat-Natronlauge-Gemischen.

Die folgenden Versuche wurden öfter wiederholt¹⁾ und das angeführte Resultat bestätigt:

4. 5 cm³ Borax + 0,48 cm³ NaOH $p_{aH} = 9,35$
 Dazu 0,05 cm³ Indikatorlösung. Bleibt klar.
 Mit 0,1 cm³ Indikatorlösung entsteht eine sehr schwache Trübung, die in 3—5 Minuten kaum zugenommen hat.

Die Versuche zeigen gleichzeitig die Konzentrations-Abhängigkeit des Flockungspunktes.

5. 5 cm³ Borax + 0,28 cm³ NaOH $p_{aH} = 9,30$
 Dazu 0,1 cm³ Indikatorlösung. Es entsteht sofort eine schwache Trübung, die rasch zunimmt.
 6. 5 cm³ Borax + 0,71 cm³ NaOH $p_{aH} = 9,40$
 Dazu 0,1 cm³ Indikatorlösung. Mischung bleibt 2 Minuten klar, dann schwacher Tyndalleffekt.

Also liegt der Umschlagsbereich zwischen p_{aH} 9,30—9,40 und der Umschlagspunkt bei p_{aH} 9,30.

p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin (V).

0,1198 g Substanz wurden in 8,2 cm³ Alkohol und 3,81 cm³ NaOH gelöst. Die so ca. 1-proz. Lösung des Na-Salzes wurde vor dem Gebrauch durch ein aschefreies, mit Alkohol befeuchtetes Filter filtriert.

Versuche mit Borat-Natronlauge-Gemischen:

Titer der Lauge = 0,004310. Versuchstemperatur 18°.

Vorversuche hatten gezeigt, dass ganz schwache Trübungen schon bei p_{aH} 12,2 auftreten, dass zwischen p_{aH} 10,7 und 11,9 aber ein Punkt liegt, wo die Flüssigkeit plötzlich undurchsichtig wird.

1. 5 cm³ Borax + 5,99 cm³ NaOH $p_{aH} = 12,14$
 Dazu 0,1 cm³ Indikatorlösung. Ganz schwache Trübung.
 Kein Unterschied bemerkbar, wenn noch 0,3 cm³ Indikatorlösung zugegeben werden.
 2. 5 cm³ Borax + 5,33 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,84$
 Dazu 0,1 cm³ Indikatorlösung. Ganz schwache Trübung.
 Noch einmal 0,3 cm³ Indikatorlösung: Kein Unterschied.
 3. 5 cm³ Borax + 5,17 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,69$
 Beim Zusatz von 0,1 cm³ Indikatorlösung klar
 „ „ „ 0,2 cm³ „ ganz schwache Trübung
 „ „ „ 0,4 cm³ „ schwache Trübung
 Der Farbstoff koaguliert in einigen Minuten.
 4. 5 cm³ Borax + 4,92 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,38$
 Dazu 0,1 cm³ Indikatorlösung klar
 „ 0,2 cm³ „ ganz schwache Trübung
 „ 0,3 cm³ „ mittelstarke Trübung
 „ 0,4 cm³ „ starke Trübung und Koagulation

¹⁾ Wir haben unser Interesse bei allen Indikatoren besonders der Reproduzierbarkeit der Resultate in der Nähe des Umschlagspunktes zugewandt. Man vergleiche *Wo. Ostwald* (Koll. Z. 40, 201 (1926)), nach welchem die Reproduzierbarkeit der Flockungspunkte bei kleinen Flockungszeiten viel besser ist als bei grossen.

Für die Bestimmung des Umschlagsintervalls wurden $0,3 \text{ cm}^3$ Indikatorlösung in genau 15 Sekunden unter Umschwenken zum Puffergemisch gegeben. Das Resultat jedes Versuchs wurde durch Wiederholung bestätigt.

5. 5 cm^3 Borax + 5 cm^3 NaOH $p_{\text{aH}} = 11,49$
Die erste gut wahrnehmbare Trübung entsteht in 10 Sekunden.
In 30 Sekunden wird die Lösung ganz undurchsichtig.
6. 5 cm^3 Borax + $5,05 \text{ cm}^3$ NaOH $p_{\text{aH}} = 11,55$
Trübung in 10 Sekunden; Koagulation in 30 Sekunden.
7. 5 cm^3 Borax + $5,13 \text{ cm}^3$ NaOH $p_{\text{aH}} = 11,64$
Trübung in 15 Sekunden; Koagulation in 45 Sekunden.
8. 5 cm^3 Borax + $5,17 \text{ cm}^3$ NaOH $p_{\text{aH}} = 11,69$
Trübung in 30 Sekunden; Koagulation in 60 Sekunden.
9. 5 cm^3 Borax + $5,30 \text{ cm}^3$ NaOH $p_{\text{aH}} = 11,82$
Trübung in 30 Sekunden; Koagulation in 75 Sekunden.
10. 5 cm^3 Borax + $5,40 \text{ cm}^3$ NaOH $p_{\text{aH}} = 11,89$
Trübung in 45 Sekunden; Koagulation in 90 Sekunden.
11. 5 cm^3 Borax + $5,57 \text{ cm}^3$ NaOH $p_{\text{aH}} = 11,98$
Trübung in 5 Minuten; Koagulation in 10 Minuten.

Der Umschlagsbereich ist also recht breit, erstreckt sich definitionsgemäss eigentlich von $11,5$ — $12,0$, doch können wir zwischen den p_{aH} $11,89$ und $11,98$ recht gut unterscheiden. Der Umschlagspunkt liegt definitionsgemäss bei p_{aH} $11,49$. Wir müssen bedenken, dass wir uns hier in sehr stark alkalischem Gebiet befinden.

Zusatz des Indikators zum basischen Bestandteil des Puffers und Titration mit dem sauren Bestandteil:

Titer der Lauge = $0,003287$.

Je $10,03 \text{ cm}^3$ Natronlauge, $0,3 \text{ cm}^3$ Indikatorlösung enthaltend, werden mit der Borax-Lösung titriert. Die erste Trübung (*Tyndall-Effekt*) tritt ein, wenn $7,00 \text{ cm}^3$ Borax zugeflossen sind. Die Trübung wird sehr deutlich beim Zusatz von $7,20 \text{ cm}^3$ Borax. Das entspricht einem Bereich von p_{aH} $11,93$ — $11,82$. Bei p_{aH} $11,55$ flockt der Indikator sofort aus. Dies war der Punkt, der vorher als Umschlagspunkt gefunden wurde. Lässt man die bei p_{aH} $11,93$ getrüben Lösungen über Nacht stehen, so sammelt sich der Niederschlag zu einer gelatinösen Masse. Die darüber stehende Flüssigkeit ist ganz klar.

Versuche mit Phosphat-Natronlauge-Gemischen:

Titer der Lauge = $0,004310$. Versuchstemperatur 18° .

Es wurden jeweils $0,3 \text{ cm}^3$ Indikatorlösung zugegeben und für gute Durchmischung gesorgt.

1. 5 cm^3 Phosphat + $2,48 \text{ cm}^3$ Lauge $p_{\text{aH}} = 11,43$
Sofort starke Trübung und Koagulation. Dieser Versuch wurde noch 5mal mit demselben Ergebnis wiederholt.

2. 5 cm³ Phosphat + 2,57 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,45$
Zuerst klar. Starke Trübung und Koagulation in 15 Sekunden.
Auch dieses Experiment wurde wiederholt, und zwar mit demselben Resultat.
3. 5 cm³ Phosphat + 3,15 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,54$
Zunächst klar; starke Trübung und Koagulation in 1 Minute.
4. 5 cm³ Phosphat + 3,40 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,58$
Zunächst klar; starke Trübung und Koagulation in 1 $\frac{1}{4}$ Min.

Mit dem Borat-Puffer verstärkten sich die anfänglich schwachen Trübungen allmählich; hier dagegen entstehen in den klaren Lösungen rasch starke Trübungen und die Koagulation folgt sofort.

Der Umschlagsbereich erstreckt sich in diesem Falle von p_{aH} 11,43—11,58, der Umschlagspunkt liegt bei p_{aH} 11,43.

Weitere Experimente wurden mit einer 1-proz. alkoholischen Lösung der freien Indikatorsäure gemacht. Die Arbeitsweise war sonst dieselbe wie oben. Jedes angeführte Resultat wurde durch Wiederholung des Versuchs bestätigt.

1. 5 cm³ Phosphat + 2,48 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,43$
Beim Zusatz des Indikators wird die Lösung sofort stark trübe, wie bei den Versuchen mit dem Natrium-Salz des Indikators.
2. 5 cm³ Phosphat + 2,67 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,46$
Zunächst klar; starke Trübung und Koagulation in 15 Sekunden.
3. 5 cm³ Phosphat + 3,15 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,54$
Koagulation in 30 Sekunden.

Der Umschlagspunkt ist also unverändert geblieben, die Umschlagszone dagegen offenbar breiter geworden.

Einfluss der Temperatur:

Mit der Natriumsalz-Lösung des Indikators.

5 cm³ Phosphat + 2,48 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,43$

1. Lösung auf 50° erwärmt und 0,3 cm³ Indikatorlösung in der üblichen Art hinzugefügt. Die Lösung bleibt klar; beim Abkühlen koaguliert der Indikator.
2. Indikator bei 40° zugegeben. Die Lösung bleibt klar. Bei 35° tritt dann Koagulation ein.
3. Wird Versuch 2 wiederholt und die Lösung durch Wasser rasch abgekühlt, so findet Koagulation bei 30° statt.
4. Indikator bei 30° zugesetzt und Gemisch in ein Bad von 30° gestellt: Koagulation in 30 Sekunden.

Der Einfluss der Temperatur ist also nicht sehr gross, und man wird wohl „bei Zimmertemperatur“ arbeiten dürfen, ohne grosse Fehler befürchten zu müssen.

m-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-m-toluidin (VI).

0,2008 g Substanz wurden mit der äquivalenten Menge (6,38 cm³) NaOH und 13,7 cm³ Alkohol versetzt. Es entstand eine klare Lösung.

Versuche mit Borat-Natronlauge-Gemischen:

Titer der Lauge = 0,004310. Versuchstemperatur 18°.

Vorversuche zeigten, dass das Umschlags- p_{aH} zwischen 11 und 12 liegt. Die Trübungen sind nicht schön; die ausfallenden Teilchen sind zu gross.

In den folgenden, wiederholt mit denselben Resultaten ausgeführten Versuchen wurden immer 0,2 cm³ Indikatorlösung zur Pufferlösung zugesetzt.

1. 5 cm³ Borax + 5,33 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,84$
Bleibt klar.
2. 5 cm³ Borax + 4,92 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,38$
Nach einer Stunde noch klar.
3. 5 cm³ Borax + 4,84 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,24$
Es entsteht sofort eine schwache Trübung.
4. 5 cm³ Borax + 4,76 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,07$
Sofort Trübung, die von selbst zunimmt.

Der Umschlagsbereich liegt also innerhalb p_{aH} 11,07—11,38 und der Umschlagspunkt bei p_{aH} 11,07. Es muss erwähnt werden, dass der Umschlagsbereich dieses Indikators im ungünstigsten Gebiet des Puffersystems liegt.

Versuche mit Phosphat-Natronlauge-Gemischen:

Titer der Lauge = 0,004310. Versuchstemperatur 18°.

Vorversuche ergaben, dass im Gegensatz zum Verhalten im Lauge-Borax-Puffersystem der Indikator im Phosphat-Puffer sehr schöne Trübungen zeigt, wobei die Fällungen an jene von Eisenhydroxyd erinnern.

1. 5 cm³ Phosphat + 2,43 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,42$
Dazu 0,2 cm³ Indikatorlösung. Im ersten Augenblick klar; dann Trübung. Koagulation in 60 Sekunden.
2. Dasselbe wiederholt mit 0,15 cm³ Indikatorlösung: Schwache Trübung erst in 30 Sekunden.
3. 5 cm³ Phosphat + 1,92 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,28$
Dazu 0,1 cm³ Indikatorlösung. 30 Sekunden klar; dann sehr schwache Trübung.
4. Dasselbe mit 0,15 cm³ Indikatorlösung: Sofort schwache Trübung.
5. Dasselbe mit 0,2 cm³ Indikatorlösung: Koagulation.

Die Lage des Umschlagspunktes ist also von der Konzentration des Indikators abhängig.

In den folgenden Versuchen wurden immer 0,2 cm³ Indikatorlösung unter Umschwenken in 15 Sekunden zutropfen gelassen. Nicht nur wurde die Zeit notiert, in welcher eine Trübung entsteht, sondern auch jene der Koagulation. Das Ergebnis jedes Experiments wurde durch Wiederholung bestätigt.

6. 5 cm³ Phosphat + 1,52 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,13$
Sofort mittlere Trübung. Koaguliert in 15 Sekunden.
7. 5 cm³ Phosphat + 1,80 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,24$
Sofort trübe. Koaguliert in 30 Sekunden.
8. 5 cm³ Phosphat + 1,92 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,28$
Bleibt einen Augenblick (weniger als 5 Sekunden) klar und koaguliert in 30 Sekunden.
9. 5 cm³ Phosphat + 2,18 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,36$
Bleibt 10 Sekunden klar. Koaguliert in 30 Sekunden.
10. 5 cm³ Phosphat + 2,43 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,42$
Bleibt 20 Sekunden klar. Koaguliert in 45 Sekunden.
11. 5 cm³ Phosphat + 2,91 cm³ NaOH $p_{aH} = 11,50$
Bleibt 30 Sekunden klar. Koaguliert in 90 Sekunden.

Der Umschlagsbereich ist also recht gross. Auch bei p_{aH} 11,50 findet ja noch Koagulation in 1½ Minuten statt. Der Umschlagspunkt liegt aber bei p_{aH} 11,24, wo sofort beim Mischen Trübung entsteht.

Isonitroso-acetyl-o-aminoazobenzol (VII).

Wir haben durch Auflösen von 0,1452 g Substanz in 14,5 cm³ Alkohol und Filtrieren der schwach trüben Lösung durch ein feuchtes Filter eine ca. 1-proz. alkoholische Lösung vorbereitet und für die Bestimmung des Umschlagspunktes Borax-Salzsäure-Puffergemische verwendet.

Vorversuche zeigten, dass bei grösseren Indikatorkonzentrationen (mehr als 1 Teil Indikatorlösung in 100 Teilen Puffergemisch) der Umschlagspunkt von der jeweiligen Indikatorkonzentration abhängt. Es entstehen auch keine richtigen Trübungen, sondern flockige Ausfällungen des Indikators. Bei kleineren Konzentrationen dagegen sind Trübungen zu beobachten, und der Umschlagspunkt ist von der Konzentration umso unabhängiger, je verdünnter die Lösung an Indikator gewählt wird. Zu klein darf man die Konzentration allerdings auch nicht wählen, um die entstehenden Trübungen sicher erkennen zu können; sie werden auf jeden Fall höchstens von mittlerer Stärke.

Titer der Salzsäure = 0,003859. Versuchstemperatur 20°.

1. 5 cm³ Borax $p_{aH} = 9,23$
Dazu 0,03 cm³ Indikatorlösung. Nach 2 Minuten mittelstarke Trübung.

Dieses Ergebnis, wie übrigens alle anderen, wurde durch Wiederholung bestätigt.

2. 5 cm³ Borax + 0,09 cm³ HCl $p_{aH} = 9,20$
Mittelstarke Trübung in 60 Sekunden.
3. 5 cm³ Borax + 0,42 cm³ HCl $p_{aH} = 9,10$
Mittelstarke Trübung in 30 Sekunden.
4. 5 cm³ Borax + 0,60 cm³ HCl $p_{aH} = 9,05$
Mittelstarke Trübung in 15 Sekunden.
5. 5 cm³ Borax + 0,79 cm³ HCl $p_{aH} = 9,00$
Sofort mittelstarke Trübung.
6. 5 cm³ Borax + 1,20 cm³ HCl $p_{aH} = 8,91$
Sofort mittelstarke Trübung.

Für die Konzentration von 1 Teil der Indikatorlösung in 150 Teilen des Puffergemisches erstreckt sich also der Umschlagsbereich von p_{aH} 9,00—9,23; der Umschlagspunkt liegt bei 9,00.

p-Toluol-azo-isonitroso-acetyl-o-toluidin (VIII).

Durch Auflösen von 0,1582 g Indikatorsäure in 5,03 cm³ Lauge und 61 cm³ Alkohol wurde eine ca. 0,25-proz. Natriumsalz-Lösung des Indikators vorbereitet. Sie musste vor dem Gebrauch filtriert werden.

Vorversuche zeigten, dass diese Substanz bei kleineren Konzentrationen schöne milchige Trübungen ergibt, und dass der Umschlagspunkt bei grösseren Konzentrationen von der verwendeten Indikator- menge abhängt.

In einer ersten Versuchsreihe wurden daher eine Anzahl von Puffergemischen mit Borax-Natronlauge vorbereitet und zu jedem so viel Indikator zugesetzt, bis gerade eine schwache, gut wahrnehmbare Trübung entstand. Die Resultate sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt:

Titer der Lauge = 0,004310. Versuchstemperatur 18°.

Puffermischung		p _H	cm ³ Indikator zugesetzt	Verdünnung ¹⁾ des Indikators im Umschlagspunkt
Borax cm ³	NaOH cm ³			
2,5	0,35	9,40	0,01	285
2,5	0,48	9,45	0,02	149
2,5	0,58	9,50	0,03	103
2,5	0,82	9,60	0,06	65
2,5	1,23	9,80	0,09	41
2,5	1,52	10,0	0,12	35
2,5	1,72	10,2	0,16	28
2,5	1,85	10,4	0,16	28
2,5	1,99	10,6	0,16	28

Aus der oben wiedergegebenen Tabelle ersieht man, dass bei kleinen Indikator-konzentrationen die Umschlagspunkte fast unabhängig von der Indikator-konzentration sind. In diesem Bereich wird die Substanz daher als Indikator brauchbar sein. Etwa 30 Versuche wurden angestellt, um diese Frage näher zu prüfen. Dabei zeigte sich, dass mindestens 0,05 cm³ einer 0,25-proz. Natriumsalz-Lösung des Indikators verwendet werden müssen, damit die Trübungen noch mit Sicherheit erkannt werden können²⁾.

Wir geben einige Versuche wieder, welche das Umschlagsgebiet charakterisieren und welche wir sehr oft wiederholten.

¹⁾ Anzahl cm³ Lösung, welche 1 cm³ der 0,25-proz. Indikator-Lösung enthält.

²⁾ Wir müssen daran erinnern, dass man bei den Farbenindikatoren die verwendete Konzentration auch empirisch festgesetzt hat, und dass bei einfarbigen Indikatoren der Umschlagsbereich je nach der Konzentration sich ändert. Vgl. z. B. Clark, loc. cit. S. 64. Bei Phenolphthalein erscheint eine verdünnte Lösung von p_H = 8,4 noch farblos, während bei Verwendung einer konz. Lösung eine Färbung gut wahrnehmbar ist.

1. 5 cm³ Borax + 0,5 cm³ NaOH p_{aH} = 9,35
Dazu 0,05 cm³ Indikatorlösung (innert 5 Sekunden): 30 Sekunden klar; dann schwache Trübung.
2. Dasselbe mit 0,1 cm³ Indikatorlösung, die in 10 Sekunden zugegeben wurden: Lösung nach 20 Sekunden klar; die später entstehende Trübung ist bedeutend stärker als bei der halben Indikatormenge.
3. 5 cm³ Borax p_{aH} = 9,24
Dazu 0,05 cm³ Indikatorlösung, in 5 Sekunden zugegeben. Es entsteht sofort eine schwache Trübung.
4. Wird hier die doppelte Indikatormenge in 10 Sekunden zugegeben, so ist die Trübung bedeutend stärker.

Also liegt das Umschlagsintervall zwischen p_{aH} 9,24 und 9,35, der Umschlagspunkt bei p_{aH} 9,24. Zu empfehlen ist dabei die Zugabe von 1 cm³ einer 0,25-proz. Lösung zu je 50 cm³ des Puffergemisches, eventuell auch zu je 100 cm³ Puffermischung, nur sind die Trübungen dann etwas schwächer.

Da die Indikatoren IX und X bei der Verwendung von Borax-Natronlauge-Puffergemischen im Umschlagspunkt keine eigentlichen Trübungen zeigten¹⁾, sondern gleich ziemlich grobteilig ausfielen, haben wir sie nicht weiter untersucht. Wie wir aber aus den Titrationsergebnissen ersehen werden, sind sie trotzdem, wenn auch nicht zur Kontrolle der Puffergemische, so doch für Titrationsen verwendbar.

Dass diese Indikatoren keine Trübungen geben, sondern sofort in groben Flocken ausfallen, ist wohl auf die grosse Ordnungsgeschwindigkeit ihrer Molekeln zurückzuführen und darauf, dass das p_H der raschen Koagulation schon bei einem Teilchendurchmesser erreicht wird, welcher noch unter dem für das Auftreten eines *Tyndall*-Effektes erforderlichen liegt.

Indikator XI ist gänzlich unbrauchbar, da die Trübungen ganz unregelmässig entstehen. Oft bildet sich beim Zusatz der benützten 1-proz. alkoholischen Lösung zu der Pufferlösung an der Flüssigkeitsoberfläche ein Film, der beim Umrühren Trübungen hervorruft, und dies bei einem p_{aH} bei welchem beim Fehlen dieses Films die Lösung klar bleiben würde. Einige Beispiele mögen dies erläutern: Zu jedem Puffergemisch wurden 0,2 cm³ einer ca. 1-proz. alkoholischen Indikatorsäurelösung unter Umschwenken in 15 Sekunden zugetropft.

Titer der Lauge = 0,004310.

1. 5 cm³ Borax + 3,14 cm³ NaOH p_{aH} = 9,96
11mal wiederholt: Sofort trübe; trübe in 1¼ Minuten; sofort trübe; trübe in 2 Minuten, in 20 Sekunden, in 20 Sekunden, in 2 Minuten; sofort trübe; sofort trübe; sofort trübe; trübe in 1¼ Minuten.
2. 5 cm³ Borax + 3,50 cm³ Lauge p_{aH} = 10,06
3mal wiederholt: Trübe in 5 Minuten; in 5 Minuten; in ¾ Minuten.

Hier sind offenbar die im theoretischen Teil aufgestellten Bedingungen nicht erfüllt.

Indikator XII. Löst sich leicht zu einer 1-proz. alkoholischen Lösung. Da diese auch in 1-n. Natronlauge Trübungen gibt, ist die Substanz als Indikator nicht brauchbar.

¹⁾ Mit dem Phosphatpuffer wurden keine Versuche angestellt.

Die Ergebnisse der Titrations.

Die eingewogene Säure wurde in einem Überschuss von 0,1-n. (kohlenstofffreier) Lauge gelöst und so viel Indikator zugesetzt, dass am Ende der Titration die Indikatorkonzentration ungefähr dieselbe war wie in den Versuchen mit den Puffergemischen. Titriert wurde mit 0,1-n. HCl. Es wurden immer 1-proz. alkoholische Lösungen der freien Indikatorsäuren benützt. Nur im Falle des Indikators VIII kam eine 0,5-proz. Lösung zur Verwendung, da die Substanz sehr schwer löslich ist. Wichtig bei der Kritik der Resultate ist, ob die Titrations genau reproduzierbare Werte liefern, und nicht, ob die eingewogenen Substanzen zu 100% wiedergefunden werden. Nur dann kann man nämlich 100% zurücktitrieren, wenn die zu titrierende Säure, mit einem Äquivalent der Lauge versetzt, das Umschlags- p_H des verwendeten Indikators besitzt. Dies konnte nur in wenigen Fällen verwirklicht werden; denn es fehlen uns natürlich auch jetzt noch eine ganze Reihe von Indikatoren, um jenes p_H -Gebiet zu besetzen, in welches die den verschiedenen schwachen Säuren zugehörigen Äquivalenzpunkte zu liegen kommen.

Wir haben immerhin versucht, mit Hilfe der auf S. 776 entwickelten Gleichung rechnerisch jene Säuren zu finden, bei deren Titration die Äquivalenzpunkte zwar nicht mit den als Umschlagspunkten der Indikatoren definierten Säurestufen, sondern mit den für die Zwecke der Titrations wichtigeren p_{aH} der ersten sichtbaren, innerhalb ca. 2 Minuten auftretenden Trübungen, bzw. mit dem p_{aH} des Auftretens eines *Tyndall*-Effektes zusammenfallen. Wir erhalten nämlich durch Umformung der genannten Gleichung:

$$K_s = \frac{c \cdot f_i^2 ([H^+] f_i)^2 - ([H^+] f_i) \cdot K_w \cdot f_i}{K_w}$$

Setzen wir an Stelle von $([H^+] f_i)$ die „Trübungspunkte“ der einzelnen Indikatoren, so finden wir, wenn

$$c = 0,1; f_i = 0,697^1); K_w = 10^{-14,13}; t = 18^{\circ}$$

für die Dissoziationskonstanten der Säuren, welche obigen Bedingungen genügen:

Trübungs-indikator	p_{aH} des Trübungspunktes	K_s
IV	9,40	$1,0 \times 10^{-6}$
V	11,93	$8,1 \times 10^{-12}$
VI	11,25	$2,0 \times 10^{-10}$
VII	9,10	$4,1 \times 10^{-6}$
VIII	9,35	$1,3 \times 10^{-6}$

Zur Titration haben wir immer 2 Lösungen vorbereitet, und zwar wurden die eingewogenen Proben der Säure in 50 cm³ fassenden *Erlenmeyer*-Kölbchen in soviel Lauge gelöst, dass weniger als 5 cm³

¹⁾ Vgl. voranstehende Arbeit, S. 755.

0,1-n. HCl genüßten, um den Überschuss derselben zurückzutitrieren. Die Lösungen haben wir mit bestimmten Mengen der Indikatorlösung versetzt, wonach die eine der Lösungen, mit einem Stopfen verschlossen, zunächst als Vergleichslösung diente. Bei dieser Arbeitsweise kann man mit einiger Übung den ersten Umschlag mit grosser Sicherheit beobachten, besonders das Auftreten des *Tyndall*-Effektes, der oft einen schärferen Umschlag gibt als die Ausflockung des Indikators. Dies ist speziell dann der Fall, wenn bei letzterer keine ausgesprochene Trübung entsteht, sondern gröbere Teilchen, Flocken erscheinen.

Titer der Lauge = 0,003287; der Säure = 0,003859 (Phenolphthalein). 1 cm³ HCl entspricht folglich 1,29 cm³ zurücktitrierter NaOH.

Eigentlich müssten wir der genauen Berechnung der Titrationsresultate den mit dem benützten Trübungsindikator bestimmten Säuretiter zu Grunde legen, wie das bei den Titrationen mit den Indikatoren I und II durchgeführt worden ist. Da es sich aber bei den vorliegenden Versuchen in erster Linie um das Aufzeigen der Reproduzierbarkeit der Resultate handelt und nicht um absolute Werte derselben, so sind wir zur Vereinfachung der Berechnung von den durch Phenolphthalein gewonnenen Titern ausgegangen.

Indikator IV.

Dieser Indikator ist der beste der bis jetzt untersuchten Trübungsindikatoren; die Trübungen sind sehr stark und werden durch einen Tropfen Säure hervorgerufen. Die ganze Lösung wird undurchsichtig. Als bald erfolgt Koagulation. Die Niederschläge sind mikrokristallinisch (Nadeln).

Für die Titrationen wurden jedesmal 0,5 cm³ einer 1-proz. alkoholischen Lösung benützt.

a) Benzoessäure. $K = 6,86 \times 10^{-5}$.

Einwage ¹⁾	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Benzoessäure wiedergefunden
0,2214	29,53	2,20	121,93
0,2214	29,54	2,21	121,88
0,2214	29,52	2,20	121,88
0,2214	29,53	2,20	121,93

b) Veronal. $K^{25^{\circ}} = 3,7 \times 10^{-8}$ (*Wood*)²⁾.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Veronal wiedergefunden
0,3036	25,09	4,10	99,69
0,3040	25,10	4,10	99,61
0,3483	25,11	1,85	99,70

¹⁾ 500 cm³ der Stammlösung enthielten 4,4278 g Benzoessäure. Für die Titrationen wurden je 25 cm³ dieser Lösung genommen.

²⁾ *J. K. Wood, Soc.* 89 1831 (1906).

Indikator V.

a) Arsenige Säure. $K^{25^{\circ}} = 6 \times 10^{-10}$ (Wood)¹⁾.

Als Umschlagspunkt wurde das Auftreten des von einer grünen Verfärbung der gelben Lösung begleiteten *Tyndall*-Effektes gewählt. Zusatz jedesmal 0,6 cm³ einer 1-proz. alkoholischen Lösung des Indikators.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% As ₂ O ₃ wiedergefunden
0,2074	31,15	1,25 (1,50)	115,8 (114,5)
0,2046	31,15	1,55 (1,85)	115,8 (114,3)
0,2084	31,15	1,00 (1,20)	116,5 (115,5)
0,2022	31,15	1,60 (1,80)	117,0 (115,9)
0,2039	31,15	1,70 (2,00)	115,5 (113,9)

Titriert man, bis die Trübung sehr deutlich wird, so erhält man die in Klammern angeführten Resultate.

b) Phenol. $K^{20^{\circ}} = 9,2 \times 10^{-11}$ (Kolthoff)²⁾.

Das synthetische Produkt (*Kahlbaum*) wurde destilliert und die Mittelfraktion verwendet. 3,2008 g des Destillates wurden in 248,41 cm³ Lauge gelöst. Das Volumen betrug genau 250 cm³. Von dieser Lösung wurden für jede Titration aus einer Bürette, die gegen das Kohlendioxyd der Luft geschützt war, 15 cm³ herausgenommen, mit weiteren 12,05 cm³ Lauge versetzt und nach Zusatz von 0,5 cm³ Indikatorlösung mit HCl titriert.

Jede Probe enthielt also $\frac{15}{250} \times 3,2008 = 0,19205$ g Phenol und $15 \times \frac{248,41}{250} + 12,05 = 26,98$ cm³ NaOH.

Es wurden bis zum Umschlag verbraucht:

cm ³ HCl	entsprechend % Phenol wiedergefunden
0,70	104,93
0,75	104,88
0,70	104,93
0,70	104,93
0,70	104,93
0,70	104,93

Die Endpunkte waren schärfer beobachtbar als bei der Titration von arseniger Säure, wohl daher, weil die Titrationskurve beim Äquivalenzpunkt steiler verläuft.

¹⁾ J. K. Wood, Soc. 93, 411 (1908).

²⁾ I. M. Kolthoff, R. 39, 674 (1920).

Indikator VI.

a) Arsenige Säure.

Dieser Indikator verhält sich ähnlich wie Indikator V. Der Endpunkt (*Tyndall*-Effekt, grünliche Verfärbung der Lösung) ist aber etwas besser beobachtbar wie mit jenem Indikator, und wenn man mit einer Vergleichslösung arbeitet, so ist der Endpunkt sogar scharf. Zu jeder Probe wurden 0,5 cm³ einer 1-proz. alkoholischen Indikatorlösung zugesetzt.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% As ₂ O ₃ wiedergefunden
0,2042	31,15	4,20	102,5
0,2063	31,15	4,20	102,8
0,2006	31,15	4,55	102,9
0,2088	31,15	3,00	102,4

Wird keine Vergleichslösung benützt, so ist die Endpunktbestimmung bei dieser Titration bedeutend schwieriger, wie aus folgenden 2 Versuchen hervorgeht:

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% As ₂ O ₃ wiedergefunden
0,2034	31,15	4,50	101,3
0,2014	31,15	3,55	103,3

Obwohl die ersten Niederschläge des Indikators amorph sind, werden sie beim Stehen über Nacht krystallin. Die Krystallnadeln gehen von 2 Punkten, die wie durch ein Fädchen verbunden sind, büschelförmig aus. Das ganze Bild erinnert stark an das durch Eisenspäne sichtbar gemachte Kraftfeld eines Stab-Magneten.

b) Phenol.

Dieselbe Stammlösung wurde benützt, welche für Indikator V in Verwendung kam. Also enthielt jede Probe von 15 cm³, zu der noch 12,05 cm³ NaOH zugefügt wurden, 0,19205 g Phenol und 26,98 cm³ NaOH. Die Indikatormenge wurde, ohne Einfluss auf die Resultate, absichtlich zwischen 0,4—0,6 cm³ variiert. Der Umschlag ist scharf.

Verbrauch an HCl in cm ³	% Phenol wiedergefunden
2,20	97,16
2,20	97,16
2,15	97,40
2,23	97,00
2,18	97,24
2,15	97,40

Bei einer langsam ausgeführten Titration fallen einige Flocken des Indikators in der Nähe des Umschlagspunktes aus; aber erst beim Erreichen jenes Punktes entsteht eine Trübung. Die Lösung schimmert dann grünlich.

c) p-Chlorphenol. $K = 4,1 \times 10^{-10}$ (Lundén)¹⁾.

Zu jeder Probe wurden 0,5 cm³ Indikatorlösung zugesetzt.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Chlorphenol wiedergefunden
0,2524	25,10	0,75	100,87
0,2528	25,10	0,70	100,90
0,2518	25,10	0,80	100,76
0,2526	25,10	0,72	100,86

d) Glycocoll. $K_S^{20} = 1,2 \times 10^{-10}$ (Kolthoff²⁾, Michaelis³⁾).

Die Methodik war dieselbe wie bei den anderen Titrationen. Zusatz von 0,5 cm³ Indikatorlösung.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Glycocoll wiedergefunden
0,1302	24,12	2,40	99,59
0,1314	24,12	2,25	99,57
0,1325	24,12	2,10	99,62

Der eigentliche Umschlagspunkt, bei welchem eine ganz starke Trübung entsteht, wird durch weitere 4 Tropfen HCl erreicht. Ein Ungeübter würde also z. B. ohne Benützung einer Vergleichslösung vielleicht 2,60 statt 2,40 cm³ HCl verbrauchen und 98,36% Glycocoll wiederfinden.

e) Alanin. $K_S = 9 \times 10^{-10}$ (Winkelblech)⁴⁾.

Zu jeder Probe 0,5 cm³ Indikatorlösung.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Alanin wiedergefunden
0,1610	25,10	2,80	97,66
0,1598	25,10	3,00	97,25
0,1621	25,10	2,65	97,90

¹⁾ H. Lundén, Z. physikal. Ch. **70**, 253 (1910); **54**, 532 (1906).

²⁾ loc. cit.

³⁾ L. Michaelis und P. Rona, Bioch. Z. **49**, 232 (1913).

⁴⁾ K. Winkelblech, Z. physikal. Ch. **36**, 546, 587 (1901).

Indikator VII.

Dieser Indikator gibt sehr schöne Trübungen, die in der Nähe des Umschlagpunktes mit einem Tropfen der 0,1-n. Säure hervorgerufen werden. Bei den folgenden Titrationen wurden je 0,15 cm³ einer 1-proz. alkoholischen Lösung des Indikators benützt.

a) Benzoesäure.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Benzoesäure wiedergefunden
0,2980	25,10	1,89	99,91
0,2978	25,10	1,90	99,94
0,2996	25,09	1,80	99,72
0,2992	25,09	1,79	99,90

b) Zimtsäure. $K = 3,7 \times 10^{-5}$

Beim Zusatz von Säure zur alkalischen Zimtsäurelösung fällt diese Säure dort, wo die Salzsäure in die Lösung kommt, in Flocken aus, geht aber beim Umschwenken sofort wieder in Lösung. Dieser Effekt verhindert die scharfe Beobachtung des Umschlages nicht.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Zimtsäure wiedergefunden
0,3492	25,09	2,65	99,96
0,3486	25,08	2,65	100,08
0,3526	25,08	2,40	100,05

Indikator VIII.

Benzoesäure.

Von einer 1/2-proz. alkoholischen Lösung des Indikators wurden jedesmal 0,25 cm³ zugesetzt.

Einwage ¹⁾	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Benzoesäure wiedergefunden
0,2214	29,52	2,10	121,43
0,2214	29,49	2,10	121,29
0,2214	29,53	2,10	121,47
0,2214	29,53	2,10	121,47

Im Umschlagpunkt entsteht eine Trübung. Ein weiterer Tropfen Säure bewirkt Koagulation des Indikators.

¹⁾ Stammlösung, vgl. S. 787, Anm. 1.

Indikator IX.

Je 0,5 cm³ einer 1-proz. alkoholischen Lösung zu 30 cm³ der zu titrierenden Lösung. Der Indikator zeigt im Umschlagspunkt keine Trübung, sondern flockt gleich aus, was die Genauigkeit der Ablesung aber nicht vermindert.

Benzoessäure.

Einwage ¹⁾	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Benzoessäure wiedergefunden
0,2214	29,53	2,20	120,93
0,2214	29,52	2,15	120,87
0,2214	29,47	2,10	120,96

Indikator X.

Verwendet wurde eine 1-proz. alkoholische Lösung des Indikators; zu jeder Probe wurden 0,5 cm³ derselben zugesetzt. Die erste schwache Trübung wurde als Endpunkt gewählt.

a) Benzoessäure.

Einwage ¹⁾	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Benzoessäure wiedergefunden
0,2214	29,53	1,95	122,38
0,2214	29,52	1,95	122,33
0,2214	29,50	1,95	122,24

Zusatz von noch zwei Tropfen Säure bewirkt Flockung des Indikators.

b) Veronal.

Einwage	cm ³ NaOH zugesetzt	Verbrauch an HCl in cm ³	% Veronal wiedergefunden
0,3378	25,10	1,55	103,43
0,3382	25,10	1,45	102,89

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Stammlösung, vgl. S. 787, Anm. 1.

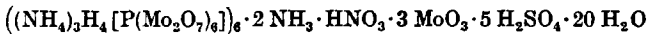
Über die Reduktion der Phosphormolybdänsäure zu „Molybdänblau“
und über die quantitative Bestimmung von Phosphat- neben Silikat-
und Arsenationen in der Biologie

von Ernst Tschopp und Emilio Tschopp.

(29. IV. 32.)

Die Bestimmung der Phosphorsäure als Heteropolysäure, als Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure, hat zuerst *Sonnenschein* angegeben, jedoch erfuhr jene aus dem Jahr 1851 stammende Fällungsmethode im Laufe der Zeit eine grosse Zahl von Modifikationen. Wir verzichten hier auf eine Aufzählung aller Methoden, wir möchten nur das Fällungsverfahren von *Woy*¹⁾ erwähnen. Versetzt man nämlich eine orthophosphorsäurehaltige Lösung mit Ammoniumnitrat, genügend Salpetersäure und einem Überschuss an Ammoniummolybdat, so fällt, wenn genügend Phosphationen vorhanden sind, bei beginnender Siedehitze sofort alle Phosphorsäure als gelbes Ammoniumphosphormolybdat aus. Ist aber die Phosphatmenge sehr gering, dann erhält man bloss eine gelbe Lösung, weil der Niederschlag in Salpetersäure etwas löslich ist.

Nach neueren Angaben besitzt der gelbe Niederschlag die Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und enthält immer, wenn genügend Molybdänsäure vorhanden war, auf 1 Mol P_2O_5 24 Mol MoO_3 . Ist aber Phosphorsäure im Überschuss vorhanden, so bilden sich lösliche molybdänärmere Salze. Die Lösung muss reichlich Salpeter-²⁾ oder Schwefelsäure enthalten, und zwar erfordert 1 mg P_2O_5 11,6 mg Salpetersäure zur Ausfällung. Ein Überschuss ist bei der Fällungsmethode zu vermeiden, da nämlich der Niederschlag durch Salpetersäure wieder gelöst wird. Bei Gegenwart von Schwefel- und Salpetersäure soll nach *v. Fellenberg*³⁾ der Phosphormolybdänkomplex eine beträchtliche Menge Schwefel- und Salpetersäure enthalten, so dass eine „Riesemolekel“ von der Formel



entstehen soll.

Enthält die Lösung lösliche Kiesel- oder Arsensäure, so wird die Phosphorsäurereaktion beeinträchtigt, weil diese Ionen ebenfalls mit der Molybdänsäure Heteropolysäuren bilden. Oxalsäure, Zitronensäure, Milchsäure usw. können die Bildung des gelben Niederschlages, wie wir weiter unten noch sehen werden, verzögern, ja unter Umständen sogar ganz verhindern.

Erhitzt man den gelben Niederschlag längere Zeit auf 160—180°, so erhält man ein Ammoniumphosphormolybdat von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3]$ mit 1,6535% P; wird er aber schwach geglüht, so erhält man einen schwarz-grünen Rückstand, der 1,7254% P enthält.

Freie Molybdänsäure und Molybdate reagieren mit gewissen Phenolen unter bestimmten Bedingungen nicht oder nur langsam. Bei Anwesenheit von Phosphationen

¹⁾ *Woy*, Ch. Z. 21, 442 (1897).

²⁾ *Ishibashi*, Z. anal. Ch. 84, 269 (1931).

³⁾ *v. Fellenberg*, Mitt. 21, 205 (1930).

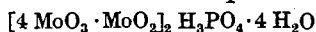
erweist sich indes die Molybdänsäure als starkes Oxydationsmittel, sie ist dann imstande, unter gleichzeitiger Bildung von Molybdänblau, jene Phenole (Aminophenole, Naphthole, Aminonaphthole) in Chinone überzuführen.

Durch die koordinative Bindung in der aus Phosphorsäure und salpetersaurer Ammoniummolybdatlösung leicht entstehenden Phosphormolybdänsäure wird beispielsweise das Molybdäntrioxyd befähigt, bei geringer Acidität, wie *Feigl*¹⁾ zeigen konnte, Benzidin zu oxydieren, wobei durch das gleichzeitig entstehende Molybdän- und Benzidinblau eine Vertiefung der Färbung erreicht wird.

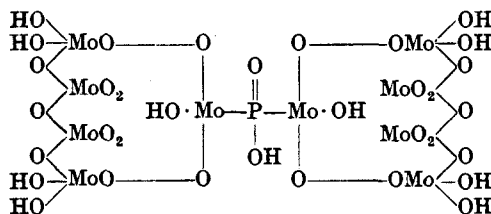
Ebenso wie Benzidin oder Tetramethyl-diamino-diphenyl-methan, wird auch Pyrrol²⁾, besonders in Gegenwart von Eisenionen durch Phosphor- oder Silicomolybdänsäure in Pyrrolblau übergeführt, was kolorimetrisch ausgewertet werden kann.

Wie die Phosphormolybdänsäure, bildet auch die Phosphorwolframsäure mit wirk-samen Reduktionsmitteln blaue Produkte („Wolframblau“). Es sei vor allen Dingen hier die Veröffentlichung von *Pincussen* und Mitarbeitern³⁾ erwähnt, in der eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Wolfram mitgeteilt wird.

*Denigès*⁴⁾ hat neuerdings wiederum darauf hingewiesen, dass das Molybdänblau, „Coeruleus“-Blau, nur unter bestimmten Bedin-gungen dieselbe Zusammensetzung aufweise. Temperatur, Aciditäts-grad, Salzgehalt und anderes mehr ist von Einfluss. Die blaue Farbe, welche durch Reduktion der Molybdänsäure entsteht, verschwindet, wenn der Schwefelsäuregehalt unter 25% sinkt, vorausgesetzt, dass keine Phosphat-, noch Arsenationen vorhanden sind. Bei Anwesen-heit jener Ionen aber bleibt die blaue Farbe, auch wenn die Schwefel-säurekonzentration verändert wird, erhalten. Nur dieses blaue Pro-dukt geht beim Schütteln mit Äther völlig in diesen über. Bei Abwesenheit von Phosphationen entsteht nämlich ein Molybdänoxyd von der Formel $4\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2$ ⁵⁾ (*Denigès*), welches aber in Äther unlöslich ist. Bei Gegenwart eines Überschusses an Molybdänsäure verbindet sich jedoch das Phosphation (Arseniation) bei Anwesen-heit eines wirksamen Reduktionsmittels mit obigem Molybdänoxyd zu der komplexen, ätherlöslichen Phosphormolybdänsäure⁶⁾:



Dieses Molybdänblau besitzt ein Molekulargewicht von 1578 und hat nach *Denigès* folgende Strukturformel:



1) *Feigl, Krumholz*, Mikrochemie, *Pregl-Festschr.* S. 82 (1929); B. 62, 1138 (1929).

2) *Berg*, Mikrochemie, *Emich-Festschr.* S. 18 (1930).

3) *Pincussen*, Bioch. Z. 234, 19 (1931).

4) *Denigès*, Mikrochemie, *Pregl-Festschr.* S. 27 (1929); C. r. 171, 802 (1920); 186, 1052 (1928).

5) MoO_3 und MoO_2 sind farblos, ihr Komplex dagegen ist blau.

6) *Malowan*, Z. anal. Ch. 84, 209 (1931).

Sind nur Arsenationen vorhanden, so tritt an Stelle von P das As-Atom, wodurch sich das Molekulargewicht auf 1670 erhöht.

In alkalischer Lösung soll aber nach *Pincussen* und Mitarbeitern¹⁾ die Coeruleo-
verbindung „höchstwahrscheinlich“ eine andere Zusammensetzung aufweisen.

Beeinträchtigt wird diese Reaktion durch gleichzeitig anwesende lösliche Kieselsäure. Dieselbe bildet mit Molybdaten eine komplexe Silicomolybdänsäure, und in dieser ist das Molybdän gleichfalls befähigt, mit gewissen Phenolen, Naphtolen usw. zu reagieren. In der Molybdäntrioxydmolekel werden offenbar die Stabilitätsverhältnisse durch eine koordinative Bindung derartig verändert (*Feigl, Spiro*), dass eine Reaktion zu niederen Molybdänoxyden leichter erfolgen kann.

Die Reduktion des gelben Phosphormolybdänkomplexes zu blaufärbtem Molybdänoxyd zur kolorimetrischen Bestimmung kleinster Phosphatmengen in biologischem Material haben erstmals *Taylor* und *Miller*²⁾ angewendet. Sie verwendeten als Reduktionsmittel eine 5-proz. Phenylhydrazinlösung. *Bell* und *Doisy*³⁾ haben einige Jahre später jene Methode abgeändert, indem sie die umständliche Fällung und das Waschen des gelben Phosphormolybdat-Niederschlages umgingen. Fast gleichzeitig wurde von *Wu*⁴⁾ und *Denigès*⁵⁾ gezeigt, dass unter bestimmten Bedingungen das komplex gebundene Molybdäntrioxyd im Phosphormolybdatniederschlag gegenüber dem ungebundenen Molybdäntrioxyd eine veränderte Reaktionsfähigkeit besitzt. *Feigl*⁶⁾ hat diese Verhältnisse später genauer studiert. Das Hydroxylamin, das Tannin und einige Phenole besitzen nach *Bell* und *Doisy* die Eigenschaft, nur die komplex gebundene Molybdänsäure im Phosphormolybdänkomplex, nicht aber die Molybdänsäure allein, zu blaufärbten Produkten zu reduzieren. Die Autoren halten unter den Phenolen das Hydrochinon für die bestgeeignete Substanz hiezu. Die entstehende Blaufärbung wird durch Bicarbonatzusatz verstärkt, und da das entstehende Chinon eine grünliche Färbung bedingt, muss letzteres durch Bisulfitzusatz in Hydrochinon übergeführt werden. Bis zur Entwicklung der vollen Farbenintensität muss man aber 15 Minuten warten, doch setzt schon nach dieser Zeit ein Abblässen der Färbung ein.

Gross ist die Zahl der Methoden und deren Modifikationen, welche auf einer Reduktion der komplex gebundenen Molybdänsäure des Ammoniumphosphormolybdates und der dadurch bedingten Blaufärbung beruhen, vgl. *Briggs*⁷⁾ und viele andere, *Randes, Knudsohn*⁸⁾, *Benedict*⁹⁾, *Martland, Robison*¹⁰⁾, *Cluskey*¹¹⁾, *Whitehorn*¹²⁾, *Stanford, Wheatley*¹³⁾,

1) *Pincussen*, *Bioch. Z.* **233**, 344 (1931).

2) *Taylor, Miller*, *J. Biol. Chem.* **18**, 215 (1914).

3) *Bell, Doisy*, *J. Biol. Chem.* **44**, 55 (1920).

4) *Wu*, *J. Biol. Chem.* **43**, 189 (1920).

5) *Denigès*, *C. r.* **171**, 17 (1920); **184**, 687 (1927).

6) *Feigl*, *Z. anal. Ch.* **61**, 454 (1922); **74**, 386 (1928); *B.* **62**, 1138 (1929).

7) *Briggs*, *J. Biol. Chem.* **53**, 13 (1922).

8) *Randes, Knudsohn*, *J. Biol. Chem.* **55**, 53 (1923).

9) *Benedict, Theis*, *J. Biol. Chem.* **61**, 163 (1924).

10) *Martland, Robison*, *Biochem. J.* **18**, 765 (1924).

11) *Mc. Cluskey*, *C.* **1925**, II. 1077.

12) *Whitthorn*, *J. Biol. Chem.* **62**, 133 (1924).

13) *Stanford, Wheatley*, *Biochem. J.* **19**, 697 (1925).

*Havard, Reay*¹⁾, *Youngburg* und *Mitarbeiter*²⁾, *Warkany*³⁾, *Rimington*⁴⁾, *Kay, Robison*⁵⁾, *Benett*⁶⁾ usw. *Denigès* hat fast gleichzeitig mit *Bell* und *Doisy* eine quantitative, direkte kolorimetrische Phosphorbestimmung veröffentlicht, welche auf denselben Prinzipien aufgebaut, die Reduktion der Molybdänsäure im Phosphormolybdänkomplex durch Stannochlorid⁷⁾ in saurer Lösung bewerkstelligt. Diese Methode wird von *Benazet*⁸⁾, *Wrangell*⁹⁾, *Scharrer*¹⁰⁾, *Green*¹¹⁾, *Pfeilsticker*¹²⁾ und vielen andern empfohlen. Leider hält sich die Stannochloridlösung nur kurze Zeit, und muss jedesmal frisch bereitet werden, während die organischen Reduktionsmittel, wie sie die Methoden von *Bell* und *Doisy*, *Briggs*, *Fiske* und *Subbarow*¹³⁾, *Tschopp*¹⁴⁾ und andere verwenden, doch längere Zeit haltbar sind.

Fiske und *Subbarow* haben nun im Jahre 1925 eine Methodik angegeben, welche die Mängel der früheren Methoden beseitigt. Die Autoren reduzieren, wie *Briggs*, bzw. *Bell* und *Doisy*, die Molybdänsäure im Phosphormolybdänkomplex in schwefelsaurer Lösung zu Molybdänblau, indem sie als Reduktionsmittel nicht mehr Hydrochinon, das in grossem Überschuss und bei längerer Einwirkung auch die Molybdänsäure reduziert, sondern die 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure verwenden, welche unter dem Namen „Eikonogen“ von den „*Agfa*“-Werken vertrieben wird. *Lohmann* und *Jendrassik*¹⁵⁾ haben die *Fiske*'sche Methode etwas modifiziert, indem sie die Farbe bei 27° entwickeln. *Tschopp* hat gezeigt, dass an Stelle der 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure ebenso gut „*Rodinal*“ (p-Aminophenol), gelöst in Bisulfit-Sulfit, verwendet werden kann. Nach *Vásárhelyi*¹⁶⁾ sollen jedoch die 2,3,6- und die 2,8,6-Amino-naphthol-sulfosäure bessere Resultate geben, als das von *Fiske* empfohlene „Eikonogen“.

Überblickt man die Liste der bisher zur Untersuchung gelangten organischen Substanzen, so zeigt sich, dass sämtliche Entwicklercharakter zeigen. Einige von uns untersuchte Entwickler (Hydrochinon, Adurol, Pyrogallol, Brenzcatechin, Resorcin und noch andere mehr) jedoch haben eine Reihe von Nachteilen, welche die Verwendung dieser Körper zur Reduktion des Molybdäns im komplexen Phosphormolybdät ausschliessen. Die langsame Entwicklung der Blaufärbung, auch in der Wärme, eine gewisse Farbschwäche, besonders in Gegenwart eines etwas grösseren Gehaltes an Chloriden, Sulfaten, Nitriten¹⁷⁾ usw., sowie die grosse Empfindlichkeit der Reaktion gegen schon geringe Schwankungen in der Acidität sind als Nachteile zu nennen.

- 1) *Havard, Reay*, Biochem. J. **19**, 882 (1925).
- 2) *Youngburg, Pucher, Day*, J. Biol. Chem. **62**, 31 (1924).
- 3) *Warkany*, Bioch. Z. **190**, 336 (1927).
- 4) *Rimington*, Biochem. J. **18**, 1297 (1924).
- 5) *Kay, Robison*, Biochem. J. **18**, 755 (1924).
- 6) *Benett*, J. Lab. Clin. Med. **13**, 251 (1927).
- 7) *Hüttig*, Ch. Z. **47**, 341 (1923).
- 8) *Benazet*, Bull. Soc. chim. biol. **11**, 1087 (1929).
- 9) *Wrangell*, Landw. Jahrb. **63**, 669 (1926).
- 10) *Scharrer*, Fortschr. d. Landw. **2**, 80 (1927).
- 11) *Green*, J. Agric. Sc. **18**, 372 (1929).
- 12) *Pfeilsticker*, Z. anal. Ch. **82**, 276 (1930).
- 13) *Fiske, Subbarow*, J. Biol. Chem. **66**, 375 (1925).
- 14) *Tschopp*, Helv. **10**, 843 (1927); Bioch. Z. **302**, 267 (1928); *Abderhalden's Handb. biol. Arbeitsmeth.*, Abt. IV, Teil **13**, 377—434 (1931).
- 15) *Lohmann, Jendrassik*, Bioch. Z. **178**, 419 (1926).
- 16) *Vásárhelyi*, Mikrochemie, *Pregl-Festschr.*, S. 329 (1929).
- 17) *Maschke*, Z. anal. Ch. **12**, 384 (1873).

Um diese Nachteile auszuschliessen, wurden von einigen Autoren eine Reihe von Phenolen und Naphtholen auf ihre Brauchbarkeit für die kolorimetrische Phosphatbestimmung untersucht. So halten *Feigl* und *Kleinmann*¹⁾, *Riegler*²⁾, *Zinzadze*³⁾ das Hydrazin für geeigneter, als das von *Taylor* und *Miller*, *Terada*⁴⁾, *Spiegel* und *Maass*⁵⁾ empfohlene Phenylhydrazin. *Bordeianu*⁶⁾ empfiehlt Glycin in stark salpetersaurer Lösung. *Vásárhelyi* glaubt, dass die 2,3,6-Amino-naphthol-sulfosäure als Ersatz für die von *Fiske* und *Subbarow* angegebene 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure in Betracht käme.

Eine Anzahl von Autoren bedienen sich wiederum anorganischer Reduktionsmittel; so verwenden *Denigès*, *Wrangell* usw. das Stannochlorid in saurer Lösung, *Gaspary y Arnal*⁷⁾ Antimontrichlorid, *Tisdall*⁸⁾, *Barrenscheen*⁹⁾ und Mitarbeiter, *Brehme*, *Lepski*¹⁰⁾ usw. Kaliumferrocyanid, welches in salzsaurer Lösung die komplexe Molybdänsäure zu einem grünerfärbten Molybdänoxid reduziert.

Zahlreiche organische Reduktionsmittel, besonders aus der Phenol- und Naphtholreihe, wurden bis jetzt auf ihre Brauchbarkeit hin geprüft. So untersuchten: *Taylor* und *Miller* Phenylhydrazin (-hydrochlorid), Hydrazinsulfat (Chlorid); *Fiske* und *Subbarow* 5-Amino-saligenin, 2-Chlor-4-methyl-aminophenol, 2,4-Diamino-phenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 1,2,6- und 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure. Monochlorhydrochinon, 2,5-Dichlorhydrochinon, p-Methylaminophenol; *Vásárhelyi* 1,2,4-, 1,8,4-, 2,3,6-, 2,8,6-Amino-naphthol-sulfosäure, 1,8,2,4-, 1,8,3,6-, 1,8,4,6-, 2,8,3,6-Amino-naphthol-disulfosäure; *Feigl* Benzidin und *Tschopp* p-Aminophenol (-hydrochlorid), p-Methyl-amino-m-methylphenolsulfat (-hydrochlorid), Monomethyl-p-aminophenol, (-sulfat), p-Oxyphenylglycin, p-Aminophenol-hydrochlorid, „Chloranol“ (= Methyl-p-aminophenol plus Chlorhydrochinon), „Adurof“, Hydrochinon, „Eikonogen“ (= 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure).

Wir haben noch weitere Körper aus der Phenol- bzw. Naphtholreihe in den Bereich unserer Untersuchung gezogen, da ja hier die theoretischen Möglichkeiten zur Chinon, bzw. Chinonimid- bzw. Naphthochinon- bzw. Naphthochinonimid-Bildung vorhanden sind. So entsteht beispielsweise aus dem Hydrochinon durch Oxydation das Chinon, wobei 2 Wasserstoffatome verfügbar werden, welche auf die Molybdänsäure des Phosphormolybdänkomplexes reduzierend wirken; umgekehrt kann nun das Chinon durch Reduktion mit Natriumbisulfid wiederum leicht in Hydrochinon zurückverwandelt werden¹¹⁾. Bei der Oxydation vieler p-Derivate des Benzols, so z. B. p-Aminophenol, entsteht ebenfalls Chinon bzw. Chinonimid, die wiederum durch Reduktion mit Bisulfid in p-Aminophenol übergehen.

Da von Resorcin beispielsweise kein Chinon bekannt ist, und dieses m-Dioxybenzol, wie wir zeigen konnten, ein schlechtes Reduk-

1) *Feigl, Kleinmann, Bioch. Z.* **99**, 45 (1919).

2) *Riegler, Bull. Acad. Roumaine* **2**, 272 (1926).

3) *Zinzadze, Z. anal. Ch.* **82**, 383 (1930).

4) *Terada, Bioch. Z.* **149**, 426 (1924).

5) *Spiegel, Maass, B.* **36**, 512 (1927).

6) *Bordeianu, Ann. Sc. Jassy* **14**, 353 (1926).

7) *Gaspary y Arnal, Anales Soc. Esp. Fis. Quim.* **26**, 181 (1928).

8) *Tisdall, J. Biol. Chem.* **50**, 329 (1922).

9) *Barrenscheen, Doleschall, Popper, Bioch. Z.* **177**, 39 (1926).

10) *Brehme, Lepski, Klin. Wochschr.* **6**, 1905 (1927).

11) *Rzymkowski, Camera* **9**, 128 (1931); *Pinnow, Z. wiss. Phot.* **13**, 2, 44 (1914); *Z. El. Ch.* **19**, 262 (1911).

tionsmittel für den Phosphormolybdänkomplex darstellt, konnte theoretisch sowohl die Stellung der OH-Gruppen in den Phenolen bzw. in den Naphtholen als auch die Stellung der NH₂-Gruppen von Bedeutung sein. Schliesslich musste noch die Wirkung der NH₂-Gruppen in den Aminophenolen resp. in den Aminonaphtholen untersucht werden. Da Metaverbindungen chemischen Angriffen mehr Widerstand entgegenzusetzen als Ortho- und Paraderivate, so wurden ganz besonders letztere näher betrachtet. Naphthole, Aminonaphthole und noch einige weitere Naphtalinderivate wurden in den Bereich unserer Untersuchung hereingezogen, weil beispielsweise ihre Hydroxylverbindungen Phenolcharakter zeigen, nur sind in den Naphtholen die OH-Gruppen leichter ersetzbar als in den Phenolen usw.

Weiter musste untersucht werden, ob Substitutionen, sowohl in der Amino- als auch in den Hydroxyl-Derivaten, das Reduktionsvermögen beeinträchtigen.

Es wurden daher zahlreiche aromatische Körper auf ihre Reduktionswirkung gegenüber der Molybdänsäure des Phosphormolybdänkomplexes hin geprüft. Für die Prüfung auf ihr Verhalten gegen den Phosphormolybdänkomplex kamen alle in einer 0,2-proz. Lösung zur Anwendung (eventuell unter Zusatz von wenig Alkohol). Als Lösungsmittel wurde eine Natriumbisulfit-Natriumsulfit-Lösung verwendet, welche 20 g Natriumbisulfit (reinst, trocken) und 1 g Natriumsulfit (rein, kryst.) in 100 cm³ destilliertem Wasser enthielt. Sämtliche nun zu erwähnende aromatische Körper reduzieren bei 60° unter den obigen Bedingungen den Phosphormolybdänkomplex zu Molybdänoxyden. Auffällig ist nur zunächst, dass bei Meta- und Orthoverbindungen der Eintritt der maximalen Färbung, auch in der Wärme, relativ spät, manchmal erst nach Stunden, erreicht wird. Oft erhält man nur blaugrüne Töne.

Der Einfachheit halber erwähnen wir die Reduktionsmittel nach ihrer Reduktionswirkung im Vergleich zu Hydrochinon, bzw. zu 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure.

a) Es reduzierten schwächer als Hydrochinon: Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Orcin, Rhodizonsäure, Gallussäure, m-Toluyldiamin, o-Aminophenol, m-Amino-phenol, p-Amino-azobenzol, p-Dimethylamino-benzaldehyd, Phenylglycin, p-Dichlorbenzol, Hydroxylamin, Äthylendiamin-hydrat, α -Naphthol, β -Naphthol, α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, 1,5-, 1,4- und 2,6-Naphthol-sulfosäure, 2,3,6-naphthol-disulfosaures Natrium, 1,5- und 1,7-Naphthylamin-sulfosäure, 2,3,6-, 2,8,6-Aminonaphthol-sulfosäure, 1,8,3,6-Amino-naphthol-disulfosäure usw.

b) Es reduzierten gleich stark wie Hydrochinon: Chinon, Hydrazinhydrat, naphthochinon-sulfosaures Natrium, m-Aminobenzoyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure.

c) Es reduzierten stärker als Hydrochinon: p-Aminophenol, p-Aminophenol-hydrochlorid, 2,4-Diamino-phenol-hydrochlorid, p-Phenylendiamin, o-Methyl-p-phenylendiamin, p-Methylaminophenol-sulfat, 4-Methylamino-3-methylphenol-sulfat(-hydrochlorid), p-Oxyphenylglycin, 3-Amino-2-oxybenzylalkohol, Phenylhydrazin-chlorhydrat(-sulfat), α -Naphthochinon, 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, wird die Reduktionswirkung jener aromatischen Verbindungen erhöht, bei welchen die NH_2 - oder die OH -Gruppen in Parastellung zueinander stehen (Hydrochinon, p-Phenylendiamin, o-Methyl-p-phenylendiamin). Die maximale Reduktionswirkung geben nun Körper aus der aromatischen Kohlenwasserstoffreihe, die eine oder mehrere OH - und NH_2 -Gruppen enthalten, jedoch muss dann je eine dieser genannten Gruppen in Parastellung sein (p-Aminophenol, 2,4-Diaminophenolhydrochlorid, p-Methylaminophenol-sulfat, m-Methyl-p-monomethylaminophenol-sulfat, p-Oxyphenylglycin).

Schwieriger liegen nun die Verhältnisse bei den Naphtholsulfo- bzw. Amino-naphtholsulfosäuren. Wir fanden in der Naphtholreihe bis jetzt bloss das 1,4-Naphthohydrochinon und unter den Aminonaphtholen bloss die schon von *Fiske* und *Subbarow* angegebene 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure brauchbar. Bei den meisten übrigen der eben genannten Säuren liegen die Verhältnisse ungünstiger, weil bei Gegenwart vieler Salze¹⁾ die Phosphormolybdänsäure nicht zu rein blauen Produkten reduziert wird, so dass ein Vergleich mit der Standardlösung unmöglich wird.

Andere wiederum zeigen eine mehr oder weniger gelbliche Eigenfarbe, oder sind in Wasser schwer löslich. Viele geben leider mit Nitrit mehr oder weniger stark (gelb) gefärbte Lösungen. Lässt man beispielsweise Salpetersäure auf α -Naphthol-mono- oder -disulfosäure einwirken, so werden die Sulfo- durch Nitrogruppen ersetzt, und man erhält das stark gelbgefärbte Dinitro-(Mononitro)- α -naphthol.

Wie das Chinon, so geht auch das α -Naphthochinon bei Gegenwart von schwefliger Säure sehr leicht in Dioxynaphthalin (Naphthohydrochinon) über, welches, wie das Hydrochinon, reduzierende Eigenschaften besitzt.

Das Hydrochinon und die freien Aminophenole zersetzen sich leicht, besonders an feuchter Luft im Licht. In Bisulfit gelöst halten sie sich jedoch lange unzersetzt. Zusatz von wenig Schwefelsäure hält die Zersetzung stark auf; denn die Aminophenole bilden mit Säuren sehr beständige Salze (p-Aminophenol-hydrochlorid, Monomethyl-p-aminophenol-sulfat, 4-Methylamino-3-methylphenol-sulfat usw.).

Wenn man diesen Tatsachen Rechnung trägt, so fällt es schwer, aus der Gruppe c dasjenige Reduktionsmittel herauszugreifen, welches nur mit den Heteropolysäuren von Phosphat-, Arseniat- und Silikationen rein blau gefärbte Produkte von konstanter Zusammensetzung liefert.

Obwohl alle in der Gruppe c genannten aromatischen Körper jener Forderung gerecht werden, so haben wir uns auch aus wirtschaftlichen Gründen entschlossen, neben den in der Gruppe c angeführten Reduktionsmitteln (p-Aminophenol-, „Rodinal“, p-Aminophenol-hydrochlorid, Monomethyl-p-aminophenol-m-methylsulfat = „Metol“, p-Oxyphenylglycin = „Glycin“, 1,2,4-Amino-naphthol-sulfosäure = „Eikonogen“, besonders das ohne Mühe erhältliche,

¹⁾ *Vági*, Z. anal. Ch. **66**, 14, 101 (1925); *Nixon*, ebenda, **65**, 82 (1924); *Llovay*, ebenda, **33**, 223 (1894); *Rodillon*, J. pharm.-chim. **26**, 376 (1923); *Leffmann*, Am. J. Pharm. **95**, 110 (1923) usw.

billige p-Methylamino-phenol-sulfat = „Photo-Rex“, zur Reduktion der Phosphormolybdänsäure und der Heteropolysäuren von Arsensäure und Kieselsäure zu empfehlen.

Wie bei den von *Fiske* und *Subbarow* angegebenen 1,2,4-Aminonaphthol-sulfosäure, ist auch die Reduktionswirkung des von uns empfohlenen Monomethyl-p-aminophenol-sulfats weitgehend von der Acidität unabhängig und sogar relativ hohe Konzentrationen an Salzen beeinträchtigen die Bildung des Molybdänblaus nicht. Der Farbton bleibt auch innerhalb recht weiter Konzentrationsgrenzen unverändert und ist haltbar. 0,01 mg P und weniger können einwandfrei erfasst werden. Die Gefahr, dass überschüssiges Molybdat auch reduziert wird, ist bei der schon ohnehin geringen Konzentration des Reduktionsmittels (0,2-proz.) nicht vorhanden.

Das Maximum der Farbintensität wird nach Zusatz von Monomethyl-p-aminophenol-sulfat sofort erreicht und bleibt praktisch konstant, wenn im Reaktionsgemisch keine Abspaltung von Phosphationen aus organischen Phosphorverbindungen stattfindet. Ist letzteres der Fall, dann muss man zur Eliminierung dieser Fehlerquelle zu anderen Methoden Zuflucht nehmen.

Da die Proportionalität zwischen Konzentration und Intensität der Farbe durch die Gegenwart von Beimischungen beeinflusst werden kann, haben wir verschiedene Ionen daraufhin untersucht. So konnten wir zeigen, dass das Phosphation (0,04 mg) neben 1 g Kochsalz, 1 g Ammoniumsulfat, 1 g Magnesiumsulfat, 1 g Calciumchlorid, 1 g Kaliumnitrat usw. sich bestimmen lässt.

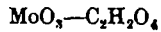
Ferro- (weniger als 40 mg Fe⁺⁺ auf 0,04 mg P), Cupro¹⁾-, Manganionen stören nicht, sie reduzieren wohl die Phosphormolybdänsäure unvollständig, so dass bei Abwesenheit von wirksamen Reduktionsmitteln nur eine grün-blaue Lösung erhalten wird. Die Molybdänsäure wird auch bei Abwesenheit von Phosphationen durch Ferroionen beispielsweise zu blauen Produkten reduziert; jedoch verschwindet diese blaue Farbe wieder auf Zusatz von Bisulfit.

Ferri-ionen dagegen, auch wenn sie nur in kleinsten Mengen vorhanden sind, beeinflussen bei Abwesenheit von Bisulfit die Intensität der Farbe. Sie oxydieren überdies die Reduktionsmittel zu Chinonen²⁾. Bei Anwesenheit von Spuren von Ferro-ionen als Katalysator oder anderen Reduktionsmitteln wird das Ferri-ion bei Gegenwart von Bisulfit (wahrscheinlich durch Bildung von MoO₂ aus MoO₃) in das Ferro-ion übergeführt. Versetzt man daher die zu untersuchende Lösung vor dem Zusatz von Molybdänsäure mit 1 cm³ einer 20-proz. Natriumbisulfitlösung, so stören auch 10 mg Ferri- oder Ferro-ionen nicht mehr.

¹⁾ *Feigl*, Z. anal. Ch. **61**, 454 (1922).

²⁾ *Böck*, *Lock*, M. **54**, 888 (1929).

Die quantitative Bestimmung des Phosphations ist nur dann möglich, wenn bei der hier vorliegenden Ausführung weniger als 30 mg Ammoniumoxalat oder 50 mg Natriumcitrat oder 50 mg Weinsäure in der zu untersuchenden Lösung zugegen ist. So bildet sich bei Gegenwart von Oxalsäure die Molybdänoxalsäure, die nach *Rosenheim*¹⁾ und *Weinland*²⁾ etwa die Zusammensetzung:



haben dürfte. Die Komplexbeständigkeit dieser Säure ist nach *Feigl* grösser als die der Phosphor- oder Arsen-Molybdänsäure; daher erfolgt auf Zusatz von Oxalsäure zu gelben Lösungen der Phosphor- oder Arsen-Molybdänsäure eine momentane Entfärbung. Ein Zusatz von Monomethyl-p-aminophenol-sulfat oder eines andern wirksamen Reduktionsmittels lässt die Lösung jetzt völlig farblos, wenn der Gehalt an Oxalsäure über 40 mg betrug. Auch die Weinsäure und Zitronensäure geben analog gebaute und äusserlich gleichartige Verbindungen. Da die Oxalsäure in obiger Verbindung ebenfalls maskiert ist, so muss sie, wenn ihre Menge 30 mg übersteigt, vor dem Zusatz von Ammoniummolybdat mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zerstört werden. 1 cm³ einer n. Kaliumpermanganatlösung oxydiert etwa 45 mg Oxalsäure. Ebenfalls wird die Zitronensäure durch Kaliumpermanganat in Aceton übergeführt und unschädlich gemacht, während Milch- und Äpfelsäure in Acetaldehyd zerlegt werden.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von löslicher Kiesel- oder Arsen-säure kann das Phosphation nicht quantitativ bestimmt werden, weil die komplexen Silicomolybdänsäure bzw. Arsenmolybdänsäure entstehen, welche auch mit Reduktionsmitteln der Gruppe c sich zu Molybdänblau reduzieren lassen. Da die Heteropolysäure der Molybdänoxalsäure aber weniger beständig ist als die Silicomolybdänsäure, so wird auf Zusatz von überschüssiger Oxalsäure letztere nach *Feigl* nicht zerlegt. Wird umgekehrt genügend Bisulfit vor dem Zusatz der Molybdänsäure zugefügt, so wird dadurch die Bildung von Silico- bzw. Arsenmolybdänsäure verhindert, dagegen erleidet die Phosphormolybdänsäure durch den Bisulfitzusatz keinerlei Einbusse. Man kann somit auf diese Art bequem sowohl die lösliche Kieselsäure neben Phosphat- und Arsenationen als auch das Phosphation neben Kieselsäure und Arsenationen quantitativ bestimmen.

Die Molybdänweinsäure ist nach den Untersuchungen von *Feigl* beständiger als die Arsenmolybdänsäure, aber unbeständiger als die analoge Phosphorsäureverbindung. Es kann somit diese Tatsache zur Bestimmung von Phosphat- neben Arsenationen verwendet werden; jedoch darf die Weinsäuremenge 50 mg nicht übersteigen.

¹⁾ *Rosenheim*, Z. anorg. Ch. **4**, 352 (1893); **34**, 427 (1903).

²⁾ *Weinland*, ebenda, **100**, 248 (1919).

Fügt man zu der mit Ammoniummolybdat versetzten Phosphor-, Arsen- oder Kieselsäurelösung Alkali, so ergeben sich Störungen, die durch den Zerfall der Heteropolysäuren in alkalischer Lösung zu erklären sind, übereinstimmend mit der Tatsache, dass die Salze der Heteropolysäuren nur beim Vermischen der Komponenten in saurer Lösung entstehen. Die Hydroxylionen werden an die Säurereste gebunden, so dass dadurch der Komplex zerstört wird. Sowohl stark alkalische wie auch stark saure Lösungen beeinträchtigen die Bildung einer reinen blauen Färbung; es muss daher die freie Säure durch Alkali oder Alkalicarbonate unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert werden. Da aber alkalische Flüssigkeiten (Natronlauge, Ammoniak, Alkalicarbonate usw.), die in Glasgefäßen aufbewahrt werden, aus dem Glase Kieselsäure herauslösen, ist dem gebührend Rechnung zu tragen. Fast immer sind auch Phosphationen in diesen Flüssigkeiten nachzuweisen. Brunnenwasser darf nie verwendet werden, da hier immer Silikate und Phosphationen nachzuweisen sind.

Bestimmung des Phosphations neben löslichen Silikaten und Arsenationen.

Erforderliche Reagenzien:

1. Molybdänsäurelösung: 25 g reinstes, pulverisiertes Ammoniummolybdat werden in 500 cm³ n. Schwefelsäure in der Kälte gelöst.

2. 0,2 g Monomethyl-p-aminophenol-sulfat werden in 100 cm³ destilliertem Wasser mit 20 g Natriumbisulfid und 1 g Natriumsulfid aufgelöst. Diese Lösung ist gut verschlossen lange haltbar.

3. Standard-Phosphatlösung: 4,3940 g im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknetes, feinpulverisiertes Monokaliumphosphat (KH₂PO₄) werden in 1 Liter phosphatfreiem Wasser aufgelöst. 1 cm³ dieser Stammlösung enthält genau 1,0 mg Phosphor als Phosphationen. 10 cm³ dieser Stammlösung werden wiederum mit phosphatfreiem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. 10 cm³ dieser Standardlösung enthalten dann 0,1 mg Phosphor. Auf Zusatz von etwa 1 g Solbrol zum Liter halten sich diese Lösungen unbeschränkt lange.

4. n. Schwefelsäure und 15-proz. Trichloressigsäure, phosphatfrei. Prüfung: 5 cm³ n. Schwefelsäure oder 5 cm³ 15-proz. Trichloressigsäure werden in einem Mikro-Kjeldahl-Glas mit etwa 15 cm³ destilliertem Wasser, 1 cm³ 20-proz. Natriumbisulfid-, 1 cm³ Molybdänsäure- und 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung versetzt und 5 Minuten in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad versenkt. Normalerweise tritt in der Schwefelsäurelösung keine Blaufärbung auf, da Phosphationen fehlen. Die Trichloressigsäurelösung enthält fast immer Phosphationen. Wir fanden in 100 g etwa 3—4 mg P. Der Phosphatgehalt muss daher quantitativ bestimmt und bei der Berechnung in Abzug gebracht werden.

5. 10-proz. Natrium- oder Kaliumhydroxyd- oder -carbonatlösung (phosphatfrei) Prüfung: 1 cm³ wird in einem Mikro-Kjeldahl-Glas mit etwa 10 cm³ destilliertem Wasser und 1 Tropfen Phenolphthalein als Indikator versetzt und mit n. Schwefelsäure neutralisiert. Nach Zusatz von 1 cm³ 20-proz. Natriumbisulfid-, 1 cm³ Molybdänsäure-, 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung wird das Reaktionsgemisch für 5 Minuten in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad versenkt. Enthielten diese Lösungen Phosphationen, so tritt Blaufärbung auf. Kali- und Natronlauge enthalten öfters Phosphationen (wir

fanden in 10-proz. Kaliumhydroxydlösungen 0,009—0,015 mg P pro cm³), während Ammoniak und Alkalicarbonate meistens phosphatfrei sind. Wird der Zusatz von Bisulfit unterlassen, oder erst einige Zeit nach der Molybdänsäurelösung hinzugegeben, so erhält man bei allen Lösungen, auch wenn Phosphationen darin fehlen, eine Blaufärbung, die durch die stete Anwesenheit von löslichen Silikaten bedingt wird.

6. 20-proz. Natriumbisulfitlösung, reinst.

7. Reinstes, phosphatfreies, 30-proz. Wasserstoffperoxyd. (Konzentriertes Wasserstoffperoxyd kann durch vorsichtige Destillation aus schwach schwefelsaurer Lösung gereinigt werden¹⁾). Das Wasserstoffperoxyd des Handels enthält fast immer Phosphationen. 1 cm³ des letzteren mit 2—3 cm³ n. Schwefelsäure bis zum Auftreten von weissen Dämpfen erhitzt, soll nach Hinzufügen von etwa 20 cm³ destilliertem Wasser, 2 cm³ 20-proz. Natriumbisulfit-, 1 cm³ Molybdänsäure- und 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung in der Wärme, wenn Phosphationen fehlen, keine Blaufärbung ergeben. Ansonst muss der Phosphatgehalt quantitativ bestimmt werden. Perhydrol „Merck“ ist meistens phosphatfrei!

8. *Mathison*-Reagens: 8 g Zitronensäure werden in 100 cm³ destilliertem Wasser gelöst und der heissen Lösung 4 g Magnesiumoxyd zugesetzt. Nach Abkühlung werden noch 80 cm³ konz. Ammoniak (0,880) und 120 cm³ destilliertes Wasser hinzugefügt. Nach 24 Stunden wird filtriert.

9. *Wagner*'sches Ammoniumcitratreagens (*Merck*).

Bestimmung des Phosphations in eiweissfreien Medien

(Urin, Leitungswasser, Mineralwasser, Meteor- und Abwässer usw.).

Da die Salze der Heteropolysäuren nur beim Vermischen der Komponenten in saurer Lösung entstehen, so müssen die zu untersuchenden Lösungen mit Schwefelsäure angesäuert werden, umgekehrt müssen stark saure Lösungen, weil sie die Bildung einer reinen blauen Färbung beeinträchtigen, durch Alkali unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert werden. Auf den etwaigen Phosphatgehalt dieser Lösungen ist gebührend zu achten. Oxalate, Citrate, Tartrate, Nitrite, Wasserstoffperoxyd usw. sind mit Kaliumpermanganat in der Wärme zu zerstören. Schwefelwasserstoff ist durch Kochen zu verjagen.

Die zu untersuchende Flüssigkeit sollte etwa 0,05—0,2 mg P enthalten. 1—4 cm³ eines Harnes 1 : 10 verdünnt, Leitungswasser, Meteor-Abwässer usw. müssen eingeengt werden, indem 100 cm³ hiervon unter Zusatz von 2 cm³ n. Schwefelsäure auf etwa 20 cm³ eingedampft werden.

Die zu untersuchende, leicht saure Flüssigkeit wird in einem Mikro-*Kjeldahl*-Glas mit Marke bei 25 cm³ mit destilliertem Wasser versetzt, so dass das Volumen jetzt etwa 20 cm³ beträgt. Nun fügt man 1 cm³ 20-proz. Natriumbisulfit-, dann 1 cm³ Molybdänsäurelösung und 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Reagens hinzu. Der Zusatz von Natriumbisulfit führt das etwa vorhandene Ferri-ion in Ferro-ion über und verhindert die Bildung der Silico- oder Arsenmolybdänsäure. In einem zweiten Mikro-*Kjeldahl*-Glas werden 10 cm³ Standardlösung (0,1 mg P) (bei geringem P-Gehalt nur 5 cm³) mit etwa 10 cm³ destilliertem Wasser, 1 cm³ 20-proz. Natriumbisulfit, 1 cm³ Molybdänsäurelösung und 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat versetzt. Gleichzeitig werden jetzt beide Gläser für 5 Minuten in ein auf 60° C erwärmtes Wasserbad versenkt, darauf in

¹⁾ *Erdenbrecher*, Z. angew. Ch. 37, 507 (1924).

kaltes Wasser gestellt. Nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 25 cm³ können die Lösungen im Kolorimeter verglichen werden.

Berechnung: Wenn die angewandte absolute Flüssigkeitsmenge c ist, so ergibt sich daraus der Phosphorgehalt in 100 cm³ nach folgender Formel:

$$X = \frac{S_0 \cdot z \cdot 100}{S_1 \cdot c} = \text{mg P in } 100 \text{ cm}^3$$

S_0 = Schichtdicke der Standardlösung in mm

S_1 = Schichtdicke der Versuchslösung in mm

z = mg P in der angewandten Menge Standardlösung (0,1 bzw. 0,05 mg).

Ferro-, Cupro-, Stannoionen, Harnsäure, Guanidin, Kreatinin, Cystein, Sulhydroxylverbindungen, SH-Gruppen, Traubenzucker usw. und viele Phenole¹⁾ reduzieren die Phosphormolybdänsäure zu blau(-grünen) Produkten; jedoch beeinflussen diese Körper bei unserer Arbeitsweise das Endresultat nicht.

*Spiro*²⁾ und seine Schüler haben noch andere biologische Körper untersucht, welche die Eigenschaft besitzen, das Molybdänoxid in tiefere Oxydationsstufen überzuführen. Auf diesem Wege haben sie beispielsweise das Reduktionsvermögen tierischer Flüssigkeiten bestimmt. Sie haben ferner die Molybdänreaktion dazu benutzt, reduzierende Alkaloide (Morphium), Cystein, Cystin usw. quantitativ zu bestimmen.

Bei der kolorimetrischen Methode kann die Genauigkeit der Bestimmung insbesondere durch die Gegenwart der Beimischungen beeinträchtigt werden, da die letzteren die Proportionalität zwischen Konzentration und Intensität der Farbe stark beeinflussen.

Um diese Fehlerquelle zu eliminieren, schlagen wir vor, eine zweite Kontrolle nebenher laufen zu lassen, indem jetzt 5 cm³ Standardlösung zu der zu untersuchenden Lösung gegeben werden. Die hinzugefügte Menge Phosphationen (0,05 mg) müssen quantitativ wieder gefunden werden. Auf diese Weise sind die in den unten folgenden Tabellen angeführten Analysen ausgeführt worden.

Die *Beer'sche* Formel, die der Auswertung der kolorimetrischen Messungen dient, stellt eine Beziehung zwischen der Konzentration der Licht-absorbierenden Farbstofflösung und der Schichtdicke her. Ist das Konzentrationsverhältnis der Farbstofflösung mit bekanntem Phosphatgehalt zu der zu bestimmenden Lösung grösser als 1 zu 2, so können die Resultate fehlerhaft werden, weil die Lichtabsorption im Lösungsmittel, die sich ja zu der durch den Farbstoff bewirkten Absorption addiert, in obiger Formel nicht berücksichtigt wird. *M. Winkler*³⁾ hat daher die *Beer'sche* Formel etwas abgeändert, indem er den Faktor k einführt. An Stelle der *Beer'schen* Formel

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2$$

¹⁾ *Tisdall*, J. Biol. Chem. **44**, 409 (1920); *Folin, Denis*, J. Biol. Chem. **22**, 305, 311 (1915); *Gertner, Holm*, Am. Soc. **62**, 1678 (1920); *Fürth, Scholl*, Bioch. Z. **243**, 274 (1931).

²⁾ *K. Spiro*, Z. Hyg. Infektionskrankh. **113**, 39 (1931).

³⁾ *M. Winkler*, Ch. Z. **56**, No. 9, 86 (1932).

muss jetzt nach *Winkler* die Formel

$$(c_1 + k) \cdot d_1 = (c_2 + k) \cdot d_2$$

angewendet werden. Die Grösse *k* ist besonders zu bestimmen. Dies geschieht durch Vergleich einer Lösung von bekanntem Farbstoffgehalt mit einer farbstofffreien Lösung, oder noch besser mit zwei Lösungen mit verschiedenem, aber bekanntem Farbstoffgehalt (z. B. 0,1 mg P und 0,01 mg P). Da in obiger Formel von *Winkler* c_1 und c_2 bekannte und d_1 und d_2 gemessene Grössen sind, ergibt sich der Faktor *k* durch eine einfache Umrechnung.

Bei unserer Arbeitsweise fanden wir für *k* gewöhnlich den Wert 0,0027 bis 0,0030.

Analysen-Belege:

	mg P in 100 cm ³	mg P zuge- setzt	mg P gefun- den	mg P berech- net	in 100 cm ³		mg Fe
					mg SiO ₂ ¹⁾	mg As ₂ O ₃	
Basler Leitungswasser .	0,04	0,05	0,085	0,090	0,395	0	0
Brunnen-Wasser	0,01	0,05	0,06	0,06	0,350	0	0
Rhein-Wasser	0,005	0,05	0,05	0,055	0,065	0	0
Eisenhaltiges Wasser . .	0,05	0,05	0,10	0,10	0,380	0	1
Arsenhaltiges Wasser .	0,05	0,05	0,10	0,10	0,350	0,05	0,1

Bestimmung des Phosphations in eiweisshaltigen Medien.

Die methodischen Schwierigkeiten sind viel grösser, wenn man nicht die Mineralstoffe der Asche, sondern die tatsächlich in biologischen Flüssigkeiten mineralisch vorhandenen Stoffe kennen lernen will. In diesen Flüssigkeiten findet sich beispielsweise das Phosphat zum Teil frei als anorganisches Salz („wahres“ anorganisches Phosphat), zum Teil als leicht löslicher und diffusibler Ester. Die Summe beider wird auch als „säurelöslicher Phosphor“ bezeichnet, der Esterphosphor allein als „Restphosphor“. Die Summe des „wahren“ anorganischen Phosphates und des Phosphagenphosphates (Kreatinphosphorsäure) wird als „direkt bestimmbarer Phosphor“ bezeichnet. Wo die Kreatinphosphorsäure fehlt, ist der „direkt bestimmbare Phosphor“ identisch mit dem präformierten anorganischen Phosphat. Die „säureunlösliche Restphosphorsäure“ wird als Differenz der Gesamt-Phosphorsäure und der säurelöslichen Phosphorsäure ermittelt. Weitaus die Hauptmenge dieser säureunlöslichen Restphosphorsäure gehört — wenigstens beim Herzmuskel und bei den roten Muskeln — der Phosphatidfraktion zu. Der Restphosphor setzt sich schliesslich zusammen aus: Pyrophosphorsäure²⁾, Adenyl-pyrophosphorsäure, *Harden-Young'schem Ester*³⁾, *Robison'schem Ester*⁴⁾, *Neuberg'schem Ester*⁵⁾, *Embdenschem Ester*⁶⁾ usw. Doch kommen diese Ester nicht in allen biologischen Medien vor.

¹⁾ Die Kieselsäure wurde nach dem auf S. 801 angeführten Prinzip bestimmt.

²⁾ *Lohmann*, *Bioch. Z.* **194**, 306 (1923); **202**, 466 (1928); **203**, 164, 208 (1928); **227**, 39 (1930); **236**, 444 (1931).

³⁾ *Harden-Young*, *Proc. Chem. Soc. London* **21**, 189 (1905); *Proc. Roy. Soc.* **82**, 32 (1910).

⁴⁾ *Robison*, *Bioch. J.* **16**, 809 (1922); **17**, 286 (1923); **18**, 240 (1924); **21**, 665 (1927); **23**, 238 (1929); **25**, 323 (1931).

⁵⁾ *Neuberg*, *Bioch. Z.* **86**, 432 (1918); **161**, 240 (1925).

⁶⁾ *Embden* und Mitarb., *Z. physiol. Ch.* **167**, 114 (1927); **171**, 16 (1927); **179**, 186 (1928); **186**, 205 (1930); **203**, 48 (1931); **201**, 149 (1931).

Die Kreatin-phosphorsäure (Phosphagen) ist sehr leicht verseifbar, so dass bei unvorsichtigem Arbeiten sehr leicht das „wahre“ anorganische Phosphat zu hoch bestimmt wird. Es spaltet nämlich das Phosphagen¹⁾ in saurer Lösung²⁾ infolge fermentativer Vorgänge allen Phosphor sehr rasch ab.

Das Pyrophosphat, das Laktazidogen (*Embden'scher Ester*) und die übrigen Hexose-Ester zerfallen erst nach längerer Säure-Einwirkung und Hydrolyse in ihre Komponenten³⁾.

Wir haben die Methoden zur Bestimmung des „wahren“ anorganischen Phosphates, des Phosphagens, des Pyrophosphates usw. in *Abderhalden's* Handb. der biolog. Arbeitsmeth., Abt. IV, Teil 13, Lfr. 365, 395 (1931) beschrieben. Wir verzichten hier daher auf eine eingehende Beschreibung obiger Methoden und begnügen uns, um Wiederholungen zu vermeiden, mit einer knappen Darstellung.

1. Bestimmung des „wahren“ anorganischen Phosphates:

Das frisch entnommene Material wird sofort mit verdünntem Ammoniak (*Ferdmann* verwendet Natriumborat) und *Wagner'schem* Ammonium citricum-Reagens vermischt (mit reinstem Sand zerreiben), dann filtriert oder zentrifugiert. Ein aliquoter Teil des Filtrates oder Zentrifugates wird in einem engen Zentrifugenglas mit 2 cm³ des Magnesiumcitrat-Reagens von *Mathison* versetzt und über Nacht stehen gelassen.

Das Phosphation fällt als Magnesiumammoniumphosphat⁴⁾ aus. Dieser schwerlösliche Niederschlag wird zentrifugiert, dreimal mit 2-proz. Ammoniak ausgewaschen, in 1 cm³ n. Schwefelsäure gelöst und quantitativ mit destilliertem Wasser in ein Mikro-*Kjeldahl*-Glas gespült. Nach Hinzufügen von 1 cm³ 20-proz. Natriumbisulfatlösung, 1 cm³ Molybdänsäure und 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Reagens kommt diese Versuchs- zusammen mit der Standardlösung für 5 Minuten in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad.

Fiske und *Subbarow*⁵⁾ haben gezeigt, dass das Calciumsalz der Kreatin-phosphorsäure in Wasser löslich ist, während das Tricalciumphosphat, das Calciumsalz der Adenosin-triphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure darin unlöslich sind. In einem engen (graduieren) Zentrifugenröhrchen wird zu einer bestimmten Menge des zu untersuchenden, schwach alkalischen *Fiske-Subbarow'schen* Extraktes 1 cm³ einer 10-proz. Lösung von Calciumchlorid in gesättigtem Calciumhydroxyd hinzugefügt und nach 15 Minuten scharf zentrifu-

¹⁾ *P. Eggleton, G. Eggleton, Bioch. J.* **21**, 190 (1927); *Chem. Ind.* **46**, 485 (1927); *J. Physiol.* **63**, 155 (1927); **68**, 193 (1929); *Fiske, Subbarow, Science* **65**, 401 (1927); *J. Biol. Chem.* **81**, 629 (1929); *Meyerhof, Naturwiss.* **16**, 726 (1928); *Bioch. Z.* **185**, 113 (1927); **196**, 50 (1928); **47** (1928); **191**, 106 (1927); **222**, 1 (1930).

²⁾ *Ferdmann, Z. physiol. Ch.* **178**, 52 (1928); **178**, 173 (1928); **183**, 26 (1929); *Palladin, Ferdmann* (Kreatin-phosphorsäure), *Handb. biol. Arbeitsmeth. Abt. V, Teil 4, A. Lfr.* **361**, 905 (1931); *Fiske, Subbarow, J. biol. Chem.* **81**, 629 (1929); *Jacobsen, Bioch. Z.* **242**, 292 (1931).

³⁾ *Cori, Cori, J. Biol. Chem.* **94**, 561 (1931).

⁴⁾ *E. Tschopp, Helv.* **10**, 843 (1927); *Ishibashi, Z. anal. Ch.* **84**, 261 (1931).

⁵⁾ *Fiske, Subbarow, J. Biol. Chem.* **81**, 629 (1929).

giert¹⁾. — Nach *Lohmann* wird das anorganische Pyrophosphat bei Anwesenheit von Calciumhydroxyd schon bei Zimmertemperatur langsam gespalten. — Im Rückstand befindet sich das „wahre“ anorganische Phosphation (eventuell noch andere Phosphorverbindungen: Adenyl-pyrophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, „Phytin Ciba“, gebunden an Calcium, während die überstehende Lösung die Kreatin-phosphorsäure und unter Umständen noch andere organische phosphorhaltige Körper gelöst hält.

Wird nun in einem aliquoten Teile des phosphationenfreien Zentrifugates nach Fällung der Eiweisskörper mit Trichloressigsäure das bei dieser Acidität aus der Kreatinphosphorsäure abgespaltene Phosphation, so wie wir es auf S. 803 angegeben haben, bestimmt, so erhält man den an das Phosphagen gebundenen Phosphor. Die Entwicklung des Molybdänblaus erfolgt aber hier schon bei einer Temperatur von 37°, weil sonst bei höherer Temperatur auch die Hexoseester und das Glycerophosphat zerlegt werden und dadurch einen höheren Phosphorwert vortäuschen würden. Nach erfolgter Entwicklung der blauen Farbe, also nach 5 Minuten, wird der Lösung überdies 2 cm³ einer 2-proz. Natriumoxalatlösung hinzugegeben (auch zur Standardlösung), um die Bildung der Phosphormolybdänsäure aus dem Phosphation des sich sehr langsam zersetzenden Glycerophosphates usw. zu verhindern.

2. Bestimmung des Pyrophosphates (Adenyl-pyrophosphorsäure²⁾ (Adenosin-triphosphat³⁾).

Ein aliquoter Teil eines Trichloressigsäurefiltrates aus Muskel (Milch, Eigelb), Blut usw. wird in einem Mikro-*Kjeldahl*-Glas mit der gleichen Menge n. Schwefelsäure⁴⁾ vermischt und für genau 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad versenkt. Hernach wird 1 cm³ Natriumbisulfid, 1 cm³ Molybdänsäure-, 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung hinzugegeben und nach 5 Minuten auf 25 cm³ aufgefüllt. (Der Zusatz von 2 cm³ der 2-proz. Natriumoxalatlösung stabilisiert auch hier die blaue Farbe.)

Die Berechnung des Pyrophosphatphosphors ergibt sich auf Grund einer Differenzbestimmung, indem man den Gehalt an „direkt bestimmbar“ Phosphor des Trichloressigsäurefiltrates, der die Summe des „wahren“ anorganischen Phosphates und des Phosphagenphosphates angibt, vom Phosphorgehalt des nach 15 Minuten langer Hydrolyse in verdünnter Säure erhaltenen Wertes abzieht.

Das Adenyl-pyrophosphat bildet ferner ein in Wasser schwer lösliches Blei-, Quecksilber- und Bariumsalz (*Lohmann*).

¹⁾ *Lohmann*, Bioch. Z. 233, 460 (1931); 232, 445 (1931); 202, 466 (1928); Naturwissensch. 17, 624 (1929).

²⁾ *Lohmann*, Bioch. Z. 233, 460 (1931); 232, 445 (1931); 202, 466 (1928); Naturwissensch. 17, 624 (1929). ³⁾ *Fiske, Subbarow*, Science 70, 381 (1929).

⁴⁾ *Jacobsen*, Bioch. Z. 242, 292 (1931).

3. Bestimmung des säurelöslichen Phosphors.

Um einen Verlust an Phosphor, wie er bei längerer Erhitzung mit konz. Schwefelsäure bei der „offenen“ Veraschung auftreten kann, zu vermeiden, wird die zur Bestimmung nötige Menge des Trichloressigsäurefiltrates (1—2 cm³) in einem Mikro-Kjeldahl-Glas sehr sorgfältig mit 2—5 cm³ einer n. Schwefelsäure unter Hinzufügung von wenigen Tropfen phosphatfreiem Wasserstoffperoxyd feucht verascht. Das Gemisch wird solange erwärmt, bis weisse, stechende, zum Husten reizende Dämpfe von Schwefeltrioxyd entstehen (Abzug). Ist die im Glase befindliche Schwefelsäure noch braun gefärbt oder trat sogar Verkohlung ein, so werden einige Tropfen (5—10) Wasserstoffperoxyd zur noch heissen Lösung gegeben. Es erfolgt eine momentane Aufhellung. Wird bei weiterer Erwärmung die Schwefelsäure wiederum braun, so wiederhole man obige Prozedur. Die völlige Zersetzung und Oxydierung ist bei dem geringen Gehalt der Lösung an organischer Substanz schon in kurzer Zeit vollständig. Um das etwa gebildete Metaphosphat¹⁾ in Orthophosphat überzuführen, werden etwa 10 cm³ destilliertes Wasser zur völlig klaren Schwefelsäure hinzugegeben, und bis auf etwa 3 cm³ wiederum abdestilliert. Nach Zusatz von etwa 10 cm³ phosphatfreiem Wasser 1 cm³ Natriumbisulfit-, 1 cm³ Molybdänsäure-, 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung kommt das Reaktionsgemisch für 5 Minuten in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad.

Die säurelösliche Restphosphorsäure wird als Differenz der säurelöslichen Phosphorsäure und der direkt bestimmbar Phosphorsäure des Trichloressigsäurefiltrates ermittelt. Sie setzt sich zusammen aus: Pyrophosphat, Adenyl-pyrophosphorsäure, Glycerin-phosphorsäure, Hexose-estern usw., doch sind diese nicht immer zusammen anzutreffen.

4. Bestimmung der Gesamtposphorsäure.

Die zur Bestimmung nötige Menge Organe tierischer oder pflanzlicher Natur bzw. Flüssigkeiten, werden in einem Mikro-Kjeldahl-Glas mit etwa 5 cm³ n. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd, so wie wir es schon weiter oben angegeben haben, sorgfältig verascht. Um Verluste an Phosphationen sicher zu vermeiden, kann die feuchte Veraschung im geschlossenen System, unter Benutzung unseres Mikrouniversalapparates angewendet werden²⁾. Nachdem durch Kochen mit destilliertem Wasser das Metaphosphat in Orthophosphat übergeführt worden ist, wird nach Zusatz von 1 cm³ Natriumbisulfit-, 1 cm³ Molybdänsäure- und 1 cm³ Monomethyl-p-aminophenol-sulfat-Lösung das Reaktionsgemisch für 5 Minuten

¹⁾ Meta- und Pyrophosphate geben keine Blaureaktion mit Molybdänsäure und „Photo-Rex“.

²⁾ E. Tschopp, Bioch. Z. **302**, 267 (1928); *Abderhalden's Handb. biol. Arbeitsmethoden*, Abt. IV, Teil **13**, 377—454 (1931).

in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad versenkt und mit einer gleichbehandelten Standardlösung im Kolorimeter verglichen.

Die säureunlösliche Restphosphorsäure wird als Differenz der Gesamtphosphorsäure und der säurelöslichen Phosphorsäure ermittelt. Das Phosphation der säureunlöslichen Restfraktion ist — wenigstens beim Herzmuskel und bei den roten Muskeln — identisch mit dem P der Phosphatidphosphorsäure. Das Casein der Milch ist ebenfalls säureunlöslich.

Analysen-Belege:

	mg P in 0,1 cm ³	mg P zugesetzt	mg P gefunden	mg P berechnet	mg SiO ₂ in 0,1 cm ³
Urin, Mensch	0,027	0,05	0,075	0,077	—
Urin, Kaninchen.	0,105	0,05	0,155	0,155	—
Urin, Pferd	0,019	0,05	0,070	0,069	0,003

Analysen-Belege eiweisshaltiger Körper (in mg-proz.).

	Direkt best. P		Säurelösl. P		Restphosphor (berechnet)		Säureunlös. Restphosphor		Gesamt P	
	1. Best.	2. Best.	1. Best.	2. Best.	1. Best.	2. Best.	1. Best.	2. Best.	1. Best.	2. Best.
Eierklar Nr.1	7,0	7,1	10,1	10,2	3,1	3,1	6,0	6,3	16,1	16,5
Eierklar Nr.2	4,7	4,8	6,2	6,4	1,5	1,6	10,0	10,4	16,2	16,8
Eigelb Nr. 1	15,0	15,5	25,5	26,0	10,5	10,5	419,5	423,0	430,0	433,5 ⁴⁾
Eigelb Nr. 2	8,35	8,30	12,5	12,3	4,15	4,0	415,5	417,7	428,0	430,0
Eigelb Nr. 3	8,35	8,30	11,9	11,6	3,55	3,3	418,1	420,9	430,0	432,0
Milch Nr. 1	50,2	50,6	62,5	62,0	12,3	11,4	24,5	24,0	86,0	86,0
Milch Nr. 2	53,5	53,0 ¹⁾	62,5	62,5	9,0	9,5 ²⁾	27,5 ³⁾	27,7	90,0	90,2
Milch Nr. 3	55,0	53,0	62,1	62,3	7,1	7,3	24,9	24,7	87,0	87,0
Galle, Rind	2,5	2,5	4,7	4,65	2,2	2,15	1,2	1,1	5,8	5,8
Leber, Hund	33,0	33,5	114,5	117,0	81,5	84,0	100,5	97,0	282,0	278,6

Für die wertvollen Ratschläge sind wir unserem, leider allzufrüh verstorbenen, ehemaligen Chef, Herrn Professor *K. Spiro*, zu grossem Dank verpflichtet.

Herr Direktor Dr. *Gams* hat uns die Möglichkeit gegeben, diese Arbeit auszuführen; daher sei auch ihm hier unser Dank ausgesprochen.

Basel, Biologisches Institut der „Ciba“, und Buenos-Aires.

¹⁾ Als anorganisches Phosphat vorhanden. Adenyl-phosphorsäure und Kreatin-phosphorsäure fehlen. (Dagegen fanden *Steffen* und *Süllmann*, Schweiz. Med. Wochenschr. Nr. 47, 1114 (1931) in der Kuhmilch 1,68 mg-proz. Pyrophosphat-P.)

²⁾ Das Barium- und Calciumsalz dieser wasserlöslichen organischen Verbindung ist in 80-proz. Alkohol unlöslich. Dagegen sind diese beiden Salze und das Kupfersalz in Wasser löslich. Nur die Bleiverbindung ist in Wasser unlöslich. Innerhalb von 4 Stunden werden in n. Schwefelsäure weniger als 30% Phosphationen abgespalten. Wir glauben daher, dass hier Glycerin-phosphorsäure vorliegen muss. Hexose-monophosphorsäure scheint zu fehlen.

³⁾ 26,3 mg P waren an Casein, 0,5 mg an Laktoglobulin und 0,5 mg an Lipoide gebunden. ⁴⁾ In Alkohol löslich waren hiervon 340,6 mg P.

Konstitutionsanalyse aromatischer Zweistoff-Systeme mittelst der Gradienten der Reibung und der Dichte

von August L. Bernoulli und Emmanuel A. Veillon.

(29. IV. 32.)

I. Bisherige Untersuchungen.

Im Jahre 1913 haben *N. Kurnakow* und *S. Zemczuzny*¹⁾ unter dem Titel: „Die innere Reibung binärer Gemische (Charakteristik der bestimmten Verbindung)“ nachgewiesen, dass für die Schmelzen von Zweistoffsystemen, deren Komponenten eine chemische Verbindung miteinander eingehen, die Viskosität-Konzentrationskurven, analog wie die entsprechenden Schmelzdiagramme, in zwei Äste zerfallen, die sich bei der der Verbindung entsprechenden Konzentration in einer scharfen, nach oben gerichteten Spitze schneiden. Die Verfasser teilen als schlagende Beweise für ihre Auffassung die von ihnen durchgemessenen Viskositätsdiagramme der Systeme: Allylsenfö-Piperidin, Phenylsenfö-Diäthylamin, Allylsenfö-Methylanilin und Äthylsenfö-Piperidin mit, welche sämtlich charakteristische, überaus spitze Kurvenmaxima jeweils für die Verbindungen 1:1 Molprozent aufweisen. Nach früheren Untersuchungen von *Kurnakow* zeigen auch noch folgende Systeme für chemische Verbindungen typische, scharfe Maxima der Viskosität-Konzentrationskurven: Äthyläther-Brom, Amylen-Brom, Äthylenoxyd-Wasser, Acetylendibromid-Brom und Phenylacetylen-Brom. Die Verfasser legen Wert darauf, dass es sich nach ihrer Auffassung um singuläre Punkte der betreffenden Kurven handle, also nicht um Maxima stetiger Funktionen, was zweifellos berechtigt ist, da es sich ja hier um Verbindungen handelt, die dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen entsprechen. Trotzdem werden wir in der folgenden Darstellung lediglich der Kürze wegen dennoch von Maxima und entsprechend auch von Minima unserer Kurven sprechen, wobei wir einfach allgemein gesprochen Extremwerte unserer rein empirischen graphischen Darstellungen mit den allgemein gebräuchlichen Bezeichnungen Maximum und Minimum aufführen, indem wir die weitere Frage nach der mathematischen Natur dieser Extremwerte und der mathematischen Auswertung unserer Kurven mit Absicht noch zurückstellen wollen. Das wesentliche für unsere weiteren Untersuchungen ist die chemische Entdeckung von *Kurnakow*, dass bei allen von ihm und seinen Mitarbeitern untersuchten Zweistoffsystemen jeder auftretenden chemischen Verbindung ein

¹⁾ Z. physikal. Ch. **83**, 481 (1913).

charakteristisches Maximum der Viskosität entspricht. Auch für die Dichte-Konzentrationskurven der gleichen Systeme haben die genannten Autoren jeweils für die betreffenden Verbindungen Dichtemaxima in der Schmelze festgestellt. Doch sind letztere nach den mitgeteilten Kurven stets sehr viel weniger scharf ausgeprägt als diejenigen der Viskositätskurven.

Auf Veranlassung von *A. L. Bernoulli* hat *Margarethe Plüss* hieran anschliessend eine Untersuchung über Viskosität und Dichte bei den metallischen Zweistoffsystemen Antimon-Blei, Zinn-Blei und Zinn-Wismut durchgeführt, deren Resultate in ihrer 1915 erschienenen Dissertation niedergelegt sind¹⁾. Für das System Wismut-Zinn fand *M. Plüss* zwei genau den Verbindungen BiSn_2 und Bi_2Sn entsprechende Reibungsmaxima und dazu ein ausgesprochenes Reibungsminimum bei der eutektischen Konzentration. Für die beiden andern Systeme Blei-Zinn und Blei-Antimon wurden, wie nach den thermischen Diagrammen zu erwarten, keinerlei Maxima, also keinerlei Verbindungen, festgestellt, dagegen fand sich auch hier je ein ausgeprägtes relatives Minimum der Viskositätskurve bei den eutektischen Konzentrationen. Man wird also nach den Befunden von *M. Plüss* in Erweiterung der Resultate von *Kurnakow* aus dem Auftreten eines Minimums auf die Existenz eines eutektischen Punktes schliessen dürfen.

Über die gesamte Literatur des vorliegenden Problems, sowie über alle Fragen des Zusammenhangs der Viskosität mit andern physikalischen und chemischen Eigenschaften sowohl der reinen Substanzen, wie derjenigen von Lösungen und Schmelzen, orientiert die verdienstliche Monographie von *Emil Hatschek*: „Die Viskosität der Flüssigkeiten“, London 1928²⁾.

Die Viskosität-Konzentrationskurven wurden schon an den verschiedensten Gemischen untersucht. *Poiseuille*³⁾ und *Graham*⁴⁾ massen bereits die Durchflusszeiten einer Anzahl von Flüssigkeitsgemischen. In der folgenden und neueren Zeit haben sich die Arbeiten in diesem Gebiet stark gehäuft und wir finden in den *Landolt-Börnstein*'schen Tafeln (1927) bereits mehr als 1000 Literaturnachweise darüber⁵⁾. Es sind dies entweder Arbeiten, die mathematische Ausdrücke suchen, um die Viskosität der Mischung als Funktion der Viskositäten der Komponenten und deren Mischungsverhältnis darzustellen; oder Arbeiten, welche physikalische oder chemische

¹⁾ *M. Plüss*, Zur Kenntnis der Viskosität und Dichte geschmolzener Metalle und Legierungen. Diss. Basel 1915. Z. anorg. Ch. **93**, 1 (1915).

²⁾ Deutsche Ausgabe, Dresden 1929, *Theodor Steinkopff's* Verlag.

³⁾ Ann. Chim. Phys. [3] **7**, 50 (1843).

⁴⁾ Phil. Trans. **157**, 373 (1867).

⁵⁾ *Landolt-Börnstein*, Erg.-Bd. 1927.

Veränderungen in der Mischung an Hand von Unregelmässigkeiten der Viskosität-Konzentrationskurven festzustellen suchen.

Die Viskosität-Konzentrations-Funktion von Mischungen ist einstweilen noch unbekannt, aber jedenfalls geht aus den bisherigen Untersuchungen hervor, dass sie nicht linear ist. Meist handelt es sich um Funktionen, in welchen $d\eta/dx$ stetig zu- oder abnimmt. (η = Viskosität, x = Konzentration).

Nach *Dunstan*¹⁾ können wir die Diagramme der innern Reibung der bis jetzt untersuchten binären Systeme in drei Klassen einteilen:

1. Kontinuierliche Kurven, welche den normalen, fast gar nicht assoziierten Flüssigkeiten entsprechen, unterscheiden sich kaum von einer Geraden, welche die Endpunkte der Komponenten verbindet. Gewöhnlich sind diese Kurven mit der Konvexität der Konzentrationsachse zugewandt.

2. Kurven mit einem ausgesprochenen Maximum, welches das Vorhandensein einer chemischen Verbindung charakterisiert. Eine oder beide Komponenten des Systems sind die assoziierten Substanzen.

3. Diagramme, welche ein Minimum aufweisen, das der Bildung der einfachsten Zerfallsprodukte der assoziierten Komponenten entspricht.

*Faust*²⁾ hat diese drei Kurventypen eingehender untersucht und gefunden, dass das Verhältnis, bei welchem ein Maximum oder Minimum auftritt, eine Funktion der Temperatur ist. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum mehr und mehr der Viskosität der zäheren Komponente zu und wird gleichzeitig immer weniger ausgesprochen. Umgekehrt verschiebt sich ein Minimum mit steigender Temperatur immer mehr der Viskosität der weniger zähen Komponente zu.

Schon vor *Kurnakow* hat *Tsakalatos*³⁾ für die Systeme m-Kresol-Anilin und für m-Kresol-o-Toluidin aus dem von ihm beobachteten Maximum der Reibungskurve auf die Existenz chemischer Verbindungen geschlossen. *J. D. Stranathan* und *J. Strong*⁴⁾ haben beim System Essigsäure-Zinn(IV)chlorid sowohl aus thermochemischen wie aus volumetrischen und aus viskosimetrischen Messungen auf eine Verbindung ($\text{SnCl}_4, 3 \text{CH}_3\text{COOH}$) geschlossen, obschon es ihnen keineswegs gelungen ist, die Existenz derselben auch durch das geforderte Maximum der Schmelzpunktskurve zu belegen.

Eine andere Divergenz zwischen den Befunden aus der Viskosität-Konzentrationskurve und dem Schmelzdiagramm hat *Kurnakow* 1924 veröffentlicht⁵⁾. Für das System Naphtalin-m-Dinitrobenzol lässt sich weder aus der Reibungs- noch aus der Dichte-Konzentrationskurve eine Verbindung folgern, obschon *Kremann* für das

¹⁾ Z. physikal. Ch. **49**, 590 (1904); **51**, 732 (1905); **56**, 370 (1906); Soc. **91**, 83 (1907); Soc. **95**, 1556 (1909).

²⁾ Z. physikal. Ch. **39**, 129 (1902).

³⁾ Bl. [4] **3**, 234 (1908).

⁴⁾ J. Phys. Chem. **31**, 1420 (1927).

⁵⁾ Z. anorg. Ch. **135**, 81 (1924).

genannte System durch das Schmelzdiagramm die Verbindung 1 : 1 nachgewiesen hat. Gleiche Anomalie ergab das System Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol. Dagegen stimmt wieder bei dem nahverwandten System Naphtalin-Nitrobenzol die Regel von *Kurnakow* insofern, als hier übereinstimmend weder das Schmelzdiagramm, noch die Viskositätskurve irgend eine chemische Verbindung der beiden Substanzen erkennen lassen.

II. Verwendung der Gradienten der Viskosität und der Dichte zur Konstitutionsanalyse beim Kurnakow'schen Paradoxon.

Wir berechneten aus den bei *Kurnakow* l. c. mitgeteilten Daten für die genannten paradoxen Systeme die Differenzenquotienten $\Delta D/\Delta$ Gew.-% der Dichten und $\Delta \eta/\Delta$ Gew.-% der Viskositäten und trugen die in den Tabellen 1—4 aufgeführten Zahlen in den Figuren 1—3 graphisch auf. Zunächst für das System Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol ergab nach Fig. 1 die Kurve des Dichtegradienten ein überaus charakteristisches Maximum bei 55 Molprozent Naphtalin. Obwohl die Zahl der gemessenen Punkte nur klein, also die Differenzen relativ gross sind, mit denen gerechnet werden musste, so darf doch in Verbindung mit den übrigen Kurvenpunkten die Existenz einer Verbindung 1 : 1 nachgewiesen und durch den Dichtegradienten als belegt gelten. Eben dieselbe Verbindung 1 : 1 hat *Kremann* aus seinem Schmelzdiagramm, eingetragen in Fig. 1, bestimmt. Für den Reibungsgradienten tritt zwar kein Maximum, aber immerhin ein deutlicher Knick im Gebiet von 55 Molprozent auf.

Tabelle 1.

Reibungs- und Dichtegradienten für Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol bei 152° C.

Mol.-% C ₁₀ H ₈	η	$10^6 \frac{\Delta \eta}{\Delta \%}$	D	$10^4 \frac{\Delta D}{\Delta \%}$
0	0,01576		1,4775	
12,5		252		44
25	0,00946		1,3681	
32,5		227		30
40	0,00606		1,2924	
45		105		55
50	0,00501		1,2372	
55		86		121
60	0,00415		1,1160	
67,5		87		18
75	0,00285		1,0884	
87,5		36		67
100	0,00196		0,9212	

Wir dürfen somit aus den Befunden bei beiden Gradienten auf die Existenz einer Verbindung 1 : 1 Naphtalin-Trinitrobenzol schliessen, konform mit dem Resultat aus der Schmelzkurve, trotzdem die Viskositätskurve und ebenso die Dichtekurve selbst im Gegensatz zu den Gradientenkurven keinerlei Knicke aufweisen, die auf die Existenz einer Verbindung in der Schmelze hinweisen könnten.

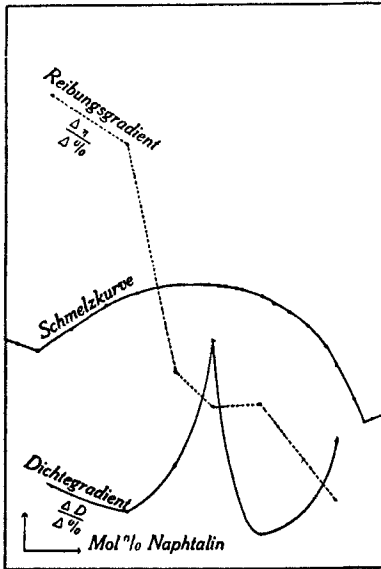


Fig. 1.
Naphtalin — 1,3,5-Trinitrobenzol.

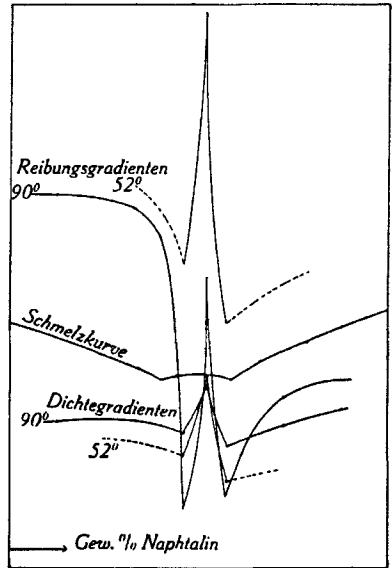


Fig. 2.
Naphtalin — m-Dinitrobenzol.

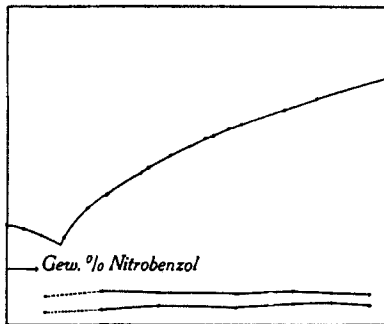


Fig. 3.
Naphtalin — Nitrobenzol.

Fig. 2 in Verbindung mit den Tabellen 2 und 3 zeigt die von uns errechneten Gradientenkurven der Viskosität und der Dichte für das System Naphtalin-m-Dinitrobenzol, dessen Schmelzkurve nach *Kremann* zwei relativ nahe beieinander liegende Eutektika mit sehr

flachem Maximum dazwischen, entsprechend einer in der Schmelze fast ganz gespaltenen Verbindung 1:1, aufweist. Wie erwähnt, verlaufen die Kurven der Viskosität im Widerspruch mit diesem Befund ohne Maxima oder Minima und ohne deutliche Knicke. Dagegen zeigen die nach unsrem Rechnungsverfahren daraus abgeleiteten Dichte- und Reibungsgradienten bei 90° je ein scharfes Maximum bei 52 Molprozent Naphtalin, womit die Existenz der gesuchten Verbindung 1:1 konform mit dem Befund von *Kremann* bei der Schmelzkurve erwiesen ist. Hier treten auch rechts und links bei beiden Kurven die zu erwartenden Minima der beiden Eutektika auf, die interessanterweise für die Kurven des Dichtegradienten bezüglich der Konzentration zusammenfallen mit den Minimalwerten der Konzentration für die Viskositätsgradienten-Kurve.

Tabelle 2.

Reibungs- und Dichtegradienten für Naphtalin-m-Dinitrobenzol bei 90° C.

Mol.-% C ₁₀ H ₈	η	$10^6 \frac{\Delta \eta}{\Delta \%}$	D	$10^4 \frac{\Delta D}{\Delta \%}$
0	0,02528		1,3644	
12,5		249		39
25	0,01905		1,2667	
34		242		39
42,5	0,01465		1,1977	
46,2		81		36
50	0,01404		1,1708	
52		205		49
54	0,01322		1,1514	
57		88		32
60	0,01269		1,1320	
67,5		141		38
75	0,01058		1,0754	
87,5		120		42
100	0,00759		0,9696	

Tabelle 3.

Reibungs- und Dichtegradienten für Naphtalin-m-Dinitrobenzol bei 52° C.

Mol.-% C ₁₀ H ₈	η	$10^6 \frac{\Delta \eta}{\Delta \%}$	D	$10^4 \frac{\Delta D}{\Delta \%}$
42,5	0,03005		1,2182	
46,2		212		30
50,0	0,02846		1,1957	
52		345		51
54	0,02708		1,1753	
57		180		23
60	0,02600		1,1615	

Eine weitere Bestätigung der Existenz der gesuchten Verbindung 1:1 ergibt die gute Konzentrations-Übereinstimmung bei je zwei Kurven der beiden Gradienten für zwei verschiedene Temperaturen. Damit scheint uns die Brauchbarkeit der neuen Gradienten-Methode prinzipiell erwiesen, obschon auch hier die Zahl der gemessenen Punkte relativ sehr klein und daher die Differenzen der Konzentrationsstufen extrem gross sind. Für das Gegenbeispiel Naphtalin-Nitrobenzol, wo die Schmelzkurve die Nichtexistenz irgendwelcher chemischer Verbindungen beweist, zeigen nach Tabelle 4 und Fig. 3 die Gradientenwertkurven keinerlei Maxima, weder für die Dichte- noch die Viskositätsgradienten. Für die Bestimmung der eutektischen Konzentrationen fehlen die erforderlichen Daten, so dass wir in jenem Intervall die Gradientenkurven noch als unsicher ansehen müssen. Dagegen reichen die Daten aus, um auch aus Viskosität und Dichte die Abwesenheit jeglicher chemischer Verbindung im System Naphtalin-Nitrobenzol zu demonstrieren und somit *Kremann's* Schmelzkurven-Befund zu bestätigen.

Tabelle 4.

Reibungs- und Dichtegradienten für Naphtalin-Nitrobenzol bei 80° C

Mol.-% C ₁₀ H ₈	η	$10^6 \frac{\Delta \eta}{\Delta \%}$	D	$10^4 \frac{\Delta D}{\Delta \%}$
0	0,00795		1,1440	
10		6,5		15
20	0,00808		1,1136	
25		8		18
30	0,00816		1,0960	
40		10		16,7
50	0,00836		1,0627	
60		8,5		16,4
70	0,00853		1,0300	
75		11		18
80	0,00864		1,0120	
85		12		17
90	0,00876		0,9951	
95		10		16
100	0,00886		0,9790	

III. Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen.

Wir stellten uns folgende Aufgaben:

1. Gewinnung experimenteller Daten an einigen aromatischen Zweistoffsystemen mit bereits bekannten Schmelzkurven. (Viskosität- und Dichtemessungen mit möglichst grosser Messgenauigkeit bei hinreichend kleinen Konzentrations-Intervallen.)
2. Ausarbeitung eines rasch und doch genau arbeitenden Dichtebestimmungs-Methode für Schmelzen.

3. Konstruktion eines handlichen Siedethermostaten mit vom Barometerstand möglichst unabhängiger Temperatureinstellung.
4. Untersuchung von Systemen mit bereits sicher nachgewiesenen Verbindungen.
5. Untersuchung von Systemen ohne nachgewiesene Verbindungen in der Absicht, solche eventuell aufzufinden.
6. Um den nach Punkt 5. geschilderten Zweck zu erreichen, insbesondere auch hier die Gradienten der Dichte und der Viskosität mit heranzuziehen.

Wir entschieden uns für die Viskolyse und Densolyse der folgenden 6 Systeme aus je 2 aromatischen Komponenten:

1. Naphtalin-Thymol = N-Th¹⁾
2. Naphtalin-Nitronaphtalin = N-NN²⁾
3. Naphtalin-Phenol = N-Ph³⁾
4. Diphenylamin- α -Nitronaphtalin = Di-NN⁴⁾
5. Phenol-Nitrosodimethylanilin = Ph-NDA⁵⁾
6. p-Toluidin-Nitrosodimethylanilin = pT-NDA⁶⁾

Bei der ersten Gruppe (1—4) handelte es sich um Systeme ohne bekannte Verbindungen und bei der zweiten (5—6) um Systeme mit bereits nachgewiesenen Verbindungen. Die oben gegebenen Abkürzungen für die Systeme und für die einzelnen Verbindungen werden im folgenden sowohl im Text als auch in den Figuren und Tabellen verwendet.

Experimenteller Teil.

Was den experimentellen Teil unserer Arbeit anbelangt, so handelte es sich im wesentlichen um folgende Bestimmungen:

- a) Schmelzpunkte
- b) Dichten
- c) Viskositäten.

Die angewandten Präparate stammten sämtlich von *Scheering-Kahlbaum*.

Die meisten wurden vor ihrer Verwendung einer nochmaligen Reinigung unterzogen. Naphtalin und Phenol wurden zweimaligen fraktionierten Destillationen unter jedesmaliger Verwendung des erhaltenen Mittellaufs unterworfen. Nitronaphtalin, Thymol, Diphenylamin und p-Toluidin wurden durch Umkrystallisieren gereinigt. Bei den zwei ersteren verwendeten wir Benzol und bei den zwei letzteren Alkohol als Lösungsmittel. Nitrosodimethylanilin endlich konnte ohne vorherige Reinigung angewandt werden.

a) Schmelzpunktbestimmungen.

Wir wollten uns zunächst lediglich auf die Angaben der hier unten verzeichneten Arbeiten beschränken. Einige offensichtlich zu Tage tretende Unstimmigkeiten veranlassten uns jedoch, die Werte einiger der älteren Arbeiten nachzuprüfen.

¹⁾ *Roloff*, Z. physikal. Ch. **17**, 335 (1895).

²⁾ *Buguet*, C. r. **149**, 857 (1909).

³⁾ *Yamamoto*, J. Coll. Sci. Tokyo **25**, Art. 11 (1908).

⁴⁾ *Batelli und Martinetti*, Atti Accad. Sci. Torino **20**, 844 (1885).

⁵⁾ *Kremann*, M. **25**, 1246 (1905). ⁶⁾ *Kremann*, M. **25**, 1212 (1905).

Tabelle 5.
Schmelzpunkt-Tabellen.

Gew.-% erstgen. Substanz	Naphthalin- Thymol		Naphthalin- Nitronaphthalin		Naphthalin- Phenol		Nitronaphthalin Diphenylamin		Nitrosodimethyl- anilin-Phenol		Nitrosodimethyl- anilin-p-Toluidin	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0	49,2°	49,2°	55,8°	55,1°	41,0°	40,4°	50,7°	50,9°	40,9°	41,5°	43,0°	43,0°
10	—	43,6°	—	49,0°	34,1°	35,1°	—	46,4°	35,6°	33,2°	33,1°	34,2°
20	36,9°	37,0°	43,0°	42,0°	30,2°	29,7°	—	40,2°	26,7°	24,3°	30,4°	27,5°
30	31,1°	32,0°	32,8°	35,5°	41,0°	39,5°	32,2°	31,5°	11,2°	14,2°	37,2°	35,5°
40	43,1°	44,4°	42,2°	43,2°	—	48,6°	27,0°	26,4°	53,2°	56,0°	41,9°	42,0°
50	51,0°	52,5°	53,0°	52,1°	53,4°	54,8°	24,1°	23,3°	78,0°	76,4°	—	47,0°
60	57,6°	59,4°	—	59,3°	—	60,0°	30,1°	28,7°	88,1°	86,2°	50,0°	49,8°
70	—	65,4°	—	65,4°	—	64,6°	—	35,0°	89,1°	90,5°	—	65,3°
80	69,7°	70,7°	69,9°	70,7°	67,8°	69,1°	43,8°	42,7°	87,0°	89,4°	75,7°	73,8°
90	—	75,5°	—	75,1°	—	73,8°	—	49,4°	80,2°	80,0°	—	81,0°
100	79,4°	79,5°	79,4°	79,3°	79,4°	79,9°	55,8°	55,1°	86,2°	86,0°	86,2°	86,0°

Zu diesem Zwecke haben wir in dem von *A. L. Bernoulli* und *Alexander Sarasin*¹⁾ angegebenen Apparat zur Ermittlung von Schmelz- und Erstarrungspunkten einige Bestimmungen vorgenommen. Wir verwendeten dabei Normal-Präzisions-Thermometer, die eine Ableseung auf 0,05° genau gestatteten. Diese Thermometer wurden vorher bei 0° und bei der Siedetemperatur des Wassers, entsprechend Barometerstand, nach den bekannten Methoden geeicht. Die kleinen konstanten Fehler von 0,05 bis 0,40° wurden bei sämtlichen Werten in Rechnung gezogen. Die Resultate sind in Tabelle 5 mit denjenigen aus der Originalliteratur zusammengestellt. In dieser Schmelzpunkttafel finden wir von oben nach unten die Gewichtsprozent der jeweils in einer Kolonne zuerst genannten Substanz eines Gleichgewichts. In Kolonne I sind die eigenen Werte und in Kolonne II die Werte aus der Literatur, die zum Teil durch graphische Interpolation bestimmt wurden, angeführt.

Aus der obigen Zusammenstellung ersehen wir, dass im wesentlichen unsere Werte mit denen früherer Autoren übereinstimmen, dass aber erstens kleine Differenzen bestehen zwischen den Werten der reinen Substanzen, und dass zweitens bei zweien von den untersuchten Gleichgewichten erhebliche Unterschiede in den Schmelzpunkt-Minima bestehen; dies gilt für die Systeme: Nitrosodimethylanilin-Phenol und Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin.

b) Dichtebestimmungen.

Für die nachfolgenden Viskositätsmessungen war es zunächst nötig, die Dichten der verschiedenen Gemische zu bestimmen. Es war aber auch von Interesse, zu erfahren, ob sich die an Hand der Schmelzdiagramme nachgewiesenen Verbindungen (bei den beiden zuletzt untersuchten Systemen) auch in den Dichte-Konzentrationskurven durch Unregelmässigkeiten bemerkbar machen würden.

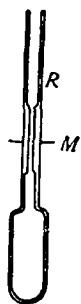


Fig. 4.

Wir verwendeten für unsere Dichtebestimmungen Pyknometer von der in Fig. 4 angegebenen Form. Das langgestreckte Rohr R erlaubte ein bequemes Einsenken in die Badflüssigkeit des Siedethermostaten (siehe unten). Zur Reinigung wurden diese Pyknometer nacheinander mit Königswasser, destilliertem Wasser, Alkohol und schliesslich Äther ausgespült; hierauf wurden sie in warmes Wasser getaucht, mit trockener Luft an der Saugpumpe getrocknet und sofort mit einem kleinen Gummistopfen verschlossen. Die einzelnen Gemische wurden heiss, mittels eines jedesmal neugeblasenen und vorher angewärmten Kapillartrichters bis zur Marke M eingefüllt. Nachher brachten wir das gefüllte Pyknometer in den Thermostaten und warteten eine Stunde, bis die Temperatur vollständig ausgeglichen war. Meist hatte sich dann das Gemisch im Steigrohr höher als bis zur Marke ausgedehnt, und es war ein leichtes, mit einem Kapillarrohr das Zuviel abzusaugen.

Das Volumen unserer Pyknometer bestimmten wir durch Auswägen mit Quecksilber. Wir fanden z. B. für eines derselben bei 110° ein Volumen von 17,0791 cm³, bei 97,5° ein Volumen von 17,0682 cm³ und bei 77° ein Volumen von 17,0473 cm³.

Die Werte unserer Dichtebestimmungen sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Von oben nach unten finden wir jeweilen zunehmende Gewichtsprozent der in den Kolonnen zuerst genannten Substanzen. Durch die beiden Figuren 5 und 6 werden unsere Tabellenwerte noch

¹⁾ Helv. 13, 512 (1930).

erläutert. In Fig. 5 sind die Dichten bei $97,5^{\circ}$ und in Fig. 6 diejenigen bei $77,0^{\circ}$ angegeben. Die Endpunkte der Kurven sind markiert mit: N = Naphtalin, NN = Nitronaphtalin, Ph = Phenol, Th = Thy-
mol, Di = Diphenylamin, pT = p-Toluidin und NDA = Nidrosodimethylanilin.

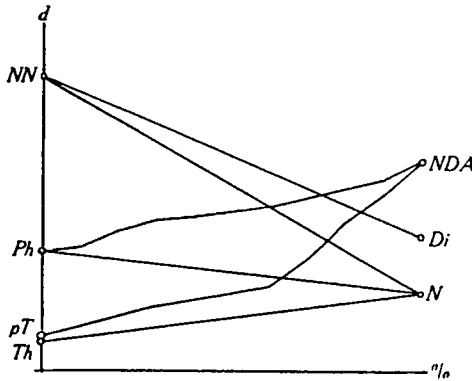


Fig. 5.

Dichte-Konzentrationskurven bei $97,5^{\circ}$.

Wir sehen, dass die Dichte-Konzentrationskurven der vier ersten Gleichgewichte kaum von einer Geraden abweichen, dass aber die beiden letzten Systeme starke Abweichungen zeigen. So finden wir im System NDA-pT sowohl bei $97,5^{\circ}$ als auch bei $77,0^{\circ}$ bei 60 Gew.-% NDA genau entsprechend der Schmelzpunktcurve einen Wendepunkt, der unbedingt auf das Vorhandensein einer Verbindung hinweist. Ebenso finden wir beim System NDA-Ph zwei deutliche Wendepunkte, die wiederum genau den eutektischen Punkten des Schmelzdiagrammes entsprechen. Also auch in diesem Falle ein neuer Hinweis auf bestehende Verbindungen.

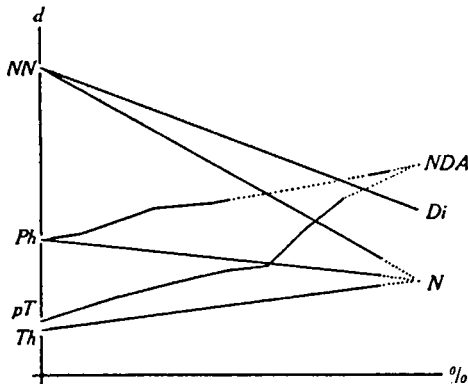


Fig. 6.

Dichte-Konzentrationskurven bei 77° .

Tabelle 6.
Dichte-Tabellen.

%	N-Th		N-NN		N-Pb		NN-Di		NDA-Ph			NDA-pT		
	97,5°	77,0°	97,5°	77,0°	97,5°	77,0°	97,5°	77,0°	110,0°	97,5°	77,5°	110,0°	97,5°	77,0°
0	0,9118	0,9288	1,1917	1,2100	1,0073	1,0260	1,0259	1,0550	0,9964	1,0073	1,0260	0,9040	0,9160	0,9401
10	0,9164	0,9340	1,1690	1,1862	0,9973	1,0215	1,0421	1,0700	1,0046	1,0128	1,0345	0,9105	0,9218	0,9457
20	0,9220	0,9395	1,1455	1,1630	0,9946	1,0190	1,0585	1,0850	1,0138	1,0300	1,0462	0,9283	0,9391	0,9552
	0,9225	0,9418		1,0146		1,0146			1,0190	1,0350	1,0521		0,9449	0,9701
30	0,9273	0,9450	1,1231	1,1400	0,9897	1,0125	1,0760	1,1010	1,0247	1,0410	1,0595	0,9390	0,9480	0,9758
	0,9295	0,9469		1,0097		1,0097			1,0271	1,0418	1,0613		0,9531	0,9803
40	0,9320	0,9500	1,1005	1,1191	0,9864	1,0075	1,0920	1,1165	1,0300	1,0441	1,0640	0,9486	0,9562	0,9835
	0,9352	0,9528		1,0982		1,0030	1,1011	1,1225	1,0338	1,0454	1,0652		0,9603	0,9890
50	0,9380	0,9555	1,0785	1,0982	0,9830	1,0030	1,1085	1,1280	1,0375	1,0488	—	0,9590	0,9634	0,9925
	0,9431	0,9605	1,0550	1,0741	0,9789	0,9983	1,1175	1,1378	1,0454	1,0560	—	0,9645	0,9675	0,9970
60			1,0550	1,0741	0,9789	0,9983	1,1250	1,1475	1,0454	1,0560	—	0,9667	0,9700	0,9972
70	0,9484	0,9660	1,0321	1,0508	0,9755	0,9935	1,1421	1,1630	1,0532	1,0651	—	0,9815	0,9870	1,0200
	0,9537	0,9715	1,0098	1,0281	0,9709	0,9900	1,1588	1,1787	1,0628	1,0754	—	0,9930	1,0001	1,0375
80			1,0098	1,0281	0,9709	0,9900	1,1787	1,1940	1,0674	1,0792	—	1,0228	1,0400	1,0706
90	0,9590	0,9770	0,9870	1,0030	0,9681	0,9846	1,1755	1,1940	1,0720	1,0845	1,0975	1,0517	1,0695	—
100	0,9645	—	0,9645	—	0,9645	—	1,1917	1,2100	1,0864	1,1047	—	1,0865	1,1047	—

Um über die Genauigkeit unserer Dichtebestimmungen einen Anhaltspunkt zu haben, haben wir diese so weit möglich mit Werten anderer Autoren verglichen. Durch Interpolation finden wir z. B. aus den Werten von *Scheuer*¹⁾ für Naphtalin bei 97,5° eine Dichte von 0,9640; wir haben experimentell gefunden 0,9645; also völlige Übereinstimmung. Für Phenol errechneten wir nach *Scheuer* bei 77° 1,0241 und bei 97,5° 1,0046. Gefunden haben wir durch unsere Versuche bei 77,0° 1,0260 und bei 97,5° 1,0064. Im letzteren Falle also kleine Differenzen innert der Grenzen der Versuchsfehler. *Scheuer* berechnet die Grössenordnung der Fehler bei seinen Dichtebestimmungen auf $\pm 2\text{‰}$. Unsere Werte erreichen eine Genauigkeit von $\pm 4\text{‰}$.

c) Viskositäts-Messungen.

Untersucht man in ein und demselben Viskosimeter bei gleicher Druckhöhe und gleicher Temperatur zwei verschiedene Flüssigkeiten, so gilt, abgeleitet aus dem *Poiseuille*'schen Gesetz, folgende Beziehung:

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{z \cdot D}{z' \cdot D'}$$

wobei η = Viskosität (in cgs-Einheiten)
 z = Zeit (Durchflusszeit in Sekunden)
 D = Dichte

Diese Formel erlaubt uns auf verhältnismässig einfache Art und Weise Viskositäten zu bestimmen. Wir brauchen nur zwei Substanzen in derselben Apparatur zu untersuchen und wir können, Dichte und Viskosität der einen als bekannt vorausgesetzt, die Viskosität der andern nach vorheriger Dichtebestimmung berechnen.

Für unsere Viskositäts-Messungen benötigen wir, wie auch früher für die Dichtebestimmungen, einen zuverlässigen Thermostaten. Verschiedene Versuche mit Thermostaten, die mit mechanischen Regulatoren versehen waren, befriedigten nicht, da die Temperaturkonstanz nicht hinreichend war. Wir kamen daher wieder zum alt-erprobten Prinzip des Siedethermostaten zurück. Wir verwendeten eine Apparatur, wie sie ähnlich von *Scheuer*²⁾ schon angegeben wurde (bezüglich einer wesentlichen Verbesserung der *Scheuer*'schen Apparatur siehe unten).

Wir sehen diesen Thermostaten in Fig. 7 abgebildet. Es handelt sich dabei um ein doppelwandiges Rohr A, mit kugelförmiger Auftreibung B, in der die Heizflüssigkeit siedet. Das ganze Gefäss stand zur Erwärmung in einem Ölbad C, das elektrisch geheizt wurde. Als Siedeflüssigkeit diente erstens Wasser (97,5°), zweitens Äthylalkohol (77,0°) und drittens Toluol (110°). Das Bad D, welches sowohl Viskosimeter als auch Pyknometer aufnahm, war mit Glycerin gefüllt. Viskosimeter und Pyknometer wurden in einem grossen Kork E befestigt, der genau in die obere Öffnung des Thermostaten eingepasst war.

Es gelang jedoch bezüglich der Siedekonstanz die Apparatur gegenüber der von *Scheuer* sehr wesentlich zu verbessern. Bekanntlich ist die Temperatur eines Siedethermostaten vom Barometerstand abhängig. Um die Schwankungen, die durch den veränderlichen Luftdruck hervorgerufen werden, zu eliminieren, versahen wir die Apparatur mit einem Unterdruckventil, wie es in der Figur veranschaulicht wird. Dieses Ventil ermöglicht

¹⁾ Z. physikal. Ch. 70, 553 (1910).

²⁾ Z. physikal. Ch. 72, 546 (1910).

es, mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, die Siedeflüssigkeit des Thermostaten im Verhältnis zur Umgebung unter einem Unterdruck zu halten. Es herrscht nämlich in der Apparatur ein Druck, der dem um die Wassersäule h verminderten Barometerstand entspricht. Bei Beginn der Versuche stellten wir das Rohr R so, dass dessen unteres Ende sich in einer Mittelstellung a befand. Je nach dem nun der Barometerstand gestiegen oder gesunken war, konnten wir den Druck im Innern des Apparates durch Ab- oder Aufwärtsverschieben des Rohres R ausgleichen. Wir hatten also einen konstanten Druck und somit auch konstante Siedetemperatur. Die Temperatur im Innern des Thermostaten, d. h. in der Badflüssigkeit, schwankte höchstens um $0,1^\circ$. Die Temperaturablesungen erfolgten an den vorhin bei den Schmelzpunktbestimmungen erwähnten Thermometern.

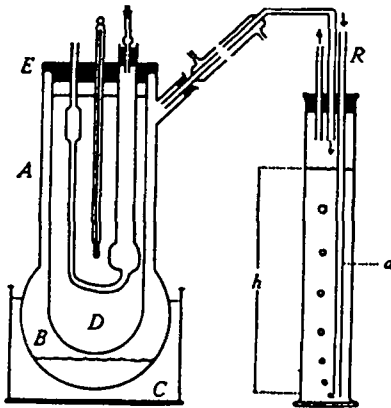


Fig. 7.

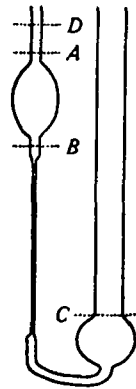


Fig. 8.

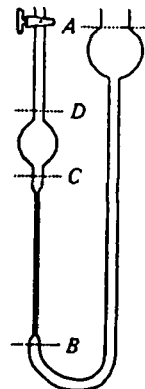


Fig. 9.

Für die Viskositätsmessungen verwendeten wir zwei verschiedene Typen von Viskosimetern. Für die Systeme 1—4 und 6 kamen die normalen *Ostwald'schen* Formen in Frage. Wir verwendeten die Neukonstruktion von *Jones und Veasey*¹⁾, Fig. 8.

Bei dieser neueren Konstruktion sind die Marken A B ober- und unterhalb der Kugel an weiteren kapillaren Rohrstücken von gleichem Durchmesser angebracht, so dass der kapillare Aufstieg zu Anfang und zu Ende einer Messperiode gleich ist. Wir brachten an unseren Viskosimetern ausser den zwei üblichen noch zwei weitere Marken an. Erstens um stets die gleiche Druckhöhe erreichen zu können, eine Marke C , die es ermöglichte, stets dieselbe Flüssigkeitsmenge einzufüllen, und zweitens eine Marke D , mit welcher wir erreichten, dass die lebendige Kraft, welche die Flüssigkeit beim Heben über A erlangt, für jeden Fall gleich war. In der Absicht, möglichst alle Korrekturen unnötig zu machen, benützten wir enge und lange Kapillaren. Der Durchmesser unserer Kapillaren schwankte zwischen $0,5$ und $0,8$ mm, die Länge betrug 13 — 15 cm. Bei so engen Kapillaren kommt es gelegentlich vor, dass Staubteilchen oder Filtrierpapierfasern ernste Störungen hervorrufen. Um dies tunlichst zu vermeiden, haben wir sämtliche Schmelzen beim Einfüllen in die Viskosimeter durch grobe, vorher gut gereinigte, getrocknete und vorgewärmte Jenaer Glasfilter filtriert. So erreichten wir, dass die je bei einem Versuch gemessenen Durchflusszeiten sehr konstant blieben. Die Zeiten wurden mit einer Präzisions-Stoppuhr gemessen, die eine Ablesung auf $\frac{1}{10}$ Sekunde gestattete. Innerhalb eines Versuches differierten 10 Zeitmessungen im Maximum um

¹⁾ *Hatschek, Visk. d. Flüssig., S. 41.*

$\pm \frac{1}{20}$ Sekunde. Die Fallzeit, d. h. diejenige Zeit, die das Flüssigkeits-Niveau braucht, um von A nach B zu gelangen, betrug bei unseren Viskosimetern für Wasser von 25° durchschnittlich 45 Sekunden.

Für die Messungen des Systems 5 (NDA-Ph) konnten wir der Undurchsichtigkeit der Schmelzen wegen die eben genannten Viskosimeter nicht anwenden. Wir brauchten hier ein Viskosimeter wie in Fig. 9 abgebildet. Dieses Instrument kommt überall da in Frage, wo man es mit undurchsichtigen Flüssigkeiten zu tun hat, wo der Durchgang des Meniskus durch die Marken nicht beobachtet werden kann.

Der rechte Schenkel wird bei geschlossenem Hahn soweit gefüllt, dass die Flüssigkeit beinahe von B nach A reicht. Das Volumen wird erst dann genau eingestellt, wenn die Flüssigkeit die gewünschte Temperatur angenommen hat. Hierauf wird der Hahn geöffnet und die Zeit, in der die Flüssigkeit von C nach D steigt, gemessen. Eine Wiederholung der Messung ist selbstverständlich nur möglich nach völliger Reinigung und Neu-füllung des Viskosimeters. Es ist daher besonders wichtig darauf zu achten, dass die Flüssigkeit wirklich die Temperatur des Thermostaten angenommen hat. Die Berechnung der Viskositäten geschieht hier genau wie beim normalen *Ostwald*-Viskosimeter¹⁾. Da wir mit diesem Apparat nicht so viele Messungen machen konnten, erreichten wir auch naturgemäss nicht dieselbe Genauigkeit wie bei den Messungen mit den gewöhnlichen Viskosimetern.

Unsere Messungen sind mit den Normal-Viskosimetern auf 0,6% genau und mit den anderen Instrumenten auf 0,8% genau. Wir finden die Resultate in Tabelle 7 und in den Figuren 10—11 zusammengestellt. Wir geben in den Tabellen die Viskosität in cgs-Einheiten; die Gewichtsprocente beziehen sich jeweils auf die erstgenannte Komponente eines Systems.

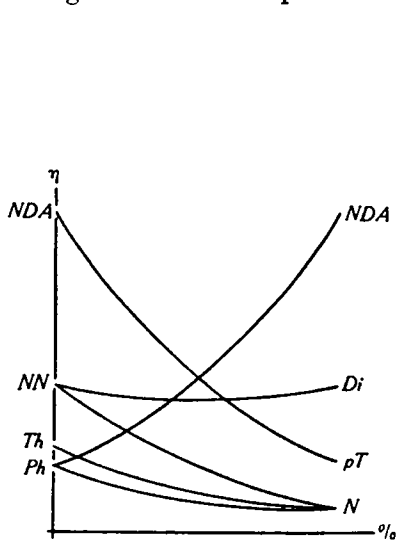


Fig. 10.

Viskosität-Konzentrationskurven bei 97,5°

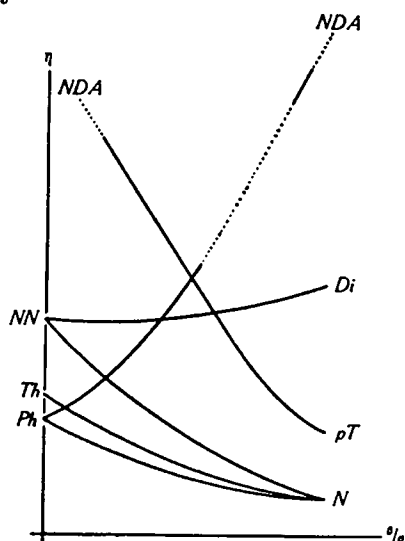


Fig. 11.

Viskosität-Konzentrationskurven bei 77,0°.

¹⁾ Hatschek, Visk. d. Flüssigk., S. 46.

Wir haben die Daten unserer Untersuchungen zunächst soweit möglich mit Angaben anderer Autoren verglichen. Es war natürlich nur möglich die Werte für die reinen Substanzen zu vergleichen, da nach unserm Wissen die Viskositäten der von uns untersuchten sechs Zweistoffsysteme noch nicht bestimmt worden sind. Wir haben durch Interpolation aus den Daten der Literatur Werte errechnet, die den von uns angewandten Temperaturen entsprachen. Die Vergleiche geben gute Übereinstimmung. Bei den Werten für Phenol ist allerdings der Vergleich weniger sicher, da die Werte der Literatur untereinander bereits grosse Differenzen aufweisen. Immerhin finden wir ziemliche Übereinstimmung wenigstens mit den sehr zuverlässigen Werten von *Scheuer*. Eine Zusammenstellung dieser Vergleiche findet sich in Tabelle 8.

Tabelle 8.

Substanz	Viskositäten bei 97,5°		Viskositäten bei 77,0°		Literatur
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	
Phenol	0,00828	0,00769	0,01334	0,01122	Z. physikal. Ch. 72, 553 (1910)
Phenol	0,01145	0,00769	0,01570	0,01122	Am. Soc. 33, 1257 (1911)
Naphtal.	0,00570	0,00541	—	—	Z. physikal. Ch. 72, 553 (1910)
p-Toluid.	0,00781	0,00776	0,01084	0,01047	Land. Börnst. 1927

Um nun auf die Viskosität-Konzentrationskurven zurückzukommen, so konstatieren wir zunächst ihren regelmässigen Verlauf. Wir suchten, abgesehen von den Schmelzpunkt- und Dichtebestimmungen, ein drittes Kriterium für das Vorhandensein molarer Verbindungen im Studium der Viskositäten der flüssigen Phasen unserer binären Gemische. Nach früheren Arbeiten von *Kremann*¹⁾ und *M. Plüss*²⁾ ist das Auftreten molarer Verbindungen in der flüssigen Phase meist von sehr deutlich hervortretenden Maxima begleitet, desgleichen treten nach *Plüss* Minima bei eutektischen Punkten auf.

Was nun die sechs von uns untersuchten Systeme betrifft, so gehören sie dem Aussehen der Viskositäts-Kurven nach alle in eine einzige Gruppe. Die Kurven zeigen alle einen sehr normalen Verlauf d. h. kontinuierlich und nach der Abszisse konvex. Dies war bei den vier ersten Systemen vorauszusehen, da dort auch durch andere Kriterien bisher noch keinerlei Verbindungen nachzuweisen waren. Für die Systeme 5 und 6 entsprachen die Resultate dagegen ganz und gar nicht unseren Erwartungen. Wir vermuteten Kurventypen mit ausgesprochenen Maxima. Statt dessen finden wir bei diesen

¹⁾ Sitz. Akad. Wiss. Wien 1904—1908.

²⁾ Diss. Basel 1915.

Systemen ebenso kontinuierliche Viskosität-Konzentrationskurven, die in keiner Weise das Vorhandensein von Verbindungen vermuten lassen. Vorausgesetzt, dass hier keine negativen Viskositäten¹⁾ mitwirken, können wir also an Hand der Viskositätskurven keine Verbindungen nachweisen. *Poiseuille*, *Dunstan* und *Thole*²⁾ betonen zwar, dass in Gemischen ein Maximum in der Viskosität verbunden sei mit einer Volumkontraktion. Hier finden wir zwei Fälle, d. h. die Systeme 5 und 6, die den Angaben der genannten Autoren widersprechen. Die Resultate unserer Untersuchungen weisen also darauf hin, dass Verbindungen nicht unbedingt an Hand der Viskositätskurven nachweisbar sind.

Wir haben somit bei den beiden zuletzt von uns untersuchten Systemen: NDA-Ph und NDA-pT zwei interessante neue Beispiele für diejenige Anomalie, die wir oben im Abschnitt II als *Kurnakow'sches Paradoxon* bezeichnet haben. Es sind also Systeme, welche nach der Schmelzkurve zu schliessen, gut definierte chemische Verbindungen aufweisen, nach der Viskositätskurve dagegen nicht.

Wir wollen nunmehr versuchen, für die genannten Systeme und ebenso für die übrigen von uns durchgemessenen Kombinationen jeweils die Gradienten der Viskosität und der Dichte aufzustellen. Es soll so in Analogie mit unseren oben mitgeteilten Berechnungen für jene drei von *Kurnakow* untersuchten Systeme, auch hier mittelst der Gradienten die Konstitutionsanalyse durchgeführt werden.

V. *Viskolyse und Densolyse der Zweistoffsysteme mit bereits bekannten Verbindungen.*

a) Nitrosodimethylanilin-Phenol.

Das System NDA-Ph zeigt nach *Kremann*³⁾ eine Schmelzkurve mit zwei eutektischen Punkten und einer dazwischenliegenden domartigen Wölbung (Fig. 12). Diese Wölbung lässt in Verbindung mit kryoskopischen Versuchen auf die Existenz einer chemischen Verbindung von 2 Molekeln NDA mit einer Molekel Ph schliessen. Diese Verbindung lässt sich auch isolieren und krystallisiert aus Wasser in braunen Nadeln. *Kremann* hebt jedoch hervor, dass diese Verbindung nach der ungewöhnlich breiten und sehr flachen Wölbung der Schmelzkurve zu schliessen sich in der Schmelze stark aufspalten müsse. Entsprechend dem Molverhältnis muss die Verbindung bei der Konzentration von 67 Mol-% (75 Gew.-%) NDA liegen. Die breite und flache Form der Kuppe der Schmelzkurve lässt allerdings noch die Möglichkeit offen, dass hier eventuell noch andere Verbindungen unstabilerer Art in der Schmelze anwesend sein könnten.

¹⁾ *Hatschek*, Visk. d. Flüssigk., S. 112.

²⁾ *Dunstan*, *Thole* und *Hunt*, Soc. 91, 1728 (1907).

³⁾ Sitz. Akad. Wiss. Wien II b 113, 920 (1904).

Zu oberst in Fig. 12 finden wir die Schmelzkurve des Systems NDA-Ph. Kreise bedeuten die aus der Arbeit von *Kremann* entnommenen Werte, Quadrate markieren einige neue Bestimmungen, die von uns als Ergänzung gemacht wurden. Wir fanden übereinstimmend mit *Kremann* ein Eutektikum bei 30% NDA. Der Schmelzpunkt wurde von uns zu 11,4° gemessen, während die Extrapolation aus *Kremann's* Kurve 14° ergibt.

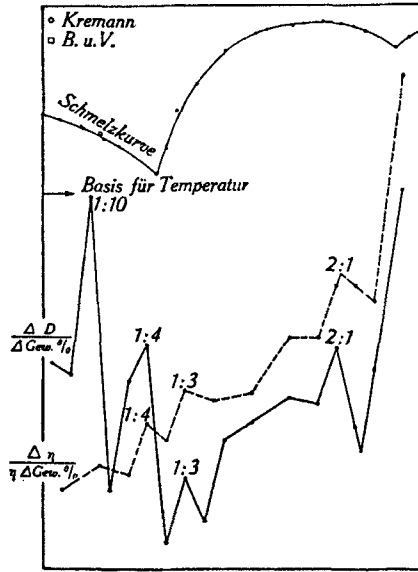


Fig. 12.

Dichte- und Reibungsgradienten, p-Nitrosodimethylanilin-Phenol bei 97,5°

Weiter sind in Fig. 12 die Gew.-% nach steigendem Gehalt an NDA als Abszissen und die reduzierten Gradienten der von uns gemessenen Viskositäten als Ordinaten aufgetragen. Wir haben zuerst die Differenzen-Quotienten, also die Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Viskositäten gebildet und diese dividiert durch die zugehörige Differenz der Gew.-%. Diese Differenzen-Quotienten haben wir dann noch auf gleiche Viskosität reduziert, d. h. wir haben jeden dieser Quotienten noch dividiert durch den Wert der Viskosität der grösseren der beiden zur Differenzbildung benützten NDA-Konzentrationen. Die so gebildeten reduzierten Gradienten hatten also die Form

$$\frac{\Delta \eta}{\eta \Delta \text{Gew.}\%}$$

Sie sind als Ordinaten des jeweiligen arithmetischen Abszissenmittels in Fig. 12 eingetragen. Den reduzierten Viskositäts-Gradienten haben wir deshalb dem gewöhnlichen Gradienten vorgezogen, weil die graphische Darstellung des ersteren viel übersichtlicher wird, namentlich in den Fällen, wo die Viskositäten der reinen Komponenten stark differieren. In derselben Fig. 12 sind auch noch die gewöhnlichen Dichte-

gradienten $\frac{\Delta D}{\Delta \text{Gew.}\%}$ eingetragen. In dieser graphischen Darstellung beziehen sich alle Werte auf die Beobachtungs-Temperatur von 97,5° (siehe auch Tab. 9).

Sowohl die Kurve des Reibungs- wie auch diejenige des Dichte-Gradienten zeigt bei 77 Gew.-% (68 Mol.-%) NDA ein sehr ausgesprochenes, spitzes Maximum (Fig. 12). Somit folgt aus jeder der beiden Kurven die Existenz der Verbindung 2 NDA: 1 Ph konform mit dem Befund von *Kremann* aus der Schmelzkurve. Ferner ergeben

sich aus beiden Kurven die bereits bekannten Eutektika, die nach dem in Abschnitt II gegebenen Analogien durch Minima der beiden Gradienten charakterisiert sein sollen. Das erste Eutektikum liegt bei 32,5 Gew.-% (23 Mol.-%) NDA, somit bis auf 2% übereinstimmend mit dem aus der *Kremann'schen* Schmelzkurve interpolierten Wert von 21 Mol.-%. Nach der Reibungsgradientenkurve liegt bei 87,5 Gew.-% NDA ein zweites Eutektikum. Nach der Dichte-Gradientenkurve liegt dieses bei 84%, während dasselbe

Tabelle 9.

Reibungs- und Dichtegradienten von Nitrosodimethylanilin-Phenol.

Gew.-% NDA	$\frac{\Delta\eta}{\eta\Delta\%} \cdot 10^4$ bei 77°	$\frac{\Delta\eta}{\eta\Delta\%} \cdot 10^4$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta\%} \cdot 10^5$ bei 77°	$\frac{\Delta D}{\Delta\%} \cdot 10^5$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta\%} \cdot 10^5$ bei 110°
0					
2,5				110	
5	56	42	85		82
7,5				104	
10					
12,5			134	198	
15	84	55	117		92
17,5			100	42	
20					
22,5	94	50	118	100	104
25	97				
27,5	95	78	148	120	114
30					
32,5		69	36	14	24
35	111		45		
37,5		94	54	48	58
40					
42,5			24	26	
45	138	90	50		75
47,5			76	68	
50					
52,5					
55		94		78	79
57,5					
60					
62,5					
65		123		91	78
67,5					
70					
72,5		123	fest	88	
75	fest				96
77,5		151		118	
80					
82,5		151		76	92
85					
87,5		143		106	92
90					
92,5					
95		263		202	144
97,5					
100					

nach *Kremann* bei 91 Gew.-% liegen sollte. Aus den in Fig. 12 eingetragenen Werten der Schmelzkurve von *Kremann* sieht man, dass es nicht ausgeschlossen ist, dass das Eutektikum einige Prozent niedriger liegt, als bisher angenommen wurde. Immerhin wird man auch hier die Koinzidenz für das zweite Eutektikum als erfüllt ansehen dürfen.

Eine weitere, unabhängige Prüfung ist nun auf Grund unserer Messungen nach Tabelle 9 und Fig. 13 möglich. Wir haben nämlich die Dichten für drei verschiedene konstante Temperaturen bestimmt (77° — $97,5^{\circ}$ — 110°). Wir konnten somit die Dichte-Gradienten für drei verschiedene Temperaturen berechnen. Allerdings waren die Messungen bei 77° nur bis zu 50 Gew.-% NDA durchführbar, da nachher die Mischungen bei dieser Temperatur bereits erstarrt sind.

Auch die Dichtegradientenkurve für 110° zeigt ein Maximum für die bekannte Verbindung 2 : 1, und zwar noch etwas genauer bei 75 Gew.-% gleich $66\frac{1}{2}$ Mol.-% (Fig. 13). Auch das dem zweiten Eutektikum entsprechende Minimum findet sich hier wieder und zeigt ebenfalls mit 87 Gew.-% eine noch etwas bessere Koinzidenz, als bei der Dichtekurve für $97,5^{\circ}$. Schlagend ist für die Existenz und Lage des ersten Eutektikums, dass alle drei doch gänzlich voneinander unabhängig gewonnenen Gradientenkurven der Dichte für drei verschiedene Temperaturen exakt bei derselben Konzentration von $32\frac{1}{2}$ Gew.-% ein sehr ausgesprochenes, diesem Eutektikum entsprechendes Minimum aufweisen.

Die Dichtegradienten der beiden niedrigeren Temperaturen weisen ausserdem auch noch drei weitere sehr scharfe Maxima auf, die bei $37\frac{1}{2}$, $27\frac{1}{2}$ und $12\frac{1}{2}$ Gew.-%, also bei 27, 20 und 9 Molprozent Nitrosodimethylanilin liegen. Für die beiden ersten kann kein Zweifel sein, dass sie den bisher nicht bekannten neuen Verbindungen 1 : 3 und 1 : 4 entsprechen. Diejenige mit rund 9 Molprozent lässt sich ihrer Zusammensetzung nach weniger genau bestimmen. Immerhin würde der beobachtete Wert sich recht gut mit der Zusammensetzung 1 : 10 Mol decken. Zwischen diesen neuen Verbindungen zeigt die Kurve sowohl bei 77° als bei $97,5^{\circ}$ die aus der Existenz dieser drei neuen Verbindungen folgenden eutektischen Minima. Für die neuen Verbindungen spricht ferner der Umstand, dass *Kremann* für die nahe damit identische Konzentration von 35,7 Gew.-% einen Schmelzpunkt von $44,0^{\circ}$ bestimmt hat, der, wie Fig. 17 zeigt, relativ hoch in der Schmelzkurve liegt, also die Andeutung eines sekundären Maximums der Schmelzkurve gibt. Bei der höchsten beobachteten Temperaturstufe sind die den Verbindungen 1 : 3 und 1 : 10 entsprechenden Maxima nicht mehr vorhanden, wohl aber noch diejenigen, welche den Verbindungen 1 : 4 und 2 : 1 entsprechen. Demnach müssen wir annehmen, dass erstere zwei Verbindungen weniger stabil sind als letztere. Zusammenfassend darf gesagt werden, dass sowohl der Reibungsgradient wie auch der Dichtegradient, und zwar der letztere bei mehreren Temperaturen, zunächst die bereits bekannte Verbindung 2 : 1 und die zwei bekannten, durch die Schmelzkurve gefundenen Eutektika bestätigt, und zwar mit guter Koinzidenz der Konzentrationen. Darüber hinaus liefern unsere Gradientenbestimmungen weitere drei Verbindungen, wovon zwei mit den sehr kleinen Proportionen 1 : 3 und 1 : 4. Und endlich finden wir dieselben vier Verbindungen auch aus der Viskositätsgradientenkurve (Fig. 12).

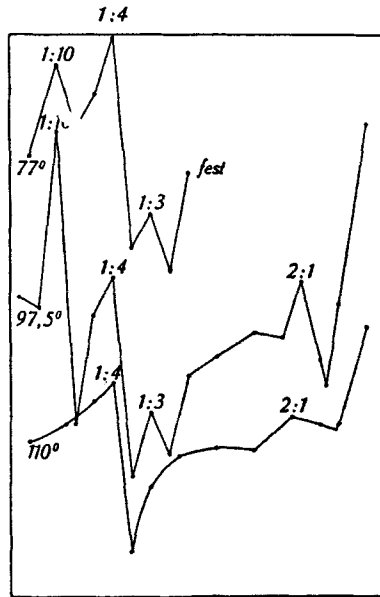


Fig. 13.

Dichtegradienten, p-Nitrosodimethylanilin-Phenol bei 77°, 97,5° und 110°.

VI. Viskolyse und Densolyse des Systems Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin.

Unsere zunächst an den Messungsergebnissen von *Kurnakow* über die Systeme Naphtalin-m-Dinitrobenzol und Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol gewonnenen neuen Resultate bezüglich der Gradienten der Dichte und der Viskosität haben sich somit vorerst für das System Nitrosodimethylanilin-Phenol auf Grund unserer eigenen Versuche sowohl qualitativ, wie auch quantitativ bestätigt. Danach bedeutet ein relatives Maximum in den Gradienten eine chemische Verbindung und ein relatives Minimum einen eutektischen Punkt. Anders ausgedrückt würde das bedeuten, dass in der Viskositätskurve und in der Dichtekurve selbst ein lokales steileres Ansteigen, also ein relatives Maximum der Steigungstangente, d. h. des Gradienten eine chemische Verbindung signalisiert, während umgekehrt eine lokale Steigungsabnahme einer eutektischen Konzentration entsprechen muss.

Das folgende von uns untersuchte System Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin zeigt nach *Kremann*¹⁾ auf Grund seiner Schmelzkurve die Eigentümlichkeit einer versteckten chemischen Verbindung von 2 Mol Nitrosodimethylanilin und einem Mol p-Toluidin, also eine derart unter Zersetzung schmelzende Verbindung, dass in der Schmelzlinie der eutektische Punkt sich bis in die Konzentra-

¹⁾ M. 25, 1325 (1904).

tion der betreffenden Verbindung verschiebt (siehe Fig. 14). Da aber die Viskosität und wohl auch die Dichte nach *Kurnakow* ein viel empfindlicheres Reagens auf chemische Verbindungen in der Schmelze darstellt als die Bestimmung der Schmelzkurve, so war zu vermuten, dass unsere neue Gradienten-Methode uns, wenn auch nur ein ganz geringer Gehalt an der betreffenden Verbindung in der Schmelze vorhanden sein sollte, dennoch erstens durch ein Maximum — im Gegensatz zur Schmelzlinie, wo dieses eben hier fehlt — die Verbindung bestätigen würde und dass wir überdies getrennt davon die wahre eutektische Konzentration, die bisher in solchen Fällen aus der Schmelzlinie nicht bestimmt werden kann, erkennen würden. Beide Vermutungen sehen wir hier an unsern in Tabelle 10 und den Figuren 14 und 15 niedergelegten Gradientendarstellungen vollauf bestätigt.

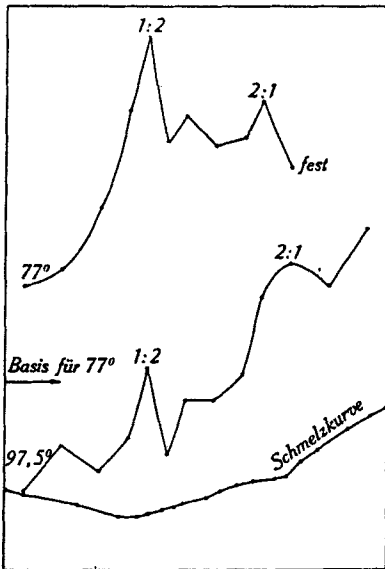


Fig. 14.

Reibungsgradienten, Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin bei 97,5° und 77,0°.

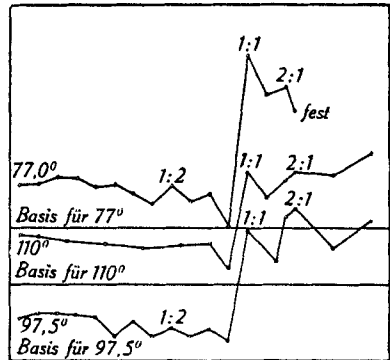


Fig. 15.

Dichtegradien, Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin bei versch. Temperaturen.

Für die Temperaturen 97,5° und 110° zeigt die Dichtegradienkurve ein scharfes Maximum bei 75 Gew.-%, also 67 Mol.-% entsprechend *Kremann's* Verbindung 2:1. Auch der Reibungsgradient bei 97,5° zeigt ebenfalls genau bei der genannten Konzentration von 75 Gew.-%, also 67 Mol.-%, dasselbe Maximum 2:1. Bei 77° zeigen Dichte- und Reibungsgradient ein im ersten Fall um 2, im zweiten Fall um 7 Gew.-% nach kleineren Konzentrationen verschobenes, gleichfalls sehr ausgeprägtes Maximum, welches derselben Verbindung entspricht mit einer Abweichung von 1½ bzw. 5 Mol.-%.

Tabelle 10.
Reibungs- und Dichtegradien von Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin.

Gew.-% NDA	$\frac{\Delta M}{M \Delta \%} \cdot 10^4$ bei 77°	$\frac{\Delta M}{M \Delta \%} \cdot 10^4$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta \%} \cdot 10^5$ bei 77°	$\frac{\Delta D}{\Delta \%} \cdot 10^5$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta \%} \cdot 10^5$ bei 110°
0					
5	51	42	112	116	130
10			116	124	126
15	60	66	134	122	115
20			128	120	
25	93	52	110	116	107
30			114	62	
35	144	70	90	102	96
40	183	107	64	62	
45	127	61	110	82	104
50	141	90	70	62	
55			90	82	110
60	125	90	4	50	44
65	129	104	456	340	296
70	149	145	350	262	230
75	114	163	331	399	298
80				295	
85	fest	151	fest		289
90					
95		182		352	348
100					

Ferner zeigen diejenigen drei Gradientenkurven, welche im Gebiet über 75% noch der flüssigen Schmelze angehören, übereinstimmend bei 85 Gew.-% oder 80 Mol-% ein deutliches Minimum. Wir betrachten diese Konzentration als die wahre eutektische Konzentration, die sich aus der Schmelzkurve nicht ermitteln lässt wegen der grossen, von *Kremann* speziell nachgewiesene Instabilität der betreffenden Molverbindung 2 : 1. Interessant ist jedenfalls, dass unsere Gradientenkurven in ihrem Verlauf ganz typisch denjenigen Schmelzlinienformen gleichen, welche eine stabile Verbindung mit ihrem

zugehörigen Schmelzpunktsmaximum und dem rechts daneben liegenden getrennten eutektischen Schmelzpunktsminimum zeigen müssten.

Der Reibungsgradient zeigt ferner ein scharfes Maximum bei $37\frac{1}{2}$ Gew.-%, also 31 Mol.-%. Dasselbe Maximum findet sich bei den beiden Dichtegradienten von 77° und $97,5^{\circ}$ bei der etwas höhern Konzentration von $42\frac{1}{2}$ Gew.-% oder 34 Mol.-%. Dadurch halten wir das Auftreten der bisher unbekanntenen Verbindung 1:2 als bewiesen. Ein noch ausgeprägteres Maximum findet sich in allen drei Dichtegradientenkurven bei $62\frac{1}{2}$ Gew.-% gleich 54 Mol.-%, welches der Verbindung 1:1 mit 50 Mol.-% entsprechen dürfte. In den Reibungsgradientenkurven findet sich in diesem Gebiet, aber bei etwas niedrigeren Konzentrationen, ebenfalls ein Maximum, aber hier reicht die Zahl der gemessenen Punkte nicht aus, um die Konzentration exakt zu bestimmen. Das erste Eutektikum bei 27 Mol.-% oder 34 Gew.-% nach *Kremann* lässt sich nach unsern Kurven nicht quantitativ bestätigen. Es müsste nach unsern Kurven um einige Prozent Nitrosodimethylanilin niedriger liegen. Nur eine sehr detaillierte neue Aufnahme der leider hier im Gebiet des eutektischen Punktes ungewöhnlich flach verlaufenden Schmelzkurve könnte den endgültigen Entscheid über die genaue Lage des Eutektikums bringen.

VII. Viskolyse und Densolyse der vier untersuchten Zweistoffsysteme ohne durch die Schmelzkurve nachgewiesene chemische Verbindungen.

Das System Naphtalin- α -Nitronaphtalin hat nach der von *Palazzo* und *Batelli*¹⁾ bestimmten Schmelzkurve ein Eutektikum bei 28,6 Gew. % Naphtalin, bildet jedoch keinerlei chemische Verbindungen. Die von uns bestimmten Gradientenkurven der Viskosität und der Dichte bei den beiden Temperaturen 77° und $97,5^{\circ}$ verlaufen angenähert als gerade Linien, geben also auch nach unserer Methode keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein irgendwelcher chemischer Verbindungen. Dieses System verhält sich somit ganz gleich wie das analoge Naphtalin-Mononitrobenzol, worüber oben referiert wurde.

Auch das System α -Nitronaphtalin-Diphenylamin weist weder nach der von *Batelli* und *Martinetti*²⁾ bestimmten Schmelzkurve, noch nach den von uns bestimmten Densitäts- und Viskositätsgradienten irgendwelche chemische Verbindungen zwischen den Komponenten auf, sondern nach dem Befund von *Batelli* und *Martinetti* bloss ein Eutektikum bei 50 Gew.-% Nitronaphtalin. Da alle Gradientenkurven auch für dieses System angenähert geradlinig verlaufen und wegen der Kleinheit der Änderung der Differenzenquotienten ein sicherer Nachweis der zu erwartenden eutektischen Minima weder bei diesem, noch bei dem vorhergehenden System Naphtalin- α -Nitronaphtalin möglich ist, verzichteten wir auf die Reproduktion der Gradienten dieser beiden Systeme, um so mehr da sie wegen gänzlicher Abwesenheit chemischer Verbindungen kein spezielles Interesse bieten.

1) Atti acad. Sci. Torino **19**, 514 (1883).

2) Atti accad. Sci. Torino **20**, 844 (1885).

Ungleich interessanter ist das System Naphtalin-Thymol, dessen Schmelzkurve nach *Roloff*¹⁾ keinerlei Maxima, also keinerlei chemische Verbindungen zeigt. Das Eutektikum liegt nach *Roloff*'s Schmelzkurve bei 28 Gew.-% Naphtalin. Unser Reibungsgradient (Figur 16 und Tabelle 11) weist für 97,5° ein scharfes Minimum bei der etwas höheren Konzentration von 35 Gew.-% auf, während unsere drei andern Gradientenkurven dieses Minimum ebenfalls sehr scharf bei 32½ Gew.-% zeigen. Die letztern drei Gradientenkurven zeigen überdies genau unter sich übereinstimmend ein sehr spitzes Maximum bei 27½ Gew.-% Naphtalin gleich 31 Mol-%, also eine chemische Verbindung 1:2, das heisst von ein Mol Naphtalin mit zwei Mol Thymol. Chemische Verbindungen von Phenolen mit Naphtalin sind wiederholt von *Kremann* aus den Schmelzkurven nachgewiesen worden und ebenso Verbindungen von Phenolen, wie Resorcin und Hydrochinon, mit Phenanthren durch *A. L. Bernoulli* und *A. Sarasin*²⁾. Ferner zeigen Maxima in beiden Gradientenkurven bei 77° die Existenz einer Verbindung vom Molverhältnis 2 Naphtalin:3 Phenol an. Bei 97,5° besitzen die beiden Gradientenkurven scharfe Maxima bei 42½ bzw. 45 Gew.-% während die Maxima bei 37½ Gew.-% hier nicht mehr auftreten.

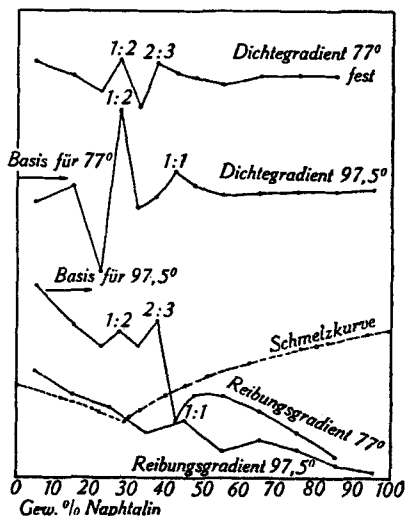


Fig. 16.

Dichte- und Reibungsgradienten des Systems Naphtalin-Thymol.

Nun sind aber hier 45 Gew.-% Naphtalin gleich 49 Mol-% Naphtalin, also ist bei der höhern Temperatur durch Zerfall der Verbindung 2 : 1 die neue einfachere Molverbindung 1 : 1 die vorherrschende geworden.

¹⁾ Z. physikal. Ch. 17, 337 (1895).

²⁾ Helv. 13, 518 (1930).

Somit dürfen durch unsere Gradientenmethode beim System Naphtalin-Thymol, das nach der Schmelzkurve als verbindungsfrei galt, nunmehr die drei Molverbindungen 2 : 1, 2 : 3 und 1 : 1 Naphtalin zu Thymol als sicher nachgewiesen gelten.

Tabelle 11.
Dichte- und Reibungsgradienten des Systems Naphtalin-Thymol.

Gew.- % N	$\frac{\Delta \eta}{\Delta \%} \cdot 10^8$ bei 77°	$\frac{\Delta \eta}{\eta \Delta \%} \cdot 10^4$ bei 77°	$\frac{\Delta \eta}{\Delta \%} \cdot 10^8$ bei 97,5°	$\frac{\Delta \eta}{\eta \Delta \%} \cdot 10^4$ bei 97,5°	$\frac{\Delta D}{\Delta \%} \cdot 10^5$ bei 77°	$\frac{\Delta D}{\Delta \%} \cdot 10^5$ bei 97,5°
0						
5	102	93	58	82	62	47
10						
15	81	80	44	63	55	56
20						
25	70	70	37	57	46	10
30	78	80			64	96
35	70	74	24	38	38	44
40	84	93			62	50
45	30	35	30	50	56	64
50	44	52			54	56
55	43	55	14	25	50	51
60						
65	35	48	20	35	55	53
70						
75	24	32	15	27	55	53
80						
85	11	16	4,6	8,5	55	53
90						
95			3,3	6,1		55
100						

Beim System Naphtalin-Phenol, dessen Schmelzkurve von Yamamoto¹⁾ als verbindungsfrei und mit einem Eutektikum bei 15,9 Mol-% gleich 21 Gew.-% ausgemessen worden ist, konnten wir die Gradientenkurve der Dichten nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Die Dichten der beiden reinen Komponenten differieren hier zufällig nur um 4 Promille, so dass die Differenzenquotienten relativ weniger sicher werden. Dagegen zeigt die Viskositätsgradientenkurve bei 77° vier deutliche Maxima, welche bei 75, 45, 27½ und 18½ Gew.-% liegen. Dies korrespondiert mit den Molver-

¹⁾ J. Coll. Sci. Tokyo 25, Article 11 (1908).

bindungen 2 : 1 mit 74 Gew.-%, 1 : 2 mit 41 Gew.-%, 1 : 4 mit 25,5 Gew.-% und endlich 1 : 6 mit 18,2 Gew.-%. Die Viskositätsgradientenkurve für die höhere Standardtemperatur von 97,5° zeigt bei 75,55 und 25 Gew.-% deutliche Maxima, so dass also jedenfalls die Molverbindungen 2 : 1 und 1 : 4, letztere hier noch besser mit der theoretischen Konzentrationslage von 25,5 Gew.-% stimmend durch beide Kurven einwandfrei belegt werden. Das neue Maximum bei 55 Gew.-% entspricht mit nur 2% Differenz dem bei 57 Gew.-% Naphtalin liegenden Molverhältnis 1 : 1, das wir uns z. B. durch Dissoziation aus der Verbindung 2 : 3, die nur für die niedrigere Temperatur 77° nachweisbar ist, entstanden denken können. Die Gradientenkurve der Reibung bei 77° zeigt ferner bei 22½ Gew.-% ein sehr ausgesprochenes Minimum, welches ziemlich genau den bei 21 Gew.-% in der Schmelzkurve durch Yamamoto nachgewiesenen Eutektikum entspricht. Vgl. Tabelle 12 und Fig. 17.

Tabelle 12.
Viskositätsgradienten des Systems Naphtalin-Phenol.

Gew.-% N	$\frac{\Delta \eta}{\Delta \%} \cdot 10^6$ 77°	$\frac{\Delta \eta}{\eta \Delta \%} \cdot 10^4$ 77°	$\frac{\Delta \eta}{\Delta \%} \cdot 10^6$ 97,5°	$\frac{\Delta \eta}{\eta \Delta \%} \cdot 10^4$ 97,5°
0				
5	69	65	42	38
10				
15	66	64	33	31
20	78	79		
25	58	60	34	34
30	66	71		
35	48	53	27	29
40	50	57		
45	51	62	24	28
50				
55	35	44	23	28
60				
65	27	35	19	24
70				
75	26	35	18	24
80				
85	9	13	5	7
90		
95	2	3
100				

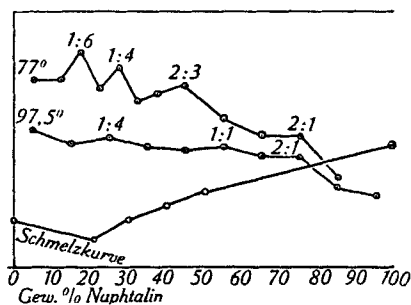


Fig. 17.

Red. Viskositätsgradienten Naphtalin-Phenol.

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung.

Es wurden die Reibungskoeffizienten η und die Dichten D bei mehreren konstanten Temperaturen im Siedethermostaten gemessen für folgende sechs aromatischen Zweistoffsysteme für je etwa 15 verschiedene Konzentrationen einschliesslich der Daten für die reinen Ausgangsstoffe. Ferner wurde eine Vorrichtung angegeben, um die Siedetemperatur trotz variablem Barometerstand auf denselben konstanten Wert einzuregulieren. Die sechs untersuchten Zweistoffsysteme umfassten: 1. Nitrosodimethylanilin-Phenol mit einer chemischen Verbindung, charakterisiert durch ein Schmelzpunktsmaximum; 2. Nitrosodimethylanilin-p-Toluidin mit einer chemischen Verbindung, die laut Schmelzkurvenform beim Schmelzen sich spaltet; 3.—6. die vier Systeme Naphtalin- α -Nitronaphtalin, Diphenylamin- α -Nitronaphtalin, Naphtalin-Thymol und Naphtalin-Phenol. Letztere vier bilden nach der Schmelzkurve zu schliessen keinerlei chemische Verbindungen der Komponenten untereinander.

Nach Kurnakow zeigen die Systeme Naphtalin-m-Dinitrobenzol und Naphtalin-1,3,5-Trinitrobenzol zwar chemische Verbindungen laut Schmelzkurven, aber es fehlen die charakteristischen Maxima in der Viskositätskonzentrationskurve (Kurnakow's Paradoxon). Wir zeigen an Kurnakow's Daten, dass die genannten Verbindungen dafür in den bisher nicht untersuchten Gradientenkurven sowohl der Viskosität wie der Dichte bei den aus der Schmelzkurve bekannten Konzentrationen, wo Verbindungen vorliegen müssen, hier Maxima der zwei Arten von Gradientenkurven zeigen, und zwar im Rahmen des nicht sehr vollständigen Beobachtungsmaterials konform mit den Konzentrationsdaten aus den Schmelzkurven. Als Gegenprobe dient das System Naphtalin-Mononitrobenzol, das auch nach dieser Gradientenmethode keine Verbindungen besitzt, konform mit dem Befund bei der betreffenden Schmelzkurve.

Bei den zwei Systemen mit bekannten Verbindungen, Nitrosodimethylanilin mit Phenol oder p-Toluidin, zeigen nach unserm Befund weder die Dichte- noch die Viskositätskurve selbst irgendwelche Maxima oder Minima. Dagegen zeigen unsere Gradientenkurven 1. alle bisher bekannten Verbindungen als Maxima. 2. einige neue Verbindungen mit kleinzahligen Proportionen der Molkonzentrationen. 3. die bekannten und die von den neuen Verbindungen geforderten neuen eutektischen Minima der Gradientenkurven. Bezüglich der Einzelheiten, Lage, Koinzidenzgrad, relative Stabilität und Zusammensetzung dieser und der weiter zu erwähnenden chemischen Verbindungen der Komponenten muss auf unsere vorausgehende eingehende Darstellung verwiesen werden. Gar keine Verbindungen zeigen weder nach der Schmelzkurve, noch nach den beiden Gradienten der Viskosität und der Dichte die zwei Systeme Naphtalin- α -Nitronaphtalin und Diphenylamin- α -Nitronaphtalin in Analogie mit dem System Naphtalin-Mononitrobenzol. Dagegen ergeben unsere Gradienten-Darstellungen im Gegensatz zu

den Ergebnissen aus der Schmelzkurve für das System Naphtalin-Thymol die chemischen Verbindungen 1 : 2, 3 : 2 und 1 : 1 Naphtalin zu Thymol in Analogie zu bekannten Verbindungen von Naphtalin bzw. Phenanthren mit Phenolen. Das System Naphtalin-Phenol haben wir nur mittelst der Viskositätsgradienten untersuchen können, weil die Dichten der Komponenten selbst nur um 4 ‰ differieren. Demzufolge werden die Differenzen der Dichten der einzelnen Konzentrationsstufen hier so klein, dass die Quotienten nicht mehr hinreichend sicher bestimmt werden können, um die Lage eventueller Maxima der Gradientenkurve auszuwerten. Die beiden Viskositätsgradientenkurven ergeben eine Reihe bisher nicht aus der Schmelzkurve bekannter Verbindungen, insbesondere 2 : 1 und 1 : 4 Mol Naphtalin zu Phenol. Auf Grund der Untersuchungen über die drei aus der Literatur berechneten Beispiele und über sechs von uns durchgemessene Systeme scheint uns die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode zur Ermittlung von chemischen Verbindungen in Schmelzen mittelst der Gradienten der Dichte und der Viskosität als Ergänzung zum Studium der Schmelzpunktsdiagramme und als Mittel der Konstitutionsforschung bewiesen.

Basel, den 28. April 1932.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Photoreduktionen von Metalloxyden

von Carl Renz.

(3. V. 32.)

In einer früheren Publikation¹⁾ hatte ich die Photoreduktion von Titandioxyd, Cerdioxyd, Niobpentoxyd und einigen anderen Oxyden in geeignetem Medium beschrieben. Diese Untersuchungen wurden jetzt wieder aufgenommen und auf weitere Metalloxyde, wie Indiumoxyd und Samariumoxyd, ausgedehnt.

1. Indiumoxyd (In_2O_3).

Indiumoxyd tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf²⁾, nämlich erstens als strohgelbes, amorphes Indiumoxyd, das in der Hitze vorübergehend rötlichbraun wird und sich in Mineralsäuren löst und zweitens als weisses bis weissgraues, krystallinisches Indiumoxyd, das von diesen Säuren nicht angegriffen wird. Letzteres wird erhalten, indem man amorphes, gelbes Indiumoxyd in einem starkwandigen Iridiumtiegel längere Zeit im Knallgasgebläse glüht, wobei ein kleiner Teil als gelbes Indiumoxyd sublimiert.

¹⁾ Carl Renz, Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. Helv. 4, 961—968 (1921). Inzwischen vorgenommene Kontrollversuche mit reinstem Titandioxyd (von A. Hilger, London) und Glycerin bestätigten die in dieser Abhandlung beschriebene Lichtreaktion, obschon sich die blaugraue Färbung (Reduktion zu blauem $2Ti_2O_3 \cdot 3TiO_2$ und weiter) etwas langsamer einstellt, als bei Präparaten von Merck und Schering-Kahlbaum.

²⁾ Carl Renz, Über Indiumoxyd. B. 36, 1847—1850 (1903); Über Indium. B. 37, 2110—2112 (1904).

den Ergebnissen aus der Schmelzkurve für das System Naphtalin-Thymol die chemischen Verbindungen 1 : 2, 3 : 2 und 1 : 1 Naphtalin zu Thymol in Analogie zu bekannten Verbindungen von Naphtalin bzw. Phenanthren mit Phenolen. Das System Naphtalin-Phenol haben wir nur mittelst der Viskositätsgradienten untersuchen können, weil die Dichten der Komponenten selbst nur um 4 ‰ differieren. Demzufolge werden die Differenzen der Dichten der einzelnen Konzentrationsstufen hier so klein, dass die Quotienten nicht mehr hinreichend sicher bestimmt werden können, um die Lage eventueller Maxima der Gradientenkurve auszuwerten. Die beiden Viskositätsgradientenkurven ergeben eine Reihe bisher nicht aus der Schmelzkurve bekannter Verbindungen, insbesondere 2 : 1 und 1 : 4 Mol Naphtalin zu Phenol. Auf Grund der Untersuchungen über die drei aus der Literatur berechneten Beispiele und über sechs von uns durchgemessene Systeme scheint uns die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode zur Ermittlung von chemischen Verbindungen in Schmelzen mittelst der Gradienten der Dichte und der Viskosität als Ergänzung zum Studium der Schmelzpunktsdiagramme und als Mittel der Konstitutionsforschung bewiesen.

Basel, den 28. April 1932.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Photoreduktionen von Metalloxyden

von Carl Renz.

(3. V. 32.)

In einer früheren Publikation¹⁾ hatte ich die Photoreduktion von Titandioxyd, Cerdioxyd, Niobpentoxyd und einigen anderen Oxyden in geeignetem Medium beschrieben. Diese Untersuchungen wurden jetzt wieder aufgenommen und auf weitere Metalloxyde, wie Indiumoxyd und Samariumoxyd, ausgedehnt.

1. Indiumoxyd (In_2O_3).

Indiumoxyd tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf²⁾, nämlich erstens als strohgelbes, amorphes Indiumoxyd, das in der Hitze vorübergehend rötlichbraun wird und sich in Mineralsäuren löst und zweitens als weisses bis weissgraues, krystallinisches Indiumoxyd, das von diesen Säuren nicht angegriffen wird. Letzteres wird erhalten, indem man amorphes, gelbes Indiumoxyd in einem starkwandigen Iridiumtiegel längere Zeit im Knallgasgebläse glüht, wobei ein kleiner Teil als gelbes Indiumoxyd sublimiert.

¹⁾ Carl Renz, Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. Helv. 4, 961—968 (1921). Inzwischen vorgenommene Kontrollversuche mit reinstem Titandioxyd (von A. Hilger, London) und Glycerin bestätigten die in dieser Abhandlung beschriebene Lichtreaktion, obschon sich die blaugraue Färbung (Reduktion zu blauem $2Ti_2O_3 \cdot 3TiO_2$ und weiter) etwas langsamer einstellt, als bei Präparaten von Merck und Schering-Kahlbaum.

²⁾ Carl Renz, Über Indiumoxyd. B. 36, 1847—1850 (1903); Über Indium. B. 37, 2110—2112 (1904).

Ausserdem existiert ein unbeständiges, schwarzes Indiumsuboxyd, das sich beim Erhitzen von gelbem Indiumoxyd im Wasserstoffstrom bildet, wobei vor erreichter Reaktionstemperatur auch grünliche bis graue, intermediäre Oxyde beobachtet wurden.

Wird amorphes, gelbes Indiumoxyd unter gewissen reduzierenden, organischen Flüssigkeiten oder Lösungen belichtet, so entsteht unter Schwärzung der entsprechende, niedrigere Oxydationstypus.

Zur Hervorrufung des Lichteffectes eignet sich am besten der Benzaldehyd.

Indiumoxyd¹⁾ wird in einer Glasröhre unter Benzaldehyd mit der Quarzlampe bestrahlt, bald grau und dunkelt dann bei weiterer Belichtung nach. Die Farbenänderung geht hierbei in Dunkelgrau bis Schwarz über, und zwar wird die schwarze Endfärbung jeweils schon nach einigen Belichtungsstunden an den Stellen erreicht, an denen die Substanz ganz feinpulverig an der Glaswand anliegt oder noch in der Flüssigkeit suspendiert ist. Partien des Bodenkörpers, die ein etwas gröberes Korn aufweisen, behalten trotz der oberflächlichen Schwärzung infolge der unter der dunklen Rinde befindlichen gelben Grundmasse noch einen grünlichen Schimmer.

Die im Lichtschatten liegende Rückseite des Bodenkörpers bleibt unverändert gelb; die dunkelgraue bis schwarze Färbung hält sich unter dem Benzaldehyd bei längerem Stehen im Dunkeln ohne nennenswerte Aufhellung.

Bei Zutritt des Luftsauerstoffs erfolgt dagegen ohne weiteres die Reoxydation zu gelbem Indiumoxyd.

Durch die Lichtstrahlung wird daher zunächst der reduzierende Einfluss des Benzaldehyds auf das Indiumoxyd aktiviert; zugleich bewahrt der Benzaldehyd durch Abschliessung der Luft das Reaktionsprodukt.

Der den Bodenkörper überschichtende Benzaldehyd nimmt, abgesehen von den sich am oberen Rand ansetzenden Krystallabscheidungen von Benzoesäure, gewöhnlich eine gelbe, opalisierende Färbung an, vermutlich durch etwas kolloid gelöstes Indiumoxyd. Auch im Sonnenlicht wird das gelbe Indiumoxyd unter sonst gleichen Umständen innerhalb weniger Minuten grau und später dunkelgrau bzw. schwarz; die Lichtreaktion kommt jedoch auch schon bei Verwendung einer schwächeren Lichtquelle, wie einer Osram-Nitralampe (3000 Kz), in Gang.

Unter anderen aromatischen Aldehyden, wie Anisaldehyd und Zimtaldehyd, geht die strohgelbe Farbe des Indiumoxyds nach längerer Bestrahlung mit der Quarzlampe an der belichteten Seite in Braunrot über, d. h. in die gleiche Farbennuance, die das Indium-

¹⁾ Präparat von *E. Merck*, Darmstadt.

oxyd vorübergehend während des Erhitzens annimmt, wobei der Zimtaldehyd etwas schwächer wirkt, als der Anisaldehyd.

Hydrozimtaldehyd übt auch bei langer Belichtung keinen sichtbaren Einfluss aus.

Ähnlich, aber etwas weniger kräftig wie Benzaldehyd, wirken konzentrierte, wässrige oder alkoholische Lösungen von Mandelsäure.

Unter Phenylhydrazin belichtet, wird das Indiumoxyd grau und dunkelgrau, doch tritt hier eine Grautönung auch schon beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf.

Das lediglich als luftabschirmendes Mittel dienende, indifferente Xylol ist (im Gegensatz zu seinem Verhalten gegenüber Titandioxyd) wirkungslos und ebensowenig verändert sich das trockene Indiumoxyd für sich allein im Vakuum belichtet.

Weitere organische Stoffe, die wie Glycerin, alkoholische Mannitlösung, alkoholische Zitronensäure oder alkoholische Atropinlösung bei anderen Metalloxyden mit gutem Erfolg benutzt wurden, lösen beim Indiumoxyd den Lichteffect selbst in starkem Sonnenlicht nicht aus.

Die Auswahl der die Photoreduktion fördernden Reagenzien ist daher beim Indiumoxyd viel beschränkter, als etwa beim Titandioxyd oder Niobpentoxyd.

2. *Samariumoxyd* (Sm_2O_3).

Von den seltenen Erden ist das Cerdioxyd einer Photoreduktion zugänglich¹).

Von anderen Oxyden dieser Gruppe liessen noch das Samariumoxyd und Europiumoxyd einen derartigen Lichteffect erhoffen, da bei diesen beiden Erden neben dem allgemeinen dreiwertigen Oxydationstypus auch Verbindungen der zweiwertigen Stufe vorliegen ($SmCl_2$, $EuCl_2$).

Natürlich erfordert eine diesbezügliche photochemische Prüfung die Verwendung von reinem Material, das namentlich frei von Verunreinigungen durch andere Erden ist.

Reinstes Samariumoxyd (Präparat *L. Rolla*, Florenz, von *A. Hülgner* in London bezogen) wurde unter Benzaldehyd belichtet, der auch beim Cerdioxyd die besten Resultate ergab.

Nach eintägiger Bestrahlung mit der Quarzlampe wurde jedoch keine Veränderung beobachtet; der Bodenkörper blieb weiss. Vom Benzaldehyd waren Spuren von Samariumoxyd aufgenommen worden.

Ebenso verlief die Belichtung und Erwärmung mit Phenylhydrazin ergebnislos.

¹) *Carl Renz*, Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. *Helv.* 4, 6, 963 (1921).

Zusammenfassung.

1. Die gelbe, amorphe Modifikation des Indiumoxyds ist in Berührung mit manchen reduzierenden Flüssigkeiten, wie Benzaldehyd, lichtempfindlich.

Beim Lichtprozess wird im allgemeinen die Farbenskala grau—dunkelgrau—schwarz durchlaufen unter Bildung entsprechender Reduktionsprodukte, die auch beim Erhitzen von Indiumoxyd im Wasserstoffstrom entstehen und sich bei Luftzutritt wieder reoxydieren.

2. Samariumoxyd ist unter gleichen Verhältnissen unempfindlich.

Ich spreche Herrn Prof. E. Baur für das diesen Untersuchungen entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank aus.

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule.

Darstellung höher molekularer Fettsäuren mit Seitenketten

von H. Rupe und Ernst Willi.

(7. V. 32.)

Das nachstehend beschriebene synthetische Verfahren zur Darstellung längerer Fettsäuren mit aliphatischen Seitenketten bietet prinzipiell nichts Neues, dürfte aber zu einem solchen Zwecke noch nicht verwendet worden sein. Man geht von einem gesättigten Methylketon aus, lässt darauf Bromessigester und Zink einwirken und spaltet aus dem zunächst entstandenen Oxyester Wasser ab. Der ungesättigte Ester wird katalytisch hydriert, dann zur freien Säure verseift, diese in das Chlorid verwandelt und das Säurechlorid mit Zinkdimethyl in ein neues gesättigtes Methylketon übergeführt. Aus diesem Keton entsteht dann mit Bromessigester ein zweiter Oxysäure-ester usw. Es lag uns hauptsächlich daran, festzustellen, ob diese Methode praktisch brauchbar ist. Wir gingen vom Methyldecanon aus, das wir aus Önanthyliden-aceton durch Hydrierung herstellten und führten die eben geschilderten Operationen im ganzen dreimal durch, wir gelangten auf solche Weise zu einer mit der Stearinsäure isomeren Säure mit 18 Kohlenstoffatomen, d. h. zu einer Säure mit einer geraden Kette von 15 Kohlenstoffatomen und drei Methyl-seitenketten. Die Ausbeuten sind bei allen einzelnen Etappen recht gute, zweifellos dürften sich auf diesem Wege noch viel längere Säuren mit Seitenketten darstellen lassen¹⁾.

¹⁾ Nachtrag während der Korrektur: In einer sehr interessanten, soeben veröffentlichten Abhandlung, hat Erwin Chargaff (B. 65, 745 (1932)) die Darstellung höherer Fettsäuren mit einer α -ständigen Alkylgruppe beschrieben; die Säuren wurden nach dem Malonester-Verfahren gewonnen.

Zusammenfassung.

1. Die gelbe, amorphe Modifikation des Indiumoxyds ist in Berührung mit manchen reduzierenden Flüssigkeiten, wie Benzaldehyd, lichtempfindlich.

Beim Lichtprozess wird im allgemeinen die Farbenskala grau—dunkelgrau—schwarz durchlaufen unter Bildung entsprechender Reduktionsprodukte, die auch beim Erhitzen von Indiumoxyd im Wasserstoffstrom entstehen und sich bei Luftzutritt wieder reoxydieren.

2. Samariumoxyd ist unter gleichen Verhältnissen unempfindlich.

Ich spreche Herrn Prof. E. Baur für das diesen Untersuchungen entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank aus.

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule.

Darstellung höher molekularer Fettsäuren mit Seitenketten

von H. Rupe und Ernst Willi.

(7. V. 32.)

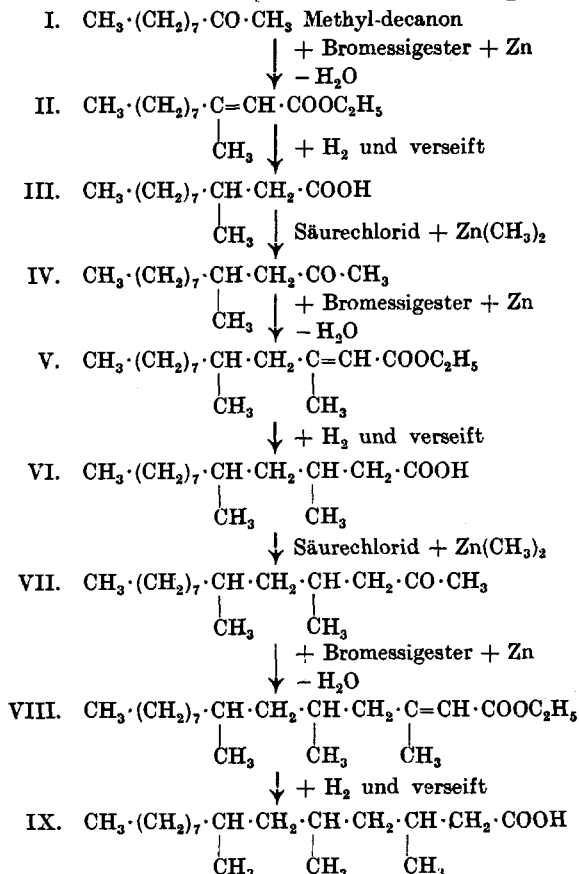
Das nachstehend beschriebene synthetische Verfahren zur Darstellung längerer Fettsäuren mit aliphatischen Seitenketten bietet prinzipiell nichts Neues, dürfte aber zu einem solchen Zwecke noch nicht verwendet worden sein. Man geht von einem gesättigten Methylketon aus, lässt darauf Bromessigester und Zink einwirken und spaltet aus dem zunächst entstandenen Oxyester Wasser ab. Der ungesättigte Ester wird katalytisch hydriert, dann zur freien Säure verseift, diese in das Chlorid verwandelt und das Säurechlorid mit Zinkdimethyl in ein neues gesättigtes Methylketon übergeführt. Aus diesem Keton entsteht dann mit Bromessigester ein zweiter Oxysäure-ester usw. Es lag uns hauptsächlich daran, festzustellen, ob diese Methode praktisch brauchbar ist. Wir gingen vom Methyldecanon aus, das wir aus Önanthyliden-aceton durch Hydrierung herstellten und führten die eben geschilderten Operationen im ganzen dreimal durch, wir gelangten auf solche Weise zu einer mit der Stearinsäure isomeren Säure mit 18 Kohlenstoffatomen, d. h. zu einer Säure mit einer geraden Kette von 15 Kohlenstoffatomen und drei Methyl-seitenketten. Die Ausbeuten sind bei allen einzelnen Etappen recht gute, zweifellos dürften sich auf diesem Wege noch viel längere Säuren mit Seitenketten darstellen lassen¹⁾.

¹⁾ Nachtrag während der Korrektur: In einer sehr interessanten, soeben veröffentlichten Abhandlung, hat Erwin Chargaff (B. 65, 745 (1932)) die Darstellung höherer Fettsäuren mit einer α -ständigen Alkylgruppe beschrieben; die Säuren wurden nach dem Malonester-Verfahren gewonnen.

Von allen — es sind alles Flüssigkeiten — dieser neu dargestellten Verbindungen wurde die Viskosität bestimmt¹⁾.

Zum experimentellen Teil ist noch folgendes zu bemerken:

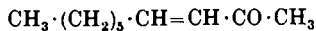
Zur Abspaltung von Wasser aus den Oxyestern, also zur Gewinnung der ungesättigten Säure-ester, eignete sich am besten Destillation mit Zinkchlorid unter vermindertem Drucke. Die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Nickel wurde mit den ungesättigten Estern, nicht mit den Säuren, ausgeführt, sie verläuft unter gewöhnlichem Drucke äusserst langsam, eine Druckerhöhung aber auf 60 bis 70 Atmosphären führt rasch zum Ziel, bei der letzten, der Dimethyl-tridecensäure, musste überdies auf 50° erwärmt werden. Die drei hier beschriebenen Säuren sind schwer bewegliche, geruchlose Flüssigkeiten, die auch bei längerem Verweilen im Eisschranke nicht fest wurden. Ihre Natriumsalze sind in Wasser ziemlich schwer löslich und haben durchaus den Charakter von Seifen, schwer löslich sind auch die Calcium-, Barium- und Kupfersalze.



¹⁾ Über die Viskosität von Fettsäuren in Lösungen vgl. *Staudinger und Ochiai*. Z. physikal. Ch. [A] 158, 35 (1931).

Experimenteller Teil.

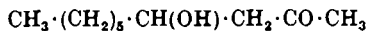
Önanthyliden-aceton.



50 g Önanthol¹⁾, über die Bisulfitverbindung gereinigt, 100 g Aceton und 400 cm³ Natronlauge von 3% wurden 3 Stunden unter guter Eiskühlung, dann weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, dann wurde mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert²⁾. Der Äther wurde mit 1-proz. Salzsäure, dann mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen. Die Destillation unter 10 mm Druck gab einen kleinen Vorlauf von unverändertem Önanthol, die Hauptmenge ging zwischen 100 und 132° über, der Rückstand bildete ein dickflüssiges, braunes Öl.

Das Rohprodukt wurde mit Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt, der ausgeschiedene feste Körper abgesogen und mit Äther nachgewaschen. Zersetzung der Bisulfitverbindung mit Natriumcarbonatlösung und Destillieren mit Wasserdampf lieferte eine farblose Flüssigkeit, die nach dem Ausäthern usw. den Sdp. 128—129° unter 10 mm Druck zeigt. Der so erhaltene Körper ist ein Ketoalkohol:

Methyl-β-oxy-octylketon.



0,1089 g Subst. gaben 0,2791 g CO₂ und 0,1140 g H₂O

C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Ber. C 69,71	H 11,71%
	Gef. „ 69,90	„ 11,72%

Wurde dieser Ketoalkohol unter vermindertem Druck erhitzt in Gegenwart von 0,02% Jod, so spaltete er Wasser ab und ging in das gesuchte ungesättigte Keton, Önanthyliden-aceton³⁾, über. Wasserhelle, stark önanthol-artig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 105° unter 10 mm Druck.

0,1824 g Subst. gaben 0,5203 g CO₂ und 0,1870 g H₂O

C ₁₀ H ₁₈ O	Ber. C 77,86	H 11,77%
	Gef. „ 77,80	„ 11,48%

Semicarbazid-semicarbazon: In gewohnter Weise mit 2 Mol Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat dargestellt,

¹⁾ Bezogen von der Firma Schimmel & Co., Miltitz.

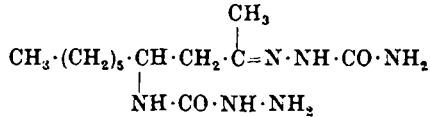
²⁾ Barytwasser an Stelle von Natronlauge war weniger günstig.

³⁾ Önanthyliden-aceton wurde erstmalig von *Rupe* und *Hinterlath* [B. 40, 4769 (1907)] dargestellt unter Verwendung von 1-proz. Natronlauge, wahrscheinlich war aber das Produkt nicht ganz rein, die Bildung eines Ketoalkoholes wurde damals nicht beobachtet. Als unsere Arbeit schon abgeschlossen war, fanden wir eine Notiz von *Kyohci Murakami* (C. 1930, I, 2384), der Önanthol mit Aceton unter Verwendung von 5-proz. Natronlauge kondensiert hatte; er erhielt vermutlich hauptsächlich den Ketoalkohol vom Sdp._{15,5 mm} 136,5—137,5°. Destillation mit Jod lieferte das ungesättigte Keton vom Sdp._{15,3 mm} 101,5—102,5°. Monosemicarbazon (?) vom Smp. 110—111°.

bildet es nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol kleine, weisse Krystalldrüsen vom Smp. 172°.

0,0952 g Subst. gaben 23,9 cm³ N₂ (12°, 752 mm)
 C₁₃H₂₆O₂N₆ Ber. N 29,37 Gef. N 29,34%

Die Analyse stimmt mit der Formel



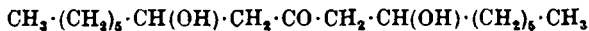
überein¹⁾.

Das von der oben beschriebenen Bisulfidverbindung abgetrennte ätherische Filtrat enthielt ausschliesslich das Önanthyliden-aceton. Es wurden ungefähr gleiche Teile Ketoalkohol und ungesättigtes Keton bei der Kondensation gebildet.

Kolbenrückstand: Nach längerem Stehen im Eisschrank zeigten sich in dem dickflüssigen Kolbenrückstande Krystalle. Sie wurden vom Öl getrennt und auf Ton abgepresst. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, lieferten sie einen Körper in glänzenden, weissen Blättchen vom Smp. 85—86°.

0,2146 g Subst. gaben 0,5592 g CO₂ und 0,2246 g H₂O
 C₁₇H₃₄O₃ Ber. C 71,27 H 11,97%
 Gef. „ 71,07 „ 11,71%

Es ist hier also ein Ketoglykol entstanden, das β, β -Dioxydioctylketon:



Nach der Methode von *Zerewitinoff* konnte die Anwesenheit von 2 Hydroxylgruppen nachgewiesen werden.

0,1880 g Subst. gaben 34,1 cm³ CH₄ (16°, 725 mm)
 C₁₇H₃₄O₃ Ber. CH₄ 29,42 cm³ (0°, 760 mm) OH 11,88%
 Gef. „ 30,62 cm³ (0°, 760 mm) „ 12,08%

Dieses Ketoglykol entsteht nur in einer Ausbeute von 3—5%.

Methyl-decanon.

Formel I.

40 g des ungesättigten Ketones, gelöst in 350 cm³ Alkohol von 75%, wurden mit 40 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt. Nach ca. 60 Minuten war 1 Mol H₂ aufgenommen (ber. für 1 H₂ = 5,89 Liter, verbraucht 6,1 Liter). Von da an verlangsamte sich die Aufnahme sehr, doch liessen sich noch 300 cm³ mehr absorbieren. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben, nachher destillierte auch das Hydrierungsprodukt selbst über. Der Alkohol wurde mit einem Birektifikator abdestilliert, der Rückstand mit der Hauptmenge vereinigt und diese

¹⁾ *Rupe und Hinterlach*, B. 40, 4769 (1907), gaben s. Zt. den Smp. 156—157° an, wahrscheinlich war der Körper damals noch nicht ganz rein.

unter Kochsalzzusatz ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers wurde mit *Beckmann*'scher Mischung unter Kühlung durchgeschüttelt, um durch Überhydrierung entstandenen sekundären Alkohol zu oxydieren. Dann machte man sodaalkalisch und trieb mit Wasserdampf über. Der Siedepunkt des farblosen, angenehm ätherisch riechenden Ketones liegt unter 10 mm Druck bei 92°. Ausbeute: 97 g entsprachen 92 % der Theorie. Beim Abkühlen des Ketones unter 0° krystallisiert es in langen, farblosen Nadeln, die den Smp. 2,5° zeigen.

0,2173 g Subst. gaben 0,6112 g CO₂ und 0,2494 g H₂O
 C₁₀H₂₀O Ber. C 76,85 H 12,91%
 Gef. „ 76,70 „ 12,84%

Semicarbazon: bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser feine, weisse Blättchen vom Smp. 126°.

0,1390 g Subst. gaben 23,7 cm³ N₂ (12°, 748 mm)
 C₁₁H₂₃ON₃ Ber. N 19,71 Gef. N 19,84%

9-Methyl-9-oxy-undecansäure-11-äthylester.

15,6 g des Ketones, 20 g Monobromessigsäure-äthylester und 8 g Zinkspäne werden in 90 cm³ trockenem Benzol angeheizt. Nach dem Einsetzen der spontanen Reaktion muss der Kolben vom Wasserbade weggenommen werden, nach dem Abflauen der Reaktion wird noch eine Stunde zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung, Zersetzen mit 10-proz. Schwefelsäure in eiskalter Lösung, Waschen der Ätherlösung mit Natriumbicarbonat und Trocknen, geht bei der Destillation zuerst ein kleiner Vorlauf über, aus Monobromessigester bestehend, die Hauptmenge geht unter 10 mm Druck bei 157° über. Ausbeute: 80 % von der verwendeten Menge des Ketones. Der Ester, ein farbloses und fast geruchloses Öl, ist, wie die Analyse zeigt, nicht ganz rein, sondern hat schon etwas Wasser verloren.

0,1120 g Subst. gaben 0,2854 g CO₂ und 0,1158 g H₂O
 0,1154 g Subst. gaben 0,2941 g CO₂ und 0,1182 g H₂O
 C₁₄H₂₈O₃ Ber. C 68,79 H 11,54%
 Gef. „ 69,49; 69,52 „ 11,57; 11,46%

Das wird auch bestätigt durch eine OH-Bestimmung nach *Zerewitinoff*:

0,1190 g Subst. gaben 9,9 cm³ CH₄ (20°, 738 mm)
 C₁₄H₂₈O₃ Ber. CH₄ 10,91 cm³ (0°, 760 mm) OH 6,96%
 Gef. „ 9,60 cm³ (0°, 760 mm) „ 6,13%

9-Methyl-undecen-9-säure-11-äthylester.

Formel II.

Zur Darstellung des ungesättigten Esters wurde zuerst Kochen mit Ameisensäure oder Destillation mit 1 % Jod ohne Erfolg versucht. Dagegen führte folgendes Verfahren zum Ziel. Je 10 g

Oxyester wurden mit 1 g frisch geschmolzenem und pulverisiertem Zinkchlorid bei einem Druck von 60—70 mm zur Destillation gebracht. Nach einmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Körper rein und siedet unter 10 mm Druck bei 142—143°.

0,1335 g Subst. gaben	0,3630 g CO ₂	und	0,1403 g H ₂ O
C ₁₄ H ₂₆ O ₂	Ber. C 74,27	H 11,59%	
	Gef. „ 74,16	„ 11,75%	

Fast geruchloses, farbloses Öl, wasserhell, leicht beweglich und stark lichtbrechend.

9-Methyl-undecansäure-11-äthylester.

Formel III.

Zur Hydrierung in die gesättigte Säure gingen wir vom Ester aus, weil erfahrungsgemäss die freien Säuren viel schwerer zu reduzieren sind als ihre Ester. 40 g Ester der ungesättigten Säure, gelöst in 400 cm³ 75-proz. Alkohol werden unter Verwendung von 40 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Bei Raumtemperatur ist die Wasserstoffaufnahme sehr langsam, erst nach 3 ½ Tagen wurden 85% der theoretischen Menge Wasserstoff aufgenommen. Der neue hydrierte Ester zeigt unter 10 mm Druck den Sdp. 134°. Wasserhelle, schwach fettsäureähnlich riechende Flüssigkeit.

0,2875 g Subst. gaben	0,7746 g CO ₂	und	0,3175 g H ₂ O
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ber. C 73,81	H 12,37%	
	Gef. „ 73,46	„ 12,35%	

Die Zeit für die Hydrierung konnte bedeutend abgekürzt werden, als wir sie unter einem Überdruck von 60 Atm. ausführten. 40 g des Esters, gelöst in 200 cm³ 90-proz. Alkohols, wurden mit 50 g Nickelkatalysator in einer Schüttelbombe unter 60 Atm. hydriert. Nach 3 Stunden schon zeigte das Manometer keine Druckabnahme mehr. Die Ausbeute wird auf diese Weise um 5% verbessert.

9-Methyl-undecansäure(11).

Formel III.

35 g des hydrierten Esters kocht man mit einer Mischung von 20 cm³ Natronlauge von 30% und 40 cm³ Wasser. Nach 1 ½ Stunden ist die Verseifung beendet, man erhält eine schwach gelbliche, dickflüssige, seifenartige Lösung. Sie wird auf 0° abgekühlt, wobei ein Teil des schwer löslichen Natriumsalzes ausfällt, mit ½ Liter Wasser versetzt und unter kräftigem Rühren und unter Eiskühlung mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt, bis diese im Überschuss vorhanden (Verbrauch ca. 20 cm³), dann erwärmt man auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Alkohol, saugt vom Braunstein ab, wäscht aus usw. Methyl-undecansäure

siedet unter 10 mm Druck bei 165,5°. Farbloses, schwach nach Fettsäure riechendes zähflüssiges Öl.

0,1111 g Subst. gaben 0,2937 g CO₂ und 0,1197 g H₂O
 $C_{12}H_{24}O_2$ Ber. C 71,92 H 12,08%
 Gef. „ 72,10 „ 12,06%

Die Ausbeute beträgt 66%. Als Nachlauf wurde eine kleine Menge einer Säure vom Sdp. 185° bei 10 mm erhalten, die aber nicht weiter untersucht wurde. Das Kaliumsalz der Methyl-undecansäure ist leichter löslich als das Natriumsalz, seine Lösung fühlt sich seifenähnlich an, ist schmierig und schäumt beim kräftigen Schütteln.

Kupfersalz: Als eine genau neutralisierte Lösung der Säure in Natronlauge mit Kupfersulfatlösung versetzt wurde, fiel ein Kupfersalz aus, das nach dem Abpressen und Anreiben mit Alkohol in Äther gelöst und mit Alkohol versetzt wurde. Beim Stehen und langsamen Verdunsten des Lösungsmittels wurden glänzende, kleine Krystallnadeln erhalten.

In Alkohol schwer, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther.

0,1109 g Subst. gaben 0,0193 g CuO
 $C_{24}H_{46}O_4Cu$ Ber. Cu 13,76 Gef. Cu 13,90%

Chlorid der 9-Methyl-undecansäure (11): In einer Ausbeute von 95% der Theorie erhält man das Chlorid bei folgender Arbeitsweise: 32 g Säure lässt man unter Calciumchloridverschluss 24 Stunden mit 24 g Thionylchlorid (= 4 Mol) stehen, dann wird das überschüssige Thionylchlorid, Schwefeldioxyd und Salzsäuregas in der Kälte im Vakuum abgesogen und im Vakuum destilliert. Wasserhelle, bald etwas gelb werdende, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Methyl-β-methyl-decylketon.

Formel IV.

Aus 26 g Zink-Kupferpaar und 57 g Methyljodid wird in einer früher schon einmal beschriebenen kleinen Stahlbombe Zinkdimethyl dargestellt und herausdestilliert¹⁾. Erhalten 16 g Zinkdimethyl, sie wurden verdünnt mit 80 cm³ absolutem Benzol und unter starker Eiskühlung tropfenweise mit 44 g Säurechlorid versetzt, die Reaktion verläuft unter fortwährendem Schütteln sehr lebhaft unter starker Wärmeentwicklung. Zum Schluss wird zur Entfernung des überschüssigen Zinkchlorids während 20 Minuten ein kräftiger Strom von Kohlendioxyd durch das Reaktionsgefäß geschickt, dann wird mit Eis und Salzsäure zersetzt und in Äther aufgenommen. Das

¹⁾ Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass die Darstellung von Zinkdimethyl unter Verwendung der kleinen, früher beschriebenen Bombe einfach und bequem ist, die Ausbeuten betragen bis 90% der Theorie. Wir erwärmen den Apparat nicht mehr in siedendem Wasser, sondern im Ölbad bei 110°. Vgl. Helv. 2, 367 (1919); A. 440, 231 (1924).

über das Semicarbazon gereinigte Keton siedet unter 10 mm Druck bei 129°.

0,1348 g Subst. gaben 0,3901 g CO₂ und 0,1584 g H₂O
 $C_{13}H_{20}O$ Ber. C 78,71 H 13,22%
 Gef. „ 78,92 „ 13,15%

Das Keton bildet eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von aromatischem, önantholähnlichem Geruch.

Semicarbazon: Es bildet weisse, glänzende Krystallblättchen vom Smp. 81,5°.

0,2895 g Subst. gaben 41,30 cm³ N₂ (10°, 735 mm)
 $C_{14}H_{20}ON_2$ Ber. N 16,45 Gef. N 16,44%

Aus diesem Semicarbazon wurde durch Verseifung mit Oxal- säure und Überdestillieren mit Wasserdampf das ganz reine Keton erhalten.

9, 11-Dimethyl-11-oxy-tridecansäure-13-äthylester.

40 g Methyl-β-methyl-decylketon, 17 g Zinkspäne und 44 g Monobromessigsäure-äthylester wurden in 300 cm³ absolutem Benzol erwärmt, die spontane Reaktion tritt bei ca. 80° ein. Nach ihrem Abflauen wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte der grösste Teil des Reaktionsproduktes unter 11 mm Druck bei 170—175° als klare, wasserhelle Flüssigkeit über, die in der Hauptmenge den gesuchten Oxyester bildet, doch wird beim Destillieren immer etwas Wasser abgespalten, so dass der Körper nicht ganz rein erhalten werden konnte. Dies beweist auch eine Bestimmung der Hydroxylgruppe nach *Zerevitinoff*. Die Ausbeute an Estergemisch beträgt 75% der Theorie.

0,2658 g Subst. gaben 15,0 cm³ CH₄ (17°, 724 mm)
 $C_{17}H_{34}O_2$ Ber. CH₄ 20,87 cm³ (0°, 760 mm) OH 5,94%
 Gef. „ 11,31 cm³ (0°, 760 mm) „ 3,22%

9, 11-Dimethyl-11-tridecen-11-säure-13-äthylester.

Formel V.

20 g des Estergemisches wurden mit 2—3 g frisch geschmolzenem und pulverisiertem Zinkchlorid vermengt und unter einem Druck von 60—70 mm langsam destilliert. Nach der zweiten Destillation war die Wasserabspaltung beendet, der ungesättigte Ester siedete dann bei 160° unter 10 mm Druck. Fast geruchlose, wasserhelle Flüssigkeit, ziemlich leicht beweglich. Ausbeute ca. 80% der Theorie.

0,0940 g Subst. gaben 0,2626 g CO₂ und 0,1022 g H₂O
 $C_{17}H_{32}O_2$ Ber. C 76,05 H 12,03%
 Gef. „ 76,18 „ 12,16%

9, 11-Dimethyl-tridecansäure-13.

Formel VI.

40 g des ungesättigten Esters, gelöst in 200 cm³ 70-proz. Alkohols, wurden in der Schüttelbombe mit 60 g Nickelkatalysator unter 60 Atm. Druck geschüttelt. Die Wasserstoffabsorption war nach 24 Stunden beendet. Der Ester der reduzierten Säure siedet unter 10 mm Druck bei 153°, die Ausbeute kann 90% betragen.

0,2476 g Subst. gaben 0,6876 g CO₂ und 0,2778 g H₂O
 $C_{17}H_{34}O_2$ Ber. C 75,48 H 12,68%
 Gef. „ 75,73 „ 12,56%

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch.

Zur Verseifung des Esters kochte man 30 g mit einer Mischung von 16 g Natronlauge von 30%, welche mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war. Nach ungefähr einer Stunde fing das schwer lösliche Natriumsalz der Säure an sich auszuscheiden als weisser, etwas schmieriger Niederschlag, ein Zusatz von 200 cm³ Wasser brachte ihn in der Siedehitze wieder in Lösung. Die dickflüssige, trübe Seifenlösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahiert, die rohe Säure löste man in Kaliumcarbonatlösung auf und gab etwas Kaliumpermanganatlösung dazu. Doch wurde nur eine minimale Spur verbraucht, die Reduktion war also vollkommen verlaufen. Die reine Säure siedet unter 10 mm Druck bei 183—184°. Zähflüssige, farblose und geruchlose Flüssigkeit. Ausbeute: 85%.

0,2361 g Subst. gaben 0,6424 g CO₂ und 0,2616 g H₂O
 $C_{15}H_{30}O_2$ Ber. C 74,31 H 12,48%
 Gef. „ 74,21 „ 12,40%

Chlorid der Säure: 24,2 g der reinen Dimethyl-tridecansäure lieferten mit 20 g Thionylchlorid nach 12-stündigem Stehen bei Raumtemperatur und nachherigem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade 22 g Säurechlorid von angenehmem, aber etwas stechenden Geruch. Sein Siedepunkt liegt unter 10 mm Druck bei 162—163°. Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Methyl-9, 11-dimethyl-dodecylketon.

Formel VII.

Das Keton wurde unter Verwendung von 22 g Säurechlorid und 8 g Zinkdimethyl in 40 cm³ absolutem Benzol wie schon oben beschrieben dargestellt. Das reine Keton, durch Spaltung aus dem Semicarbazon erhalten, zeigt unter 10 mm Druck den Sdp. 162°. Schwach aromatisch riechendes, farbloses Öl, Ausbeute 18 g.

0,1422 g Subst. gaben 0,4173 g CO₂ und 0,1683 g H₂O
 $C_{18}H_{32}O$ Ber. C 79,92 H 13,42%
 Gef. „ 80,03 „ 13,24%

Semicarbazon: Das auf dem üblichen Wege dargestellte Semicarbazon wurde zuerst als schmieriges Öl erhalten, deswegen wurde es in viel Äther aufgelöst, der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet und das nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhaltene Produkt in Äthylalkohol aufgenommen. Nach längerem Stehen kam das Semicarbazon in Form kleiner Krystalldrüsen heraus und konnte bequem aus Alkohol umkrystallisiert werden. Smp. 77°.

0,1098 g Subst. gaben 13,75 cm³ N₂ (12,5°, 736 mm)

C₁₇H₃₅ON₃ Ber. N 14,14 Gef. N 14,26%

9, 11, 13-Trimethyl-13-oxy-pentadecansäure-15-äthylester.

25 g des oben beschriebenen Ketons brachte man, gelöst in 200 cm³ absolutem Benzol, mit 12 g Zinkspänen und 20 g Monobromessigsäure-äthylester in der schon mehrfach hier angegebenen Weise in Reaktion. Das Reaktionsprodukt zeigte unter 11 mm Druck den Sdp. 203—205°, war aber jedenfalls nicht einheitlich, da beim Destillieren schon Wasser abgespalten worden war. Die Untersuchung nach Zerewitinoff auf Hydroxylgruppen zeigte, dass nur noch 78,6% Oxyester vorlagen. Die Ausbeute betrug ungefähr 23 g.

0,2944 g Subst. gaben 17,4 cm³ CH₄ (20°, 737 mm)

C₂₀H₄₀O₃ Ber. CH₄ 20,09 cm³ (0°, 760 mm) OH 5,15%
Gef. „ 15,75 cm³ (0°, 760 mm) „ 4,05%

9, 11, 13-Trimethyl-pentadecen-13-säure-15-äthylester.

Formel VIII.

Die Darstellung der ungesättigten Säure erfolgte durch vorsichtiges Destillieren von 20 g des Oxyestergemisches mit 4 g Zinkchlorid unter 40 mm Druck. Der ungesättigte Ester besitzt den Sdp. 191—192° unter 10 mm Druck. Sehr schwach riechende, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 18 g.

0,2444 g Subst. gaben 0,6949 g CO₂ und 0,2655 g H₂O

C₂₀H₃₈O₂ Ber. C 77,35 H 12,34%
Gef. „ 77,54 „ 12,16%

9, 11, 13-Trimethyl-pentadecansäure-15.

Formel IX.

Die Hydrierung dieses Esters mit Nickelkatalysator — 15 g Ester, 20 g Nickelkatalysator und 150 cm³ Alkohol von 80% — wurde unter 70 Atm. Druck bei 50° innerhalb 24 Stunden durchgeführt. Der hydrierte Ester destillierte unter 10 mm Druck bei 189° in einer Ausbeute von 80%. Wasserhell, leicht beweglich, fast geruchlos.

0,1563 g Subst. gaben 0,4394 g CO₂ und 0,1762 g H₂O

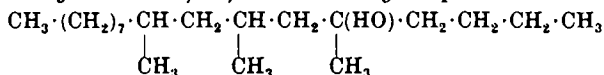
C₂₀H₄₀O₂ Ber. C 76,84 H 12,76%
Gef. „ 76,66 „ 12,61%

Die Verseifung des Esters mit Natronlauge wurde wie schon mehrfach beschrieben vorgenommen. Das Natriumsalz der Säure ist schmierig, die freie Säure selbst bildet eine zähflüssige, farb- und

geruchlose Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 209—210° liegt.

0,1766 g Subst. gaben 0,4928 g CO ₂ und 0,2001 g H ₂ O
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ Ber. C 75,97 H 12,77%
Gef. „ 76,10 „ 12,68%

Einwirkung von n-Butylmagnesiumbromid auf Methyl-β, δ-dimethyl-dodecylketon: 9, 11, 13-Trimethyl-heptadecanol-13.



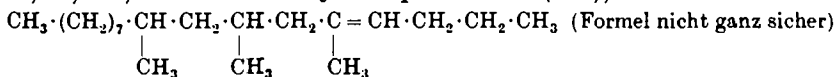
Aus 7,2 g n-Butylbromid, gelöst in 20 cm³ absolutem Äther und 2 g Magnesiumspänen wurde unter Zusatz einer Spur Jod Butylmagnesiumbromid dargestellt. Dazu liess man 4,8 g des letzt-erwähnten Ketones, gelöst in 10 cm³ Äther, rasch hinzufliessen und erwärmte dann 2 Stunden unter häufigem Schütteln zum Sieden. Das Reaktionsprodukt ist ein farbloses Öl, welches zunächst unter 9 mm Druck von 173—175° überdestilliert. Indessen war der Körper nicht rein. Er hatte schon Wasser verloren und bestand, wie eine Analyse nach Zerewitinoff zeigte, nur noch aus 67,9% des Alkoholes.

0,1700 g Subst. gaben 9,5 cm ³ CH ₄ (17°, 737 mm)
C ₂₀ H ₄₂ O Ber. CH ₄ 12,76 cm ³ (0°, 760 mm) OH 5,74%
Gef. „ 8,67 cm ³ (0°, 760 mm) „ 3,90%

Auch die Elementaranalyse zeigte, dass zum Teil schon der ungesättigte Kohlenwasserstoff vorlag.

0,1856 g Subst. gaben 0,5586 g CO ₂ und 0,2332 g H ₂ O
C ₂₀ H ₄₂ O Ber. C 80,46 H 14,19%
Gef. „ 82,08 „ 14,06%

2 g dieses Produktes wurden mit einer Spur Jod unter 50 mm Druck zweimal langsam destilliert. Bei der dritten Destillation unter 10 mm Druck lag der Sdp. bei 168°. Der neue Kohlenwasserstoff, 9, 11, 13-Trimethyl-heptadecen(13),



eine wasserhelle Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, war, wie die Analyse zeigte, ebenfalls nicht ganz rein, er enthielt vielleicht noch eine kleine Menge des Alkoholes. Zur vollständigen Reinigung reichte leider das vorhandene Material nicht mehr.

0,1142 g Subst. gaben 0,3545 g CO ₂ und 0,1462 g H ₂ O
C ₂₀ H ₄₀ Ber. C 85,62 H 14,38%
Gef. „ 84,66 „ 14,33%

Viskositäts-Bestimmungen.

Zur Bestimmung der spezifischen Gewichte wurde ein Pyknometer nach F. Kohlrausch¹⁾ verwendet. Jede Bestimmung wurde

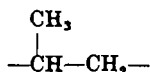
¹⁾ F. Kohlrausch, Kl. Leitfaden d. pr. Physik, S. 34 (1921).

dreimal durchgeführt unter Benützung eines Thermostaten, der auf 24,6° eingestellt war. Die Ausflusszeiten z bestimmten wir im Viskosimeter nach *Ostwald*. Die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte aus acht aufeinanderfolgenden Messungen. Die Eichung des Viskosimeters geschah mit reinem, luftfreiem Wasser von 24,6°, das spezifische Gewicht des Wassers bei 24,6°, $s' = 0,9972$, wurde den Tabellen von *Landolt* und *Börnstein* entnommen, ebenso die Zahl η' 0,00919 als Viskositätskoeffizient des Wassers bei 24,6° (nach *Arrhenius* ist η für Wasser bei 24,7° = 0,00912 und nach *Goodwin* und *Mailey* bei 25,0° = 0,00895 Dyn pro cm²). Aus diesen Zahlen wurden die Viskositätskoeffizienten nach der folgenden Gleichung gefunden:

$$\eta = \frac{s \cdot z \cdot \eta'}{s' \cdot z'}$$

In der folgenden Tabelle stehen die von uns beobachteten spezifischen Gewichte s , die Ausflusszeiten z und die daraus berechneten Viskositätskoeffizienten η in *Poiseuille*, $\log(\eta \times 10^5)$ und die daraus berechneten Differenzen der $\log(\eta \times 10^5)$.

Der Mittelwert für $\Delta \log(\eta \times 10^5)$ für



von 8 Wertepaaren ist + 0,272. Wir sehen also eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Wert, der nach *Dunstan* und *Thole* berechnet wurde und + 0,276 beträgt.

	s	z	η	$\log(\eta \times 10^5)$	$\Delta \log(\eta \times 10^5)$
I	0,8219	16,91	0,0129	3,11055	0,275
IV	0,8263	31,67	0,0243	3,38538	0,266
VII	0,8416	57,40	0,0448	3,65161	
II	0,8805	26,13	0,0213	3,32929	0,279
V	0,8709	50,17	0,0405	3,60800	0,260
VIII	0,8676	91,73	0,0738	3,86837	
III	0,8599	27,09	0,0216	3,33385	0,277
VI	0,8625	50,97	0,0408	3,61066	0,274
IX	0,8643	95,62	0,0767	3,88480	
IIIa	0,8987	172,54	0,1420	4,15324	0,277
VIa	0,8923	325,46	0,2695	4,43060	0,268
IXa	0,8992	585,82	0,4889	4,68920	

I, IV, VII sind die Formeln der 3 Ketone, II, V, VIII die der 3 ungesättigten Ester, III, VI, IX die der 3 hydrierten Ester, und IIIa, VIa und IXa die der 3 hydrierten freien Säuren.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Notiz über Trennung der Komponenten des Schwefelammonium-Niederschlags

von J. Kunz.

(11. V. 32.)

Der gut ausgewaschene Gruppen-Niederschlag wird mit verdünnter kalter Salzsäure verrührt und dadurch getrennt in Kobaltsulfid und Nickelsulfid einerseits (a) und ein salzsaures Filtrat (b) mit den Ionen Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , Mn^{++} , Zn^{++} andererseits¹⁾.

Trennung von Kobalt- und Nickelion: Den schwarzen Rückstand (a) löse man im Porzellanschälchen mit wenig konz. Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, verdünne dann die Auflösung reichlich mit Wasser, neutralisiere sie annähernd mit Natronlauge und versetze sie mit einer Mischung aus 1 Vol. 2-n. Essigsäure und 5 Vol. n. Natriumacetatlösung; auf 2 Volumina der Versuchslösung ist etwa 1 Vol. der Acetatmischung anzuwenden. Man fügt nun einen Überschuss von kalt gesättigtem Chlorwasser oder noch besser Bromwasser hinzu und erwärmt in einem mit Wasser gefüllten Becherglas bis zum Sieden des äusseren Wassers (1 Minute lang). Dabei fällt tintenschwarzes feinflockiges Kobalt(III)hydroxyd aus, das sich gut abfiltrieren lässt. Das Filtrat wird durch Auskochen von Brom (Chlor) befreit und gibt mit Natronlauge einen apfelgrünen Nickelhydroxyd-Niederschlag²⁾.

Trennung der Lösung von Zn^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Al^{+++} und Cr^{+++} (b). Die salzsaure Lösung wird, ohne Austreiben des Schwefelwasserstoffs mit einer Lösung von Natriumacetat versetzt, bis Safrosinpapier sich nicht mehr entfärbt, die Lösung also nur noch essigsauer ist. Dann wird Schwefelwasserstoff eingeleitet: Zinksulfid fällt weiss aus.

Das Filtrat wird aufgeköcht, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion und gleich darauf mit Natriumhypochloritlösung versetzt. (Ein Tropfen der Mischung soll auf Kaliumjodidstärkekleisterpapier einen blauen Fleck geben). Durch diese alkalische Oxydation fallen Eisen(III)hydroxyd und Manganomanganit gemeinsam aus, während das Chrom(III)hydroxyd als Chromation in die Lösung übergeht, wie auch das Aluminiumhydroxyd als Aluminat gelöst bleibt. Das von Eisen(III)hydroxyd und Mangan-

¹⁾ Von den Phosphaten sehen wir zunächst ab.

²⁾ Diese Trennung habe ich 1876 oder 1877 in Neuchâtel im Laboratorium der Académie als Assistent des verstorbenen Prof. Dr. O. Billeter angewendet. J. K.

manganit getrennte Filtrat wird nun ganz schwach essigsauer eingestellt und gekocht: Aluminiumhydroxyd fällt aus. Das Filtrat hiervon wird mit Bleiacetatlösung versetzt: gelber Niederschlag von Bleichromat.

Der Filtrerrückstand von Eisen(III)hydroxyd und Manganomanganit wird in halbkonzentrierter Salzsäure kochend gelöst. (Chlorgas, herkommend von den höheren Manganoxyden, wird durch den Geruch oder durch Eintauchen eines halbbenetzten Kaliumjodid-Stärkepapierstreifen in den Luftraum des Glases erkannt.) Die klare Lösung von Ferriion und Manganion wird sodann durch vorsichtiges Zugeben von verdünnter Natronlauge exakt neutralisiert und mit konz. Natriumacetatlösung versetzt und gekocht: Niederschlag von basischem Ferriacetat. Das Filtrat hiervon endlich gibt, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, einen Niederschlag von fleischfarbigem Mangano-sulfid.

Basel, Mai 1932.

Recherches sur la graine de croton III¹⁾. Sur l'improbabilité de l'existence de l'alcaloïde de Tuson, et sur la présence de saccharose, et de glucosides du glucose, dans la graine de croton

par E. Cherbuliez, K. Bernhard et E. Ehninger.

(11. V. 32.)

En 1864, *Tuson*²⁾ a découvert la ricinine dans l'extrait aqueux bouillant de la graine et de l'huile de ricin. Dans la note consacrée à cette découverte, *Tuson* mentionne en deux lignes le fait d'avoir obtenu, par le même procédé d'extraction, un corps cristallisé aussi à partir de la graine ou de l'huile de croton. Ses indications concernant le produit retiré de cette dernière drogue, et qu'il considère comme étant peut-être identique à la ricinine, sont du reste extrêmement sommaires. Nous n'avons pu trouver aucune mention ultérieure de cette substance.

À l'occasion de nos travaux sur la graine de croton, nous avons voulu vérifier l'existence de cet alcaloïde, en procédant comme *Tuson* l'indique: extraction de la graine par l'eau, puis extraction du résidu d'évaporation par de l'alcool³⁾. Il nous a été impossible de trouver dans l'extrait aqueux des graines de croton une substance

¹⁾ 2^{me} communication: Helv. 15, 658 (1932).

²⁾ Soc. 17, 195 (1864).

³⁾ L'extrait aqueux, très foncé, avait subi encore une défécation par le sous-acétate de plomb, comme *Schulze* et *Winterstein* l'avaient faite dans des extractions quantitatives de ricinine, Z. physiol. Ch. 43, 211 (1904/05).

manganit getrennte Filtrat wird nun ganz schwach essigsauer eingestellt und gekocht: Aluminiumhydroxyd fällt aus. Das Filtrat hiervon wird mit Bleiacetatlösung versetzt: gelber Niederschlag von Bleichromat.

Der Filtrerrückstand von Eisen(III)hydroxyd und Manganomanganit wird in halbkonzentrierter Salzsäure kochend gelöst. (Chlorgas, herkommend von den höheren Manganoxyden, wird durch den Geruch oder durch Eintauchen eines halbbenetzten Kaliumjodid-Stärkepapierstreifen in den Luftraum des Glases erkannt.) Die klare Lösung von Ferriion und Manganion wird sodann durch vorsichtiges Zugeben von verdünnter Natronlauge exakt neutralisiert und mit konz. Natriumacetatlösung versetzt und gekocht: Niederschlag von basischem Ferriacetat. Das Filtrat hiervon endlich gibt, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, einen Niederschlag von fleischfarbigem Mangano-sulfid.

Basel, Mai 1932.

Recherches sur la graine de croton III¹⁾. Sur l'improbabilité de l'existence de l'alcaloïde de Tuson, et sur la présence de saccharose, et de glucosides du glucose, dans la graine de croton

par E. Cherbuliez, K. Bernhard et E. Ehninger.

(11. V. 32.)

En 1864, *Tuson*²⁾ a découvert la ricinine dans l'extrait aqueux bouillant de la graine et de l'huile de ricin. Dans la note consacrée à cette découverte, *Tuson* mentionne en deux lignes le fait d'avoir obtenu, par le même procédé d'extraction, un corps cristallisé aussi à partir de la graine ou de l'huile de croton. Ses indications concernant le produit retiré de cette dernière drogue, et qu'il considère comme étant peut-être identique à la ricinine, sont du reste extrêmement sommaires. Nous n'avons pu trouver aucune mention ultérieure de cette substance.

À l'occasion de nos travaux sur la graine de croton, nous avons voulu vérifier l'existence de cet alcaloïde, en procédant comme *Tuson* l'indique: extraction de la graine par l'eau, puis extraction du résidu d'évaporation par de l'alcool³⁾. Il nous a été impossible de trouver dans l'extrait aqueux des graines de croton une substance

¹⁾ 2^{me} communication: Helv. 15, 658 (1932).

²⁾ Soc. 17, 195 (1864).

³⁾ L'extrait aqueux, très foncé, avait subi encore une défécation par le sous-acétate de plomb, comme *Schulze* et *Winterstein* l'avaient faite dans des extractions quantitatives de ricinine, Z. physiol. Ch. 43, 211 (1904/05).

cristallisée de nature alcaloïde. On obtient bien une petite quantité d'une substance cristallisant très bien, mais ces cristaux ne contiennent point d'azote: c'est du saccharose¹⁾. Les cristaux obtenus dans de l'alcool dilué présentent le point de fusion du saccharose (182—183°; point de fusion du mélange avec du saccharose cristallisé dans de l'alcool dilué: le même), ils en ont la saveur sucrée, ils en possèdent le pouvoir rotatoire (avant et après intervention par l'acide chlorhydrique à 1^o/₁₀₀), ils ne réduisent la liqueur de *Fehling* qu'après ébullition avec un acide dilué. — Nous n'avons pas déterminé la teneur de la graine en saccharose.

En soi-même, cette constatation ne présente pas un intérêt très considérable; elle ne fait qu'ajouter un nom à la liste déjà longue des graines dans lesquelles on a trouvé ce disaccharide, et où figure déjà une autre graine officinale d'euphorbiacées, la graine de ricin.

L'huile de croton, examinée toujours d'après la même méthode, a donné un résultat tout à fait négatif, en ce qui concerne le saccharose aussi bien qu'en ce qui concerne un alcaloïde. L'huile de croton contient cependant un peu d'azote; une huile commerciale par exemple contenait 0,025% N, une huile extraite par nous à l'alcool méthylique et débarrassée de la substance vésicante en contenait 0,018%. Nous attribuons cette faible teneur en azote à la présence d'un peu de crotonoside²⁾ qui serait dissout dans l'huile (ce glucoside, anhydre, contient 24,7% N).

Le saccharose n'est pas le seul glucoside du d-glucose que contient la graine de croton. Dans le précipité amorphe obtenu par extraction méthylique de la graine et duquel le crotonoside a été retiré²⁾, se trouvent des substances qui fournissent très probablement du glucose par hydrolyse (ce précipité ne saurait contenir des sucres à l'état libre, puisqu'il ne cède rien à l'eau froide).

2 gr. de ce précipité sont dissous dans 100 cm³ d'acide sulfurique à 5% au bain-marie et chauffés plusieurs heures. Après une nuit de repos, on filtre des flocons bruns et des aiguilles de sulfate d'oxy-amino-purine qui se sont déposés, et on élimine l'acide sulfurique par le carbonate de baryum. Le filtrat réduit la liqueur de *Fehling*. La détermination du pouvoir réducteur dans une partie aliquote conduit, exprimé en glucose, au chiffre de 28% de glucose par rapport au précipité. Pour établir la présence du glucose parmi les sucres réducteurs dans cette solution (elle contient en tout cas du d-ribose provenant du crotonoside que contient le précipité), nous avons traité le reste de la liqueur d'hydrolyse par l'acétate de phénylhydrazine. Cette opération fournit une osazone précipitant déjà à chaud. Après recristallisation dans de l'acétate d'éthyle, l'osazone, encore impure, présente déjà la forme cristalline caractéristique; elle fond à 183°, son mélange avec de la glucosazone pure (p. de f. 205°) fond à 194°. Il s'agira donc très probablement de glucose.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ D'après une communication qu'a bien voulu faire à l'un de nous M. le Professeur B. *Flaschenräger*, ce dernier a constaté, il y a déjà quelques années, la présence de saccharose dans l'extrait méthylique de la graine de croton dégraissée à l'éther.

²⁾ Voir 1ère communication, *Helv.* 15, 464 (1932).

Sur la diméthyl-morphine ou méthyl-codéine

par Emile Cherbuliez et Albert Rilliet.

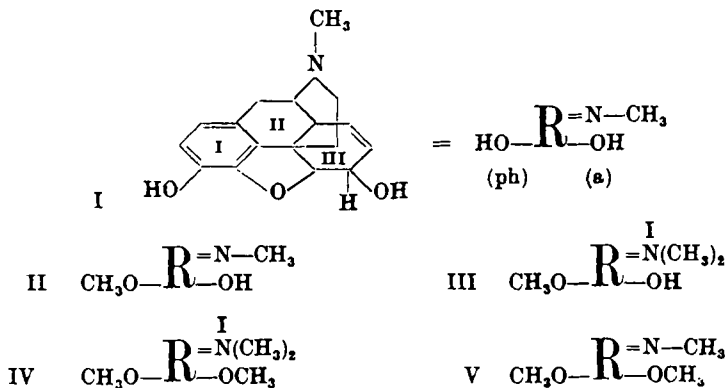
(11. V. 32.)

I. L'ALCOYLATION DE LA MORPHINE.

La morphine (I) possède deux fonctions hydroxyle, l'une phénolique, l'autre alcoolique. La transformation de ces deux fonctions hydroxyle en dérivés acylés est facile à réaliser, mais il n'en est pas tout à fait de même pour l'alcoylation de ces fonctions: si cette dernière transformation s'effectue aisément pour l'hydroxyle phénolique, elle présente des difficultés en ce qui concerne la fonction alcool.

En effet, la transformation de la morphine (I) en méthyl-morphine ou codéine (II, méthylée dans le noyau aromatique) se fait non seulement dans la plante (dans l'opium, la codéine accompagne la morphine dans la proportion de 1:10 à peu près), mais encore *in vitro*, par l'action d'agents méthylants très divers. Mais si on essaie ensuite de réaliser, par exemple, une méthylation de l'hydroxyle de la codéine, on constate que la fonction amino tertiaire de l'alcaloïde est méthylée avant la fonction alcool; on obtient d'abord un sel quaternaire de la codéine (p. ex. avec l'iodure de méthyle, l'iodométhylate de codéine, III), puis un sel quaternaire de la méthyl-codéine (p. ex. l'iodométhylate de méthyl-codéine, IV), mais jamais la méthyl-codéine elle-même (V).

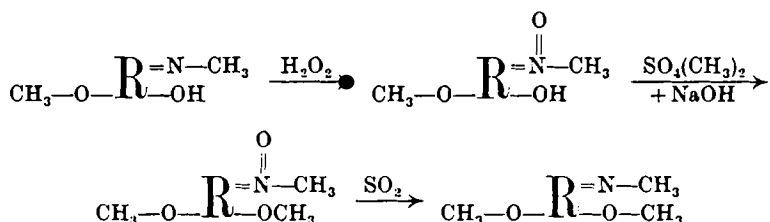
Pour éviter cette méthylation à l'azote, on peut envisager deux voies: mettre en oeuvre un agent méthylant sans action sur la fonction amino tertiaire, ou bien méthyler, non pas la codéine, mais un dérivé de la codéine, dans lequel la fonction basique serait à l'abri d'une méthylation, sans que la régénération de la fonction amino tertiaire primitive fût difficile.



A priori, la première voie semble être la plus simple, puisque nous possédons des agents méthylants qui n'ont pas d'action sur une amine tertiaire; le diazométhane ou les méthylhydrates de bases aromatiques tertiaires. Or, le diazométhane comme le méthylhydrate de diméthylaniline (introduit comme agent méthylant par *Boehringer*¹⁾, et étudié à ce point de vue tout particulièrement par *Rodionow*²⁾, nous ont donné des résultats négatifs. Cet échec était à prévoir, la méthylation de la morphine par ces deux agents conduisant, d'après des travaux antérieurs, avec un bon rendement à la codéine sans que la formation de méthyl-codéine ait jamais été signalée³⁾. Du reste, l'indifférence du diazométhane vis-à-vis d'alcools est connue; quant au méthylhydrate de diméthylaniline, on ne trouve, à notre connaissance, aucun exemple d'alcoylation d'une fonction alcool.

La seconde voie — méthylation d'un dérivé de la codéine — a été suivie par *Mannich*⁴⁾ sous deux formes d'application différentes. Pour préparer la méthyl-codéine cet auteur a fait d'abord une méthylation complète de la morphine (aux deux hydroxyles et à l'azote) et a transformé la base quaternaire en son chlorure. Ce sel, le chlorométhylate de méthyl-codéine, chauffé dans le vide, se dissocie⁵⁾ en chlorure de méthyle et en base tertiaire, la méthyl-codéine. Si on arrive ainsi à préparer assez facilement la méthyl-codéine, ce procédé ne s'est pas montré applicable aux chlorométhylates d'autres dérivés de la morphine.

La seconde méthode de *Mannich* est plus générale. Elle repose sur la série de réactions représentée par le schéma suivant:



L'application de ce procédé s'est montrée, dans nos essais, peu satisfaisante au point de vue des rendements. Nous supposons que les rendements (sur lesquels *Mannich* ne donne aucune indication) souffrent du fait que l'aminoxide de codéine (premier produit intermédiaire dans cette série de transformations) peut être méthylyé

¹⁾ D. R. P. 247180 (Fr. 10, 1215).

²⁾ Bull. [4] 39, 305 (1926).

³⁾ Action du diazométhane: p. ex. D. R. P. 92789 (Fr. 4, 1247) et D. R. P. 96145 (Fr. 5, 806); action du méthylhydrate de diméthylaniline, *Rodionow*, loc. cit.

⁴⁾ Arch. Pharm. 254, 355 (1916).

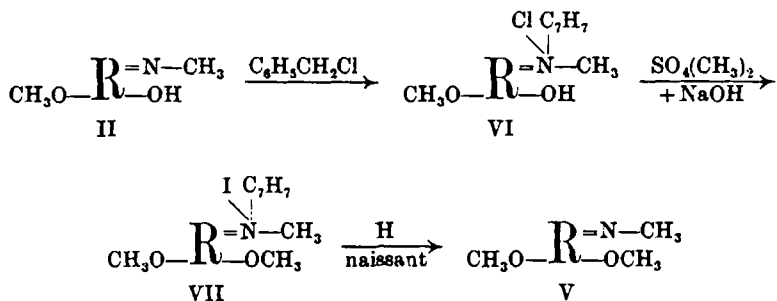
⁵⁾ L'iodométhylate se décompose complètement à chaud.

non seulement à l'oxygène alcoolique mais encore à la fonction aminoxyde.



avec production d'un dérivé quaternaire qui ne se laisse plus retransformer en dérivé tertiaire.

*Emde*¹⁾ a constaté que les bases quaternaires contenant un reste benzyle ou styryle, traitées par l'amalgame de sodium, étaient transformées en bases tertiaires, avec élimination des radicaux mentionnés sous forme de toluène, respectivement de phénylpropylène. En nous basant sur ces observations, nous avons employé avec succès l'introduction du radical benzyle dans la fonction amino de la codéine, pour la mettre à l'abri d'une alcoylation. Voici le schéma des transformations effectuées :



Nous les avons étudiées dans le cas particulier de la préparation de la méthyl-codéine; leur application à la préparation d'autres dérivés di-alcoylés de la morphine va, nous en sommes sûrs, montrer la généralité de son application.

Chlorobenzylate de codéine (VI).

2 gr. de codéine anhydre pulvérisée sont introduits dans 5 cm³ de chlorure de benzyle fraîchement distillé et chauffés au bain-marie pendant 1½ heure, sans que la température du mélange dépasse 50° (à température plus élevée, le mélange se colore). La codéine se dissout d'abord, puis tout se prend en une masse d'aiguilles du chlorobenzylate. Après refroidissement, on délaye le magma cristallin dans de l'éther absolu, on filtre et lave à l'éther. Le chlorobenzylate obtenu ainsi presque quantitativement est en petites aiguilles incolores, très solubles dans l'eau et l'alcool, facilement solubles dans le chloroforme, duquel elles recristallisent bien.

¹⁾ Arch. Pharm. 247, 314 (en particulier 329), 369 (en particulier 382) (1909).

Le produit recristallisé, séché à l'air, a fixé 4 molécules d'eau.

0,2317 gr. de subst. ont donné 0,5122 gr. CO ₂ et 0,1504 gr. H ₂ O
0,1172 gr. de subst. ont donné 3,1 cm ³ N ₂ (20°, 709 mm.)
0,0917 gr. de subst. ont précipité 1,83 cm ³ NO ₃ Ag 0,1-n.
Calculé pour C ₂₅ H ₂₈ O ₃ NCl · 4 H ₂ O
C 60,39 H 7,24 N 2,81 Cl 7,04%
Trouvé „ 60,29 „ 7,26 „ 2,83 „ 7,08%

Transformation du chlorobenzylate de codéine en codéine.

Nous avons commencé par vérifier avec le chlorobenzylate de codéine que la transformation des chlorobenzylates en amines tertiaires se faisait bien aussi dans la série de la codéine. Pour cette opération, on a dissous 3 gr. du sel quaternaire dans 50 cm³ d'eau. Dans cette solution, on introduit peu à peu, en agitant constamment, 24 gr. d'amalgame de sodium à 5%. Après 3 heures d'agitation à la température ordinaire, on porte la solution à 30—40° et continue l'agitation jusqu'à épuisement de l'amalgame. La solution est acidulée, reprise à l'éther (élimination du toluène formé), puis alcalinisée et reprise encore avec beaucoup d'éther. La solution étherée, concentrée, abandonne la codéine formée. Rendement 40%.

Iodobenzylate de méthyl-codéine (VII).

4,5 gr. de chlorobenzylate de codéine brut sont dissous dans de l'eau, alcalinisés par de la soude caustique et méthylés en milieu constamment alcalin par 2 cm³ de sulfate de méthyle, en agitant à 0° pendant 4 heures.

Par addition d'une solution concentrée d'iode de potassium, on précipite l'iodobenzylate de méthyl-codéine (VII) sous forme de cristaux microscopiques fondant à 181°.

0,1175 gr. de subst. ont précipité 2,26 cm ³ NO ₃ Ag 0,1-n.
Calculé pour C ₂₈ H ₃₀ O ₃ NI
I 23,9%
Trouvé „ 24,48%

Par addition d'acide picrique en solution aqueuse à la solution aqueuse de l'iode, on obtient le picrate en aiguilles microscopiques, qui ont été analysés.

0,1249 gr. de subst. ont donné 0,2765 gr. CO ₂ et 0,0562 gr. H ₂ O
0,0908 gr. de subst. ont donné 7,4 cm ³ N ₂ (23°, 727 mm.)
Calculé pour C ₃₂ H ₃₂ O ₁₀ N ₄
C 60,7 H 5,07 N 8,86%
Trouvé „ 60,38 „ 5,09 „ 8,84%

Tandis que le picrate est parfaitement stable, l'iodeur semble s'altérer un peu à la dessiccation; en tout cas une fois séché, l'iodeur tel qu'on l'obtient par simple précipitation ne se dissout plus intégralement dans l'eau. Pour cette raison, nous avons toujours employé l'iodeur du sel méthylé encore humide pour sa transformation immédiate en méthyl-codéine.

Méthyl-codéine (V).

Sans avoir fait une étude complète des conditions de la transformation de la base quaternaire en méthyl-codéine, nous pouvons dire qu'il y a avantage à travailler en milieu nettement alcalin (amal-

game de sodium). Un essai de réduction en milieu neutre (amalgame d'aluminium) a très mal marché. Il y a encore avantage à éliminer de temps en temps le produit de réaction déjà formé, la méthyl-codéine, du mélange réactif pour le soustraire à l'action prolongée de l'agent réducteur; on évite ainsi la formation de produits accessoires (bases hydrogénées ?) dont la présence se traduirait par l'abaissement du point de fusion du produit de réduction; la purification de préparations de méthyl-codéine fondant mal s'est montrée fort onéreuse. En procédant comme suit, nous avons obtenu la méthyl-codéine avec un rendement de 40 %, rapporté au chlorobenzylate de codéine; ce rendement comprend donc les deux opérations successives de méthylation et de réduction. Comme le chlorobenzylate de codéine est obtenu à peu près quantitativement, ce chiffre de 40 % représente le rendement de toute la série des transformations de la codéine à la méthyl-codéine.

L'iodobenzylate de méthyl-codéine préparé à partir de 6 gr. de chlorobenzylate de codéine, tel qu'il vient d'être obtenu par précipitation à l'iodure de potassium, est dissous dans 400 cm³ d'eau tiède. La solution est refroidie à la température du laboratoire, additionnée de 20 gr. d'amalgame de sodium à 5 % et agitée pendant 3 heures à la température ordinaire, puis ½ heure à 50°. La solution est alors séparée du mercure, refroidie et reprise à l'éther. La solution étherée, qui contient la méthyl-codéine formée ainsi que du toluène formé au cours de la réduction, est séchée et distillée; le résidu cristallisé est constitué par de la méthyl-codéine déjà assez pure.

La couche aqueuse est soumise encore deux fois au même traitement avec chaque fois 20 gr. d'amalgame.

La première opération fournit 1 gr., la seconde 0,4 gr. et la troisième encore 0,2 gr. de méthyl-codéine, soit un rendement total de 40,7 % par rapport au chlorobenzylate de codéine. La base a été recristallisée dans l'éther. Par évaporation lente, elle peut être obtenue en lamelles hexagonales de plusieurs mm. de côté. Elle fond à 142° (*Mannich*: 141—142°).

0,2112 gr. de subst. ont donné 0,5629 gr. CO₂ et 0,1391 gr. H₂O

0,1366 gr. de subst. ont donné 5,8 cm³ N₂ (24°, 732 mm.)

Calculé pour C ₁₉ H ₂₃ O ₃ N	C	72,80	H	7,4	N	4,5%
Trouvé	..	72,89	..	7,41	..	4,45%

Le picrate, obtenu en solution alcoolique aqueuse, peut servir à caractériser cette base. Recristallisé dans de l'alcool dilué, il est en petites aiguilles fondant à 242—243°.

II. SUR LA STABILITÉ DE LA MÉTHYL-CODÉINE.

La chimie du groupe de la morphine est rendue particulièrement intéressante par les transpositions intramoléculaires que les représentants de ce groupe subissent si facilement. Ces transpositions intramoléculaires tendent à faire passer le cycle III (v. formule développée

de la morphine, I) à l'état de noyau aromatique. Cette transformation ne peut se faire qu'à deux conditions: migration de la chaîne azotée et élimination d'eau du cycle III, ce qui est possible, dans le cas particulier de la morphine et de la codéine, grâce à la présence de la fonction hydroxyle alcoolique, à côté de l'oxygène du cycle hydrofuranique. C'est en partant de ces raisonnements qu'il nous a paru intéressant d'examiner un dérivé dans lequel cette fonction hydroxyle de la morphine et de la codéine fût bloquée, comme c'est précisément le cas pour la méthyl-codéine.

L'expérience a montré effectivement que la méthyl-codéine se distingue de la codéine par une stabilité remarquable, mise en évidence soit lors de l'action de réactifs qui provoquent la transposition morpholique de la codéine, soit vis-à-vis d'un agent déshydrogénant tel que le noir de palladium.

Pour comparer le dérivé méthylé à la codéine en ce qui concerne la transposition en dérivé apo, il faut avoir recours à un agent transposant qui ne risque pas de déméthyle le dérivé méthylé; nous nous sommes adressés à l'acide oxalique, grâce auquel *Knorr*¹⁾ a pu transposer la codéine en apocodéine. Placée dans les conditions indiquées par cet auteur pour la transposition de la codéine, la méthyl-codéine ne subit pas d'altération (1 gr. de substance et 3 gr. d'acide oxalique anhydre sont maintenus 3 heures dans un bain à 150°).

La tendance du cycle III de la morphine et de la codéine à passer à l'état de noyau aromatique doit se traduire, pour ces deux alcaloïdes, par leur instabilité vis-à-vis d'agents déshydrogénants. *Späth*²⁾ a montré encore récemment que le noir de palladium agit très énergiquement comme tel. Un essai fait avec la codéine a montré que ce corps est profondément altéré en présence de noir de palladium à 165°. Placé dans les conditions dans lesquelles la codéine avait été entièrement détruite, la méthyl-codéine n'a guère été modifiée. Ces quelques constatations tendent donc à confirmer les vues générales énoncées plus haut sur la transposition morpholique.

0,5 gr. de codéine mélangés à 0,173 gr. de noir de palladium sont portés dans le vide (2 mm.) à 165°. Il se produit un dégagement de gaz qui s'arrête après 40 minutes. Le résidu noir ne renferme plus de codéine; nous n'avons pas réussi à en tirer une substance définie quelconque: la codéine a subi une destruction à peu près complète.

0,5 gr. de méthyl-codéine sont traités de la même manière. On n'observe pas de dégagement gazeux. Une partie de la base sublime telle quelle. On n'a retiré du résidu que de la méthyl-codéine non transformée.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ B. 40, 357 (1907).

²⁾ M. 51, 191 (1930).

Pflanzenfarbstoffe XLI.
Taraxanthin aus *Tussilago farfara* (Huflattich)

von P. Karrer und R. Morf.

(14. V. 32.)

In den Blüten des Löwenzahns haben *R. Kuhn* und *E. Lederer*¹⁾ ein neues Carotinoid, das Taraxanthin $C_{40}H_{56}O_4$, aufgefunden, welches das in überwiegender Menge vorhandene Xanthophyll²⁾ begleitet.

Die Blüten des Huflattichs (*Tussilago farfara*) enthalten, wie wir gefunden haben, das nämliche Carotinoidpigment in veresterter Form, und zwar wird die gelbe Farbe der Blüten hauptsächlich durch diesen Farbstoff bedingt; vielleicht sind ihm noch Spuren von Violaxanthin beigemischt, die indessen bei der Reinigung verloren gehen.

Die Eigenschaften des aus *Tussilago farfara* isolierten Taraxanthins stimmen mit den Angaben der Literatur überein. Smp. 184° (korr.)³⁾; Absorptionsbanden in CS_2 : 501, 469, 440 $m\mu$; in Alkohol 472, 443, 417 $m\mu$.

Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz 25-proz. Salzsäure schwach schmutzig-grünlich. Beim Schütteln der ätherischen Taraxanthinlösung mit 25-proz. wässriger Chlorwasserstoffsäure färbt sich letztere für einen Augenblick bläulich; diese Blaufärbung verschwindet aber momentan wieder, während sie bei Violaxanthin lange Zeit haltbar ist. In den Blüten von *Tussilago farfara* hat bereits *C. A. Schunck*⁴⁾ spektroskopisch ein Xanthophyll nachgewiesen, welches er B-Xanthophyll nannte. Diese Bezeichnung ist wohl ein Sammelbegriff für Pigmente, die sich nach unserer heutigen Nomenklatur vom Violaxanthin oder Taraxanthin ableiten⁵⁾.

¹⁾ Z. physiol. Ch. **200**, 108 (1931).

²⁾ *P. Karrer* und *H. Salomon*, Helv. **13**, 1063 (1930).

³⁾ Wir lassen die Frage offen, ob sich der Schmelzpunkt des Taraxanthins, wenn einmal grössere Mengen des Pigmentes zur Verfügung stehen, durch weitere Kristallisationsprozesse nicht erhöhen lassen wird.

⁴⁾ Proc. Royal Soc. London **72**, 167 (1904).

⁵⁾ Als Ergebnis einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung betrachten *R. Kuhn* und *H. Brockmann* (Z. physiol. Ch. **206**, 56 (1932)) die Feststellung, dass Xanthophyll im grünen Blatt nicht oder höchstens spurenweise in veresterter Form (als Farbwachs) vorkommt. Dieselbe Frage wurde von *P. Karrer* und Mitarbeitern bereits vor einem Jahre (Helv. **14**, 620/21 (1931)) diskutiert und auf Grund experimenteller Versuche im selben Sinne beantwortet. Man kann als weitere Stütze dafür ältere Befunde von *R. Willstätter* und *A. Stoll* (Untersuchungen über Chlorophyll, S. 237/238) anführen, welche Xanthophyll einmal ohne alkalische Verseifung dem Blatt entzogen haben; die Frage, ob es verestert oder frei darin auftritt, stand damals noch nicht zur Diskussion,

Experimentelles.

Die Blütenblätter des Huflattichs wurden im Trockenschrank bei 50° rasch getrocknet und hierauf pulverisiert. 280 g dieses trockenen Blütenmehls übergossen wir mit leichtsiedendem Petroläther und liessen die Masse 48 Stunden unter Luftabschluss stehen. Hierauf wird die Petrolätherlösung abgesaugt und mit einer Lösung von 2 g Natrium in 100 cm³ Methylalkohol versetzt, wodurch die in Lösung gegangenen Taraxanthin-ester verseift werden. Zwecks Extraktion des Taraxanthins schüttelte man hierauf die Flüssigkeit mehrmals mit 90-proz. Methylalkohol, im ganzen mit ca. 160—180 cm³ aus, überschichtete den Methylalkohol mit Leichtpetroläther und setzte hierauf tropfenweise Wasser hinzu, bis sich der Farbstoff zwischen Petroläther- und Methylalkoholschicht ausschied. Bei einzelnen Versuchen geschah dies in öliger Form, einmal fiel das Taraxanthin direkt krystallinisch aus. Es ist nicht zweckmässig, die Flüssigkeit nachher längere Zeit stehen zu lassen, da sonst grosse Mengen von Sterinen ausfallen, die nachher die Reinigung des Farbstoffs erschweren. Wir liessen nach 1½- bis 2-stündigem Stehen der Flüssigkeit die untere Methylalkohol-Wasser-Schicht ab und nahmen die taraxanthinreiche Zwischenschicht erneut in Methylalkohol auf, überschichteten diese Lösung wieder mit Petroläther und wiederholten die Abscheidung des Farbstoffs durch erneuten tropfenweisen Wasserzusatz. Jetzt krystallisierte nach einigen Stunden Taraxanthin in ockergelben glitzernden Kryställchen. Sie wurden abgenutscht und zweimal aus Methylalkohol oder einer Mischung von Äther und Methylalkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung hatte die oben erwähnten Eigenschaften. Zur Analyse standen noch 2,388 mg zur Verfügung. In Anbetracht dieser geringen Substanzmenge stimmen die erhaltenen Analysenresultate befriedigend mit der von *Kuhn* und *Lederer* vorgeschlagenen Formel C₄₀H₅₆O₄ überein. (Ber. C 80,0%, H 9,6%. Gef. C 80,5%, H 9,9%.)

Ausbeute an mehrfach umkrystallisiertem Taraxanthin: ca. 6 mg aus 280 g trockenem Blütenmehl.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

da die Alkoholnatur des Pigments noch unbekannt war. Vgl. auch *R. Kuhn* und Mitarbeiter, Z. physiol. Ch. **197**, 141 (1931).

Ferner ist noch auf eine Bemerkung *R. Kuhn's* und *E. Lederer's* (B. **65**, 638 (1932)) hinzuweisen, wonach die Angaben der Literatur über die Hydrierungszahl des Lycopins Widersprüche enthalten. Lycopin nimmt bei der katalytischen Hydrierung, wie der eine von uns vor 4 Jahren gezeigt hat (Helv. **11**, 751, 1205 (1928)), 13 Mol H₂ auf, was kürzlich *J. H. C. Smith* (J. Biol. Chem. **96**, 35 (1932)) bestätigte. Dass ein Reduktionsprodukt des Lycopins, welches nach seiner Darstellungsweise sehr wahrscheinlich Dihydro-lycopin enthält, aber wegen seiner Unbeständigkeit nicht rein hergestellt werden konnte (Helv. **14**, 845 (1931)), nur 10 Mol H₂ aufnahm, hängt mit dessen Zersetzlichkeit und Inhomogenität zusammen, auf die seinerzeit verwiesen worden ist. (Vgl. Helv. **15**, 493 (1932)).

Halogenderivate des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitrobenzols und ihre Umwandlung in Isatogene

(IX. Mitteilung über Isatogene¹⁾)

von Paul Ruggli und Arthur Zimmermann.

(18. V. 32.)

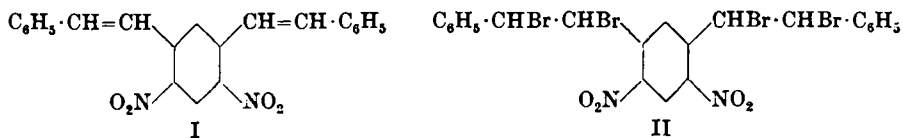
Vor kurzem wurde das Kondensationsprodukt des 4,6-Dinitro-1,3-xylols mit zwei Molekeln Benzaldehyd, das 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol der Formel I näher beschrieben und gezeigt, dass einige seiner Halogen-Additionsprodukte in Isatogene überführbar sind¹⁾. Bei den Halogen-Additionsprodukten sind stereoisomere Formen möglich; bei den durch Abspaltung von Halogenwasserstoff entstehenden einseitigen oder beidseitigen Monohalogen-stilbenen kommen neben cis- und trans-Formen auch strukturisomere Formen in Betracht. Es war zu erwarten, dass diese Substanzen sich durch verschiedene Reaktionsfähigkeit unterscheiden würden, speziell was ihre Überführbarkeit in Isatogenderivate anbelangt. Wir haben daher unter Verarbeitung grösserer Mengen Ausgangsmaterial die verschiedenen Halogenderivate dargestellt und getrennt und berichten im folgenden darüber.

Eine Schwierigkeit zeigte sich darin, dass in mehreren Fällen scheinbar einheitliche Präparate von konstantem oder nur sehr langsam steigendem Schmelzpunkt erhalten wurden, die sich beinahe wie Mischkrystalle verhielten und kaum trennen liessen. In solchen Fällen zeigte erst die Analyse, dass sie nicht einheitlich waren; bisweilen führte dann ein Wechsel des Lösungsmittels beim erneuten Umkrystallisieren zum Ziel.

Bromderivate.

1. Die Tetrabromide und ihre direkte Isatogen-Reaktion.

Bei der Bromierung des Di-styryl-dinitro-benzols (I) mit vier Atomen Brom in Chloroform entsteht das bereits bekannte²⁾ Tetrabromid II vom Smp. 206° in einer Ausbeute von 37% der Theorie.

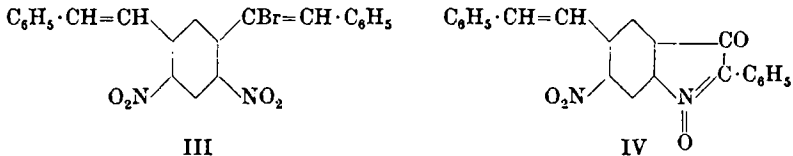


¹⁾ VIII. Mitteilung Helv. 14, 1256 (1931).

²⁾ W. Borsche, A. 386, 361 (1911); P. Ruggli und R. Thouway, Helv. 14, 1260 (1931).

Aus der Mutterlauge kann man mit 53% Ausbeute ein leichter lösliches, offenbar stereoisomeres Tetrabromid vom Smp. 164° isolieren. Die gesamte Ausbeute beträgt also 90% der Theorie.

Beide Tetrabromide lassen sich durch direkte Belichtung in Pyridin in 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (Formel IV) vom Smp. 233° überführen. Die Reaktion verläuft so, dass zunächst auf der einen Seite elementares Brom und auf der andern Seite eine Molekel Bromwasserstoff abgespalten wird, worauf das entstehende Mono-bromderivat III durch den Einfluss des Lichtes unter nochmaliger Bromwasserstoffabspaltung in das Isatogen IV übergeht.



Es findet also dieselbe Reaktion statt, die man rascher und zweckmässiger in zwei Stufen ausführt, indem man das Tetrabromid mit Pyridin verkocht und das hierbei erhaltene Mono-bromderivat (III) für sich in kaltem Pyridin belichtet. Auf gewisse Komplikationen, welche das niedriger schmelzende Tetrabromid hierbei zeigt, wird im folgenden eingegangen werden.

Bezüglich des Mono-bromderivates (III) sei noch erwähnt, dass die Stellung des Broms noch unentschieden ist; ein Gleiches gilt für die weiter unten beschriebenen beiden isomeren Mono-chlorderivate. Ein Stellungsbeweis wäre denkbar, wenn man z. B. das Mono-bromderivat durch Bromaddition in ein gebromtes Keto-dibromid —CBr₂·CHBr— überführte. Dieses gäbe durch Verseifung —CO·CHBr— und durch Reduktion ein Desoxybenzoin —CO·CH₂—, während bei anderer Stellung des Broms die isomere Gruppierung —CH₂—CO— entstände. Letztere müsste mit der bei der Reduktion entstehenden o-Aminogruppe einen Ring bilden können, erstere nicht. Diesbezügliche Versuche mit dem 196°-Mono-bromderivat gaben aber schon bei der Bromaddition entweder Harze oder keine Reaktion.

2. Verkochung der Tetrabromide mit Pyridin.

Beim Verkochen des — wahrscheinlich rohen — Tetrabromids wurde früher¹⁾ ein Mono-bromderivat vom Smp. 173° beobachtet. Neuere Versuche mit grösseren Mengen der sorgfältig getrennten Tetrabromide ergaben folgendes:

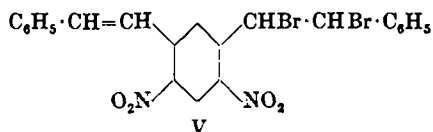
Das reine 206°-Tetrabromid ergibt beim Kochen mit Pyridin ein einheitliches gelbes Mono-bromderivat vom Smp. 196° (1-Styryl-3-bromstyryl-4,6-dinitro-benzol der Formel III, Stellung des Broms unbekannt). Dieses gibt beim Belichten 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV) und ist wegen seiner bequemen Darstellung das günstigste Ausgangsmaterial zu dessen präparativer Herstellung.

¹⁾ Helv. 14, 1261 (1931).

Das reine 164^o-Tetrabromid ergibt beim Kochen mit Pyridin eine einheitlich aussehende Substanz vom Smp. 174^o, die aber weniger als ein Atom Brom enthält. (Gef. 13,5% Brom statt 17,7%; trotzdem kann sie ebenfalls zur präparativen Darstellung von 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen IV verwendet werden.) Das Produkt muss also neben Mono-bromderivat noch eine halogenfreie Substanz enthalten, entweder Di-styryl-dinitro-benzol (I) infolge Abspaltung von elementarem Brom oder ein (einseitiges oder beidseitiges) Tolanderivat infolge Abspaltung von Bromwasserstoff. Durch weiteres siebenmaliges verlustreiches Umkrystallisieren konnte in der Tat der Schmelzpunkt heraufgedrückt und eine kleine Menge des oben beschriebenen 196^o-Mono-bromderivates (III) abgetrennt werden. Die Mutterlaugen ergaben hierbei nur rotbraune Harze, die erst im Verlaufe des Umkrystallisierens entstanden sind. Die halogenfreie Beimischung kann demnach kein Di-styryl-dinitro-benzol gewesen sein, da diese stabile Substanz unter allen Umständen hätte krystallisieren müssen. Wahrscheinlich lag ein Tolanderivat vor, das in dieser Gruppe erfahrungsgemäss¹⁾ leicht verharzt.

3. Dibromide.

Lässt man auf Di-styryl-dinitro-benzol (I) zwei Atome Brom in Chloroform einwirken, so wird entsprechend der Formel V nur eine der beiden Doppelbindungen abgesättigt, und zwar erhält man zwei Dibromide, die offenbar stereoisomer sind. Das eine Dibromid besteht aus gelben Nadelchen vom Smp. 212^o, das andere aus helleren, mehr grünstichig gelben Nadelchen vom Smp. 184^o, die sich durch ihre leichtere Löslichkeit von jenem abtrennen lassen.



Beim Belichten in Pyridinlösung unterscheiden sie sich in charakteristischer Weise. Die Substanz vom Smp. 212^o bleibt im wesentlichen unverändert und gibt höchstens Spuren von Isatogen. Die Substanz vom Smp. 184^o hingegen gibt das 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen IV.

Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich beim Verkochen der beiden Dibromide mit Pyridin. Das bei 212^o schmelzende Dibromid spaltet sein Brom elementar ab und geht wieder in sein Ausgangsmaterial, das Di-styryl-dinitro-benzol (I) über. Das bei 184^o schmelzende Dibromid gibt einen bromhaltigen Körper vom Smp. 174^o, der mit dem oben beschriebenen Verkochungsprodukt

¹⁾ Vgl. z. B. Helv. 14, 1262, 1263 (1931).

des 164°-Tetrabromids mit Pyridin vom Smp. 174° keine Depression gibt und ebenfalls bedeutend weniger Brom enthält als einem Mono-bromderivat zukommen müsste (Gef. 9,8%; Ber. 17,7%). Auch hier scheint ein Gemisch von Mono-bromderivat mit einem halogenfreien Körper, vielleicht einem Tolanderivat, vorzuliegen, das sich nicht auf einfache Weise trennen lässt. Dass trans-Stilbene mit Tolanen Mischkristalle bilden, ist ja seit langem bekannt (*G. Bruni*).

Aus dem Verhalten kann man entnehmen, dass das 184°-Dibromid dieselbe sterische Konfiguration besitzt, wie sie beim 164°-Tetrabromid — wenigstens auf der einen Seite — vorhanden ist.

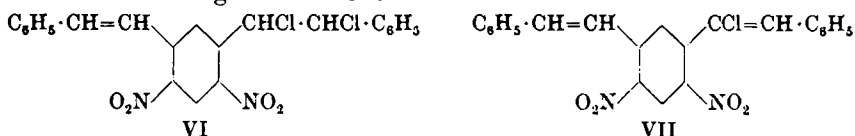
Chlorderivate.

1. Tetrachlorid.

Die Darstellung des Di-styryl-dinitro-benzol-tetrachlorids vom Smp. 158° und seine direkte Überführung in ein 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen ist früher beschrieben worden¹⁾. Beim Verkochen mit Pyridin liefert das Tetrachlorid — abweichend vom Tetrabromid — 1,3-Di-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol²⁾; letzteres wird durch Belichtung in Pyridin mit guter Ausbeute in ein 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen übergeführt.

2. Dichlorid.

Die Darstellung³⁾ des einseitigen Dichlorids (VI) vom Smp. 181° wurde verbessert und seine Verkochung mit Pyridin sowie seine direkte Belichtung untersucht.



Die Verkochung mit Pyridin gibt, wie früher gefunden, 1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (VII) vom Smp. 191°⁴⁾, das beim Belichten in 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV) übergeht.

Die direkte Belichtung des 181°-Dichlorids (VI) gibt das gewöhnliche 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV), aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist mässig, was vielleicht mit der Schwerlöslichkeit in kaltem Pyridin zusammenhängt. Der Versuch hatte immerhin einiges Interesse, da bei einem grösseren, an der Sonne belichteten Ansatz von 30 g (allerdings rohem) Dichlorid nach Abfiltrieren des Isatogens aus der Mutterlauge eine halogenfreie gelbe Substanz isoliert werden konnte, die nach erneuter Belichtung ebenfalls Isatogen gab und daher ein Tolan gewesen sein muss.

¹⁾ Helv. 14, 1261, 1263 (1931).

²⁾ Helv. 14, 1261 (1931).

³⁾ Helv. 14, 1262 (1931).

⁴⁾ Der von *Thouway* gefundene Smp. 181° (Helv. 14, 1263 (1931)) liess sich durch Wechsel des Lösungsmittels auch an seinem Präparat auf 191° erhöhen.

Eine Wiederholung mit reinem Dichlorid wurde zunächst an der Quecksilberlampe ausgeführt, die sich hier als wenig günstig erwies, da nach 170-stündiger Belichtung in Quarzgefäßen nur Spuren von Isatogen und vorwiegend ein Monochlorderivat neben unverändertem Dichlorid als nur mühsam zu trennendes Gemisch aufgefunden wurden.

Nach erfolgter Trennung stellte sich bemerkenswerterweise heraus, dass dieses Mono-chlorderivat (kupferglänzende braune Blättchen) trotz gleichem Schmelzpunkt nicht identisch war mit dem durch direkte Pyridin-Verkochung des Dichlorids erhaltenen zitronengelben 191^o-Monochlorderivat (1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitrobenzol, Formel VII). Die Mischprobe schmolz unscharf zwischen 180 und 190^o. Wahrscheinlich liegt eine Stellungsisomerie des Chloratoms vor, doch ist auch cis-trans-Isomerie nicht ausgeschlossen.

Ein dritter Belichtungsversuch mit reinem Dichlorid in Pyridin an der Sonne verlief in normaler Weise unter Abscheidung von Isatogen; auch hier konnte bei rechtzeitiger Unterbrechung dasselbe kupferglänzende Monochlorderivat wie im vorhin erwähnten Versuch gefunden werden. Es geht, wie ein besonderer Versuch zeigte, beim Belichten in Pyridinlösung in das Isatogen IV über, und zwar mit ausgezeichneter Ausbeute.

Vergleich der Isatogen-Reaktion bei verschiedenen Ausgangsmaterialien.

Die vergleichenden Belichtungsreaktionen, von deren Resultaten ein kurzer Auszug in den Tabellen I und II wiedergegeben ist, sollen praktische Aufschlüsse darüber geben, welche Halogenderivate sich zur Isatogendarstellung am besten eignen. Zu diesem Zweck wurden in Reagenzgläsern je 2 g Substanz mit 20 cm³ kaltem Pyridin kurz verrührt und im Freien dem Licht ausgesetzt. Beobachtet wurde 1. die ungefähre Geschwindigkeit der Isatogenbildung und die Ausbeute, 2. die Natur des Isatogens, d. h. besonders die Frage, ob es halogenhaltig ist.

Die Bromderivate wurden vom 17. X. bis 29. XII. 1931 exponiert, wobei nach einer Woche Herbstsonne eine lange Regenperiode folgte. Immerhin geben wir jetzt auch dem schlechten Sonnenlicht — natürlich bei entsprechend langer Dauer — den Vorzug vor der Quecksilberlampe, die trotz ihrer Intensität bisweilen geringere Ausbeuten gibt; sie scheint „individueller“ zu wirken.

Ergebnis: Die Bromderivate ergaben in allen Fällen das halogenfreie 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV); nur in einem Fall, beim 212^o-Dibromid, blieb die Reaktion fast ganz aus. Die Tabelle zeigt weiter, dass das Mono-bromderivat vom Smp. 194^o die beste Ausbeute gibt. Dieses braucht man übrigens trotz seiner einfachen Herstellung nicht in reiner Form zu verwenden; man kann vielmehr die Reaktion noch etwas vereinfachen, indem man das Ge-

misch der Tetrabromide nicht trennt, sondern die Fällung durch Alkoholzusatz vervollständigt, nach Kochen mit Pyridin das Gemisch einmal umkrystallisiert und in Pyridin belichtet.

Tabelle I.

Belichtete Subst. (2 g)	Beginn: 17. X.	19. X.	24. X.	Isatogenausbeute am 29. XII.
1. Tetrabromid 206 ^o	ungelöst, Py farblos	grösstenteils gelöst, Py tiefbraun, Spur Isatogen	reichlich Isatogen	0,25 g
2. Tetrabromid 164 ^o	fast ganz gelöst, Py hellgelb	völlig gelöst, Py tiefbraun	reichlich Isatogen	0,20 g
3. Dibromid 212 ^o	teilw. gelöst, Py gelb	teilw. gelöst, Py tiefbraun	noch teilw. ungelöst, kein Isatogen	Spur (Hauptprodukt: 212 ^o -Dibromid)
4. Dibromid 184 ^o	teilw. gelöst, Py gelb	teilw. gelöst, Py tiefbraun	noch teilw. ungelöst, Spur Isatogen	0,30 g
5. Monobromderivat 194 ^o aus Tetrabromid 206 ^o	teilw. gelöst, Py hellbraun	teilw. gelöst, etwas Isatogen	noch etwas ungelöst, reichlich Isatogen	0,50 g
6. Nicht einheitliches Br-Derivat 174 ^o aus Tetrabromid 164 ^o	teilw. gelöst, Py braun	teilw. gelöst, etwas Isatogen	noch etwas ungelöst, reichlich Isatogen	0,40 g
7. Nicht einheitliches Br-Derivat 173 ^o aus Dibromid 184 ^o	teilw. gelöst, Py hellbraun	teilw. gelöst, wenig Isatogen	noch etwas ungelöst, reichlich Isatogen	0,30 g

Die Chlorderivate wurden in gleicher Weise, aber zu einem späteren Zeitpunkt angesetzt, und zwei Monate im Winter bei durchwegs schlechtem Wetter exponiert. Sie sind daher nicht mit den Bromderivaten, sondern nur unter sich streng vergleichbar; immerhin scheinen sie etwas schneller zu reagieren als die Bromide.

Was zunächst das qualitative Ergebnis betrifft, so geben nur die einseitig halogenierten Substanzen, nämlich das 181^o-Dichlorid und das von ihm abgeleitete Mono-chlorderivat halogenfreies 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (IV). Die intakte Styrylgruppe bleibt auch im Isatogen erhalten. Die beidseitig chlorierten Derivate, nämlich das Tetrachlorid und das von ihm abgeleitete Di-

chlorstyryl-dinitro-benzol¹⁾ geben Phenyl-chlorstyryl-nitro-isatogen²⁾. Letzteres gibt hierbei eine weit bessere Ausbeute.

Tabelle II.

Belichtete Subst. (2 g)	Beginn 26. XI.	28. XI.	Ausbeute am 27. I.	Formel
1. Tetrachlorid	hellgelbe Lösung	tiefbraun, etwas Isatogen	0,55 g	Phenyl-chlorstyryl-nitro-isatogen
2. Di-chlorstyryl-dinitro-benzol	dunkelbraune Lösung	tiefbraun, Isatogen vorhanden	1,10 g	Phenyl-chlorstyryl-nitro-isatogen
3. Dichlorid 181°	teilweise hellgelb gelöst	teilweise orangerot gelöst	0,20 g (neben 0,9g Dichlorid)	Formel IV, halogenfrei
4. Monochlorderivat 191°	grösstenteils orangerot gelöst	Isatogen neben Ausgangsmaterial	1,25 g	Formel IV, halogenfrei

Das quantitative Ergebnis zeigt zunächst allgemein, dass das chlorhaltige Isatogen leichter zugänglich ist. Bezüglich des chlorfreien 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogens lässt sich sagen, dass das Mono-chlorderivat vom Smp. 191° mit einer Isatogenausbeute von 1,25 g oder etwa 70% der Theorie die glatteste Reaktion ergibt; trotzdem ist für dieses Isatogen der oben beschriebene Weg über das leichter erhältliche Bromderivat mehr zu empfehlen, da er bequemer ist.

Experimenteller Teil.

Tetrabromide des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzols (Formel II).

Um analysenreine Substanzen zu erhalten, muss man zur Bromierung die berechnete Menge Brom ohne Überschuss verwenden. 40 g 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzol (I) werden gepulvert und in 80 cm³ Chloroform suspendiert. Dazu gibt man auf einmal eine Mischung von 34,4 g Brom (4 Atome) und 20 cm³ Chloroform hinzu. Durch die Reaktionswärme kommt das Chloroform ins Sieden, und die gesamte Substanz löst sich auf. Man lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, worauf die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt wird.

206°-Tetrabromid. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und abgesaugt; sie wiegen 32 g und zeigen roh den Smp. 195 bis 200°. Sie werden aus etwa 80 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei man nicht über 180° erwärmt. Nach dem Waschen mit Alkohol zeigen die farblosen Krystalle den Smp. 206°. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Eisessig.

¹⁾ Helv. 14, 1262 (1931). Die damaligen Versuche mit dieser Substanz hatten kein Isatogen ergeben, während wir es bei den neueren Präparaten ohne Schwierigkeit erhielten; der Grund hierfür ist noch aufzuklären.

²⁾ Helv. 14, 1263 (1931).

164°-Tetrabromid. Das ursprüngliche Chloroform-Filtrat wird mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt, wobei der Waschkohol der vorigen Fraktion mit benutzt wird. Die Substanz fällt manchmal pulvrig aus; meist scheidet sie sich aber als Öl ab, das beim Stehen und Reiben in ein gelblich weisses Pulver übergeht. Es wird abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute beträgt 35 g. Der Rohschmelzpunkt liegt bei 146—155°; nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bleibt er konstant bei 164°.

4,440 mg Subst. gaben 4,860 mg AgBr
 $C_{22}H_{16}O_4N_2Br_4$ Ber. Br 46,24 Gef. Br 46,58%

Verkochung der Tetrabromide mit Pyridin.

Verkochung des 206°-Tetrabromids; 1-Styryl-3-bromstyryl-4,6-dinitro-benzol (Formel III). 20 g Tetrabromid werden mit 80 cm³ Pyridin 40 Minuten am Steigrohr zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit dem fünffachen Volum Wasser ausgespritzt. Es scheidet sich eine zähe dunkelbraune Masse ab, die beim Stehen pulvrig wird. Sie wird abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet; Ausbeute 12—14 g. Man krystallisiert das Mono-bromderivat aus Benzol, dann aus Eisessig um, worauf der Schmelzpunkt bei 194° liegt. Durch Lösen in wenig heissem Pyridin, Behandeln mit Tierkohle und vorsichtiges Ausspritzen mit dem gleichen Volum Wasser steigt der Schmelzpunkt der gelben Krystallnadeln auf 196° und bleibt dann konstant.

5,295 mg Subst. gaben 2,270 mg AgBr
 $C_{22}H_{15}O_4N_2Br$ Ber. Br 17,71 Gef. Br 18,24%

Bei kürzerem Verkochen erhält man Substanzen von annähernd richtigem oder tieferem Schmelzpunkt (194°, 173°), die einen höheren Bromgehalt aufweisen.

Verkochung des 164°-Tetrabromids: 20 g umkrystallisiertes Tetrabromid vom Smp. 164° wurden mit 80 cm³ Pyridin übergossen und gingen schon in der Kälte grösstenteils mit brauner Farbe in Lösung. Nach 20 Minuten langem Kochen am Steigrohr und Erkalten wurde mit der achtfachen Menge Wasser vorsichtig ausgespritzt. Die zunächst gelbroten, noch harzigen Krystalle wurden beim Verreiben mit Alkohol pulvrig und wogen 11 bis 13 g. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt konstant bei 174°. Der Bromgehalt wurde zu 13,52% gefunden, während ein Mono-bromderivat 17,71% erfordert.

Eine Probe dieses Produktes wurde weitere 20 Minuten mit frischem Pyridin gekocht und aus Eisessig und dann Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg wieder auf 173°, doch war der Bromgehalt nun weiter bis auf 8,68% gesunken. Das Brom scheint hier also in einer weitergehend durch Pyridin abspaltbaren Form vorzuliegen. Eine grössere Menge wurde der fraktionierten

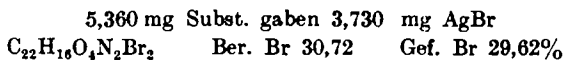
Krystallisation unterworfen, wobei erneute Harzbildung (von Tolan herrührend?) beobachtet wurde. Nach siebenmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konnte eine kleine Fraktion mit dem Monobromderivat vom Smp. 196° identifiziert werden. Also scheint die Gesamtmenge aus diesem Monobromderivat und einer halogenfreien Substanz zu bestehen; letztere ist nicht identisch mit Di-styryl-dinitro-benzol, das hierbei nicht gefunden werden konnte, sie liegt vielmehr in Form eines noch unbekanntes, leicht verharzenden Körpers vor.

In einem besonderen Versuch wurde noch festgestellt, wie weit man bei wiederholter Verkokung des 164°-Tetrabromids mit Pyridin die Bromabspaltung treiben kann. Ein grosser Ansatz (175 g) gab nach der 4. Verkokung (und Umkrystallisieren aus Eisessig) 41 g vom scharfen Smp. 168° mit 9,76% Brom. Die 5. Verkokung ergab 35 g vom Smp. 168° mit 8,41% Brom. Die 6. Verkokung ergab 32 g vom Smp. 168° mit 7,80% Brom. Der Bromgehalt sinkt also bei diesen letzten Verkokungen nur noch langsam, der Schmelzpunkt bleibt konstant und die Ausbeute ist gut, im Gegensatz zu den ersten Verkokungen.

Darstellung der Dibromide des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzols
(Formel V).

30 g Di-styryl-dinitro-benzol werden in 60 cm³ Chloroform suspendiert und eine Mischung von 13 g Brom und 10 cm³ Chloroform auf einmal zugegeben. Das Brom wird unter Selbsterwärmung rasch aufgenommen, und das Ausgangsmaterial geht fast vollständig in Lösung. Beim Reiben entstehen gelbe Krystalle; über Nacht erstarrt die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt, durch Verreiben mit Alkohol gut gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Man erhält 33 g Krystalle vom Rohschmelzpunkt 183—190°.

212°-Dibromid. Zur Trennung der beiden Isomeren werden die 33 g Substanz in 320 cm³ heissem Xylol gelöst und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 16,5 g; der Schmelzpunkt, welcher jetzt bei 205—210° liegt, steigt durch weiteres Umkrystallisieren aus Xylol auf 212°.



Der Bromgehalt liegt also etwas zu tief; bei einem neuen, sorgfältig gereinigten Präparat lag er noch etwas tiefer.

184°-Dibromid. Die ursprüngliche Xylol-Mutterlauge wird mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt. Beim Stehen krystallisieren zitronengelbe Nadelchen, die nach Absaugen, Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad 11 g wiegen. Der Schmelzpunkt liegt zunächst bei 175—178° und steigt durch viermaliges Umkrystallisieren aus Eisessig auf 184°. Die grünstichig gelben Nadelchen sind von den tiefer gelben des 212° Dibromids leicht zu

unterscheiden. Die Mischprobe beider zeigt eine starke Schmelzpunktsdepression.

Das 184^o-Dibromid ist durchwegs leichter löslich als sein Isomeres. Die Löslichkeit in heissem Eisessig beträgt 1 g : 20 cm³; in Xylol ist es sehr leicht löslich.

5,320 mg Subst. gaben 3,680 mg AgBr
 6,525 g Subst. (anderes Präparat) gaben 4,840 mg AgBr
 $C_{22}H_{18}O_4N_2Br_2$ Ber. Br 30,72 Gef. Br 29,44; 31,56%

Verkochung der Dibromide mit Pyridin.

212^o-Dibromid. 10 g dieses Dibromids wurden mit 40 cm³ Pyridin im Paraffinbad 20 Minuten am Steigrohr gekocht, wobei alles mit dunkler Farbe in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde die Substanz vorsichtig mit der achtfachen Menge Wasser ausgespritzt, wobei man 6,2 g eines braunen Pulvers erhielt. Der Rohschmelzpunkt 155—163^o stieg beim Umkrystallisieren aus Eisessig auf 178—183^o, 184^o, 184^o. Die Substanz war halogenfrei und erwies sich durch die Mischprobe als Di-styryl-dinitro-benzol. Das Brom war also in elementarer Form abgespalten worden.

184^o-Dibromid. 10 g Dibromid wurden mit 40 cm³ Pyridin 20 Minuten am Steigrohr gekocht, wobei alles mit dunkler Farbe in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde mit der zehnfachen Menge Wasser ausgespritzt. Das braune Pulver wurde mit Wasser gewaschen, auf dem Wasserbad getrocknet und zeigte roh den Smp. 162—166^o; Ausbeute 6,9 g. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 170^o, 171^o, 173^o.

5,235 mg Subst. gaben 1,205 mg AgBr
 $C_{32}H_{15}O_4N_2Br$ Ber. Br 17,71 Gef. Br 9,80%

Demnach ist das Brom hier weitergehend abgespalten worden, ähnlich wie es bei der Verkochung des 164^o-Tetrabromids der Fall war.

Darstellung des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogens (Formel IV)¹).

Je 7 g Mono-bromderivat vom Smp. 196^o werden nach einmaligem Umkrystallisieren mit wenig Pyridin in der Reibschale gut verrieben und mit Pyridin²) in einen *Erlenmeyer* gespült, so dass die Pyridinmenge insgesamt 50 cm³ beträgt. Hierbei lösen sich etwa drei Viertel der Substanz. Die Belichtung im Freien kann im *Erlenmeyer* oder noch besser in Serien von Reagensgläsern vorgenommen werden.

Bei guter Sonne wird die anfangs gelbe Lösung schon nach 3 Stunden braun und scheidet nach einem Tag bereits Spuren Isatogen ab. Nach sieben Tagen (bei gutem Sonnenlicht) bis zwei Monaten (bei schlechtem Licht) beträgt die Isatogen-Ausbeute etwa 25% des Ausgangsmaterials oder 30% der Theorie.

Neben Nitrobenzol, worin die Substanz in der Wärme leicht löslich ist, und Eisessig, worin sie schwer löslich ist, eignet sich vor allem Xylol zum Umkrystallisieren; das Isatogen löst sich darin in der Hitze recht gut und kommt beim Erkalten schön krystallisiert und fast vollständig wieder heraus. In heissem Toluol, Benzol und Chloroform löst es sich schwerer, in Trichlorbenzol schon in der Kälte (etwa 1 g in 6 cm³). Auch in Acetylentetrachlorid löst es sich schon kalt einigermassen, heiss besser und krystallisiert gut.

¹) Vgl. auch *Helv.* 14, 1264 (1931).

²) Wir danken der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* verbindlichst für die freundliche Überlassung einer grösseren Menge Pyridins. Das technische Produkt ist für alle Reaktionen gut verwendbar, sofern es nur hell ist.

*Dichlorid des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitro-benzols*¹⁾ (Formel VI).

Während die Darstellung des Tetrachlorids durch längere Chlorierung leicht gelingt²⁾, muss man zur sicheren Gewinnung des Dichlorids die Reaktion eher zu früh unterbrechen, auch auf die Gefahr hin, dass noch etwas Ausgangsmaterial vorhanden ist. Man erhält neben dem reinen 181°-Dichlorid dann noch eine bei 156° schmelzende Substanz, die aber nicht einheitlich ist.

In einem grossen weiten Reagensglas werden 20 g gepulvertes Di-styryl-dinitro-benzol mit 40 cm³ Eisessig aufgeköcht und unter weiterem Erwärmen mit kleiner Flamme Chlor eingeleitet, wobei direktes Sonnenlicht günstig ist. Man unterbricht die Chlorierung, sobald alles in Lösung gegangen ist, was je nach der Stärke des Chlorstroms in 30 bis 60 Minuten der Fall ist. Die beim Erkalten erhaltenen gelben Krystalle werden abgesaugt und durch Verreiben mit Alkohol-Aceton (1:1) gewaschen. Die Ausbeute beträgt 15,5 g; das Filtrat enthält Harze.

Zur praktischen Gewinnung des reinen 181°-Dichlorids wird die Substanz mit der fünffachen Menge kalten Pyridins geschüttelt, wobei das Dichlorid in einer Ausbeute von 20% ungelöst zurückbleibt und schon nahezu den richtigen Schmelzpunkt hat, der durch Umkrystallisieren aus Eisessig leicht erreicht wird (181—182°). (Die Pyridinlösung wird am besten zur Belichtung und Darstellung von Phenyl-styryl-nitro-isatogen benutzt.)

Zur Prüfung, ob weitere Isomere vorhanden seien, wurden 15,5 g des oben genannten rohen Chlorierungsprodukts in 110 cm³ heissem Eisessig gelöst und nur auf 85° erkalten gelassen. Die hierbei ausfallenden gelben Krystalle ergaben nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig das 181°-Dichlorid.

5,680 mg Subst. gaben 3,675 mg AgCl
 $C_{22}H_{16}O_4N_2Cl_2$ Ber. Cl 16,00 Gef. Cl 16,01%

Das Eisessig-Filtrat ergab nach völligem Erkalten eine Hauptfraktion von Krystallen, die nach Waschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Eisessig scheinbar einheitliche Krystalle vom konstanten Smp. 156—158° gaben. Dieselbe Substanz wurde auch bei grösseren Ansätzen mit gleichem Schmelzpunkt erhalten und daher analysiert. Die Gesamtanalyse deutete auf die Formel $C_{22}H_{16}O_4N_2Cl_{1,16}$ oder eine Mischung von etwa 6 Mol Dichlorid mit 5 Mol Ausgangsmaterial.

Dass in dem 156°-Produkt in der Tat nur ein ungenügend chloriertes Produkt vorlag, ergab die nachträgliche Chlorierung: 5 g wurden in 10 cm³ kochendem Eisessig (teilweise) gelöst und 3 bis 4 Minuten ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Es krystallisierten beim Erkalten weitere 2,5 g Dichlorid, während die Mutterlauge beim Stehen noch etwas Tetrachlorid ausscheidet. Der Sinn dieser auch präparativ beim rohen Chlorierungsprodukt zweckmässigen Nachchlorierung liegt darin, dass bei Anwendung von wenig Eisessig sich das fertige schwer lösliche Dichlorid der weiteren Reaktion entzieht, da es als Bodenkörper kaum angegriffen wird.

¹⁾ Vgl. auch *Helv.* 14, 1262 (1931).

²⁾ Das Tetrachlorid wird zweckmässig in Portionen von je 5 g dargestellt; dann ist die völlige Chlorierung bei starkem Chlorstrom in zehn Minuten beendet.

Verkochung des Dichlorids mit Pyridin; 1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol³⁾ (Formel VII).

7,5 g reines Dichlorid vom Smp. 181° wurden mit 30 cm³ Pyridin eine Stunde am Steigrohr gekocht, wobei die Lösung ziemlich hell blieb. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank abgesaugt wurden. Die erhaltenen 3,7 g zeigten den Smp. 189—190°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 125 cm³ Eisessig wurden prachtvolle zitronengelbe Nadeln vom konstanten Smp. 191° erhalten. Das Pyridinfiltrat ergab beim Ausspritzen mit der fünffachen Menge Wasser weitere 2,7 g derselben Substanz.

5,560 mg Subst. gaben 2,050 mg AgCl
 $C_{22}H_{15}O_4N_2Cl$ Ber. Cl 8,72 Gef. Cl 9,12%

Bei weiterem Kochen mit Pyridin nimmt der Chlorgehalt nicht ab.

Das oben beschriebene Nebenprodukt vom Smp. 156—158° (untrennbares Gemisch von Dichlorid und Di-styryl-dinitro-benzol) gab, wie zu erwarten, bei der Pyridin-Verkochung ebenfalls ein Gemisch. 20 g wurden mit 150 cm³ Pyridin eine Stunde am Steigrohr gekocht und die dunkelbraune Lösung nach Erkalten mit der fünffachen Menge Wasser ausgespritzt. Es fiel eine hellgelbe Substanz aus, nach Waschen mit Alkohol 16 g vom Smp. 164°. Der Schmelzpunkt liess sich durch weiteres Umkrystallisieren aus Eisessig auf 169—170° steigern. Die stark lichtempfindliche Substanz enthielt 6,91% Chlor, während die Formel eines Mono-chlorderivates $C_{22}H_{15}O_4N_2Cl$ 8,72% verlangt. Das Produkt ist also bereits einheitlicher als sein Ausgangsmaterial und kann ebenfalls zur Isatogen-Darstellung verwendet werden.

Belichtung des Dichlorids.

I. Versuch. 30 g rohes (d. h. einmal umkrystallisiertes, aber nicht in der oben beschriebenen Weise zerlegtes) Dichlorid wurden in 240 cm³ Pyridin in 9 Reagensgläsern zwei Monate bei schlechtem Sonnenlicht exponiert. Die abgeschiedenen 6,6 g 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen zeigten nach dem Umkrystallisieren den richtigen Smp. 233°.

Die Pyridin-Mutterlauge gab beim Eindunsten auf ein Drittel braungelbe Krystalle, welche nach Auskochen mit Alkohol-Aceton 9,5 g wogen und bei 164—176° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wurden 8,5 g vom Smp. 172—179° erhalten. Diese liessen sich in zwei Substanzen zerlegen:

1. Durch Auskochen mit je 50 cm³ Aceton und dann Benzol und Eindunsten dieser Lösungen wurden 4,6 g erhalten, die aus Eisessig umkrystallisiert konstant bei 178—179° schmolzen. Diese Substanz war wahrscheinlich ein einseitiges Tolan



da sie chlorfrei war und trotzdem beim Belichten in Isatogen überging.

³⁾ Vgl. auch *Helv.* **14**, 1263 (1931).

2. Der bei der Aceton-Benzol-Behandlung verbleibende Rückstand erwies sich nach Umkrystallisieren als Di-styryl-dinitro-benzol vom Smp. 186°; er war ebenfalls halogenfrei, veränderte sich aber beim Belichten in Pyridin nicht.

II. Versuch. Die Belichtung wurde mit 30 g einheitlichem 181°-Dichlorid in 300 cm³ Pyridin wiederholt. Wegen der schwereren Löslichkeit der einheitlichen Substanz löste sich hier nur etwa die Hälfte; der Rest ging erst in einer Woche in Lösung. Diesmal wurde die Belichtung in zwei Quarzkolben an einer Quecksilberlampe vorgenommen, doch erwies sich diese Lichtquelle hier als weniger wirksam wie das natürliche Sonnenlicht, da nach einer Woche kontinuierlicher Belichtung nur Spuren Isatogen abgeschieden waren.

Da das Ausgangsmaterial immerhin weitgehend verändert sein musste, wurde die Lösung aufgearbeitet. Durch Zusatz des doppelten Volums an 75-proz. Alkohol wurden 25,7 g eines braunen Krystallpulvers gefällt, das roh den Smp. 154—158° zeigte. Reinigungsversuche an einer Probe zeigten zunächst, dass man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt auf 163° steigern kann; eine eigentliche Trennung wird aber nur durch Benzol erzielt.

20 g wurden aus 200 cm³ heissem Benzol umkrystallisiert und schieden 7 g Krystalle aus, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 191° schmolzen und die erwartete Zusammensetzung eines Mono-chlorderivates hatten.

5,210 mg Subst. gaben 1,785 mg AgCl
 $C_{22}H_{15}O_4N_2Cl$ Ber. Cl 8,75 Gef. Cl 8,48%

Hiernach und nach dem Schmelzpunkt wäre Identität mit dem oben beschriebenen 1-Styryl-3-chlorstyryl-4,6-dinitro-benzol (Smp. 191°) naheliegend. Die erhaltenen kupferbraunen glänzenden Blättchen sind aber von jener zitronengelben Substanz verschieden; die Mischprobe gibt eine Depression (Mischschmelzpunkt unscharf 180—190°). Es liegt also ein Isomeres jener Substanz vor.

Die bei der Trennung verbleibende Benzol-Mutterlauge hinterliess beim Eindunsten 13 g Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig scharf und konstant bei 163° schmolzen. Trotzdem waren sie nicht einheitlich, da ihr Chlorgehalt (12,7%) in der Mitte zwischen dem eines Mono-chlorderivates (8,75%) und des Dichlorids (16,00%) lag. In der Tat konnte durch fraktionierte Lösung in kaltem Pyridin ein Rückstand von Dichlorid (181°) in reiner Form abgetrennt werden; daneben wurden wieder Mischfraktionen erhalten.

III. Versuch. Zum Vergleich mit Versuch II wurden endlich 32 g reines 181°-Dichlorid in 320 cm³ Pyridin in zwei *Erlenmeyer*-Kolben dem Sonnenlicht ausgesetzt. Hier war schon nach vier Tagen Aprilsonne alles gelöst und etwas Isatogen ausgeschieden, das sich in einer weiteren Woche (Regen) stark vermehrte. Es wurde nicht die maximale Ausbeute abgewartet, da es wichtiger war festzustellen, welches der beiden oben beschriebenen Mono-chlorderivate als Vorprodukt entsteht.

Nach Absaugen des Isatogens (6 g) wurde die Pyridin-Mutterlauge in derselben Weise wie bei Versuch II gefällt und die erhaltenen 20 g Krystalle (Smp. 155—160°) in der beschriebenen Weise durch abwechselnde Behandlung mit heissem Benzol und kaltem Pyridin zerlegt. Als Hauptprodukt wurden wieder die kupferbraunen Blättchen des Mono-chlorderivates (Smp. 191°) erhalten, die mit denen von Versuch II durch die Mischprobe identifiziert wurden. Daneben fand sich etwas unverändertes Dichlorid vor.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

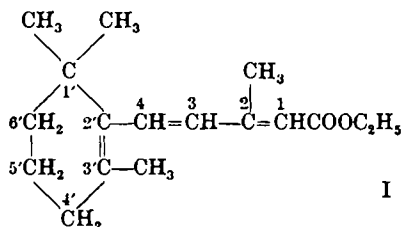
Über mehrfach ungesättigte, den β - oder α -Jononkohlenstoffring enthaltende Verbindungen

von P. Karrer, H. Salomon, R. Morf und O. Walker.

(25. V. 32.)

Die Versuche, über welche wir im folgenden berichten und die eine Übertragung der *Reformatski'schen* Synthese auf β -Jonon darstellen¹⁾, bilden einen Teil synthetischer Arbeiten, deren Ziel darin besteht, stark ungesättigte, den Jononkohlenstoffring enthaltende Verbindungen aufzubauen²⁾. Im Anschluss daran wird eine weitere derartige Substanz von Kohlenwasserstoffnatur beschrieben werden.

Reines β -Jonon reagiert mit Bromessigsäure-ester und Zink unter Bildung des 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure-äthylesters I.



Es findet also während der Synthese oder der Destillation der Verbindung Abspaltung von Wasser statt, der Oxyester wurde nicht beobachtet. *R. Kuhn* und *M. Hoffer*³⁾ haben kürzlich gefunden, dass Ketone der Formeln $\text{R} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und

¹⁾ Das Verfahren wurde früher zum Patent angemeldet.

²⁾ Auf diese in Aussicht genommenen Versuche wurde bereits *Helv.* **14**, 1040 (1931) verwiesen.

³⁾ *B.* **65**, 651 (1932).

Nach Absaugen des Isatogens (6 g) wurde die Pyridin-Mutterlauge in derselben Weise wie bei Versuch II gefällt und die erhaltenen 20 g Krystalle (Smp. 155—160°) in der beschriebenen Weise durch abwechselnde Behandlung mit heissem Benzol und kaltem Pyridin zerlegt. Als Hauptprodukt wurden wieder die kupferbraunen Blättchen des Mono-chlorderivates (Smp. 191°) erhalten, die mit denen von Versuch II durch die Mischprobe identifiziert wurden. Daneben fand sich etwas unverändertes Dichlorid vor.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

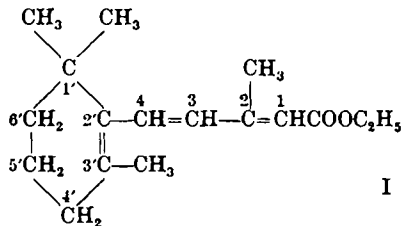
Über mehrfach ungesättigte, den β - oder α -Jononkohlenstoffring enthaltende Verbindungen

von P. Karrer, H. Salomon, R. Morf und O. Walker.

(25. V. 32.)

Die Versuche, über welche wir im folgenden berichten und die eine Übertragung der *Reformatski'schen* Synthese auf β -Jonon darstellen¹⁾, bilden einen Teil synthetischer Arbeiten, deren Ziel darin besteht, stark ungesättigte, den Jononkohlenstoffring enthaltende Verbindungen aufzubauen²⁾. Im Anschluss daran wird eine weitere derartige Substanz von Kohlenwasserstoffnatur beschrieben werden.

Reines β -Jonon reagiert mit Bromessigsäure-ester und Zink unter Bildung des 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure-äthylesters I.



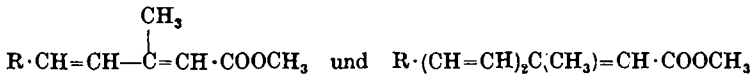
Es findet also während der Synthese oder der Destillation der Verbindung Abspaltung von Wasser statt, der Oxyester wurde nicht beobachtet. *R. Kuhn* und *M. Hoffer*³⁾ haben kürzlich gefunden, dass Ketone der Formeln $R \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$ und

¹⁾ Das Verfahren wurde früher zum Patent angemeldet.

²⁾ Auf diese in Aussicht genommenen Versuche wurde bereits *Helv.* 14, 1040 (1931) verwiesen.

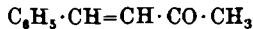
³⁾ *B.* 65, 651 (1932).

$R \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot CO \cdot CH_3$ bei der Einwirkung von Zink und Bromessigester liefern, sofern $R = \text{Methyl}$ ist, dagegen unmittelbar die ungesättigten Ester



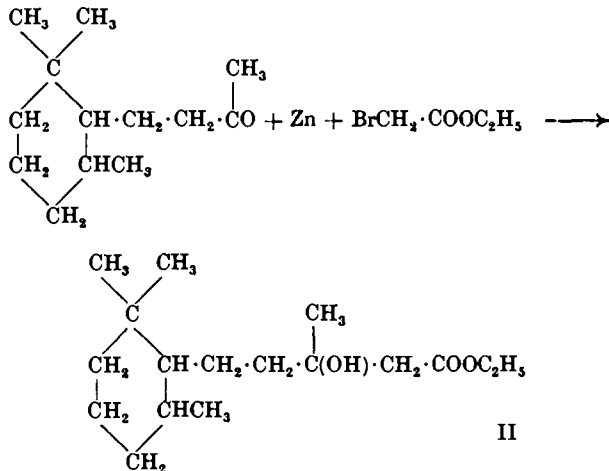
wenn R die Phenylgruppe repräsentiert.

β -Jonon mit dem hydroaromatischen Ring verhält sich wie die vorerwähnten aromatisch-aliphatischen Ketone



usw., indem auch hier die *Reformatski'sche* Reaktion von Wasserabspaltung begleitet wird.

Bringt man dagegen Zink und Bromessigester auf Tetrahydrojonon zur Einwirkung, so bildet sich in glatter Reaktion der Oxyester II.



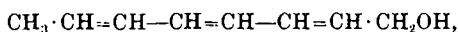
Der Verlauf der Reaktion hängt also stark von den konstitutionellen Eigenheiten des verwendeten Ketons ab.

Der ungesättigte Ester I, wahrscheinlich ein Gemisch von Stereoisomeren, bildet ein ziemlich viscoses, farbloses Öl, Sdp. 7 mm der Hauptfraktion $165\text{—}168^\circ$.

Durch Verseifen mit alkoholischer Lauge in der Kälte entsteht daraus die 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure. Sie destilliert im Vakuum von $0,25 \text{ mm}$ bei 150° als dickes Öl, das bei längerem Stehen teilweise krystallisierte. Hierauf liess sich die Säure aus wenig Petroläther oder verdünntem Alkohol umkrystallisieren (Smp. 125°), wobei allerdings nur ein

Teil fest erhalten werden konnte; der andere blieb ölig. Ob in den krystallisierten und flüssigen Präparaten cis-trans-isomere Formen vorliegen, soll noch untersucht werden.

Der ungesättigte Ester I besitzt im Ultraviolett eine Absorptionsbande, deren Maximum sich bei 2790 Å befindet; das sehr flache Absorptionsmaximum der freien krystallisierten Säure liegt bei Aufnahme in Heptan bei ca. 2770, in Äthylalkohol bei ca. 2900 Å (vgl. Fig. 1). Verglichen mit der Lage des Schwerpunktes der Absorptionsbande des Octatrienols



der bei 2670 Å gefunden worden ist¹⁾, ergibt sich für die 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure in Alkohol eine geringe Verschiebung, in Heptan eine solche von ca. 200—250 Å. Es scheint demnach, dass sich die Konjugation der Carbonylgruppe mit den Äthylendoppelbindungen mehr in Heptan, weniger in Alkohol auf die Lage des Absorptionsmaximums auswirkt.

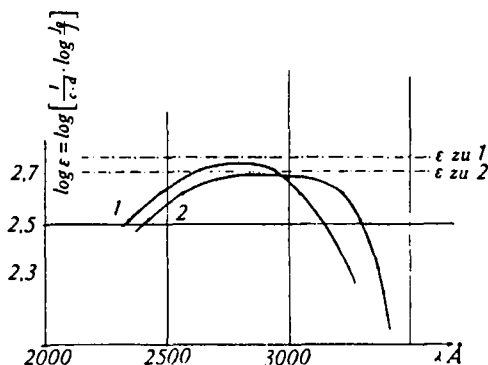
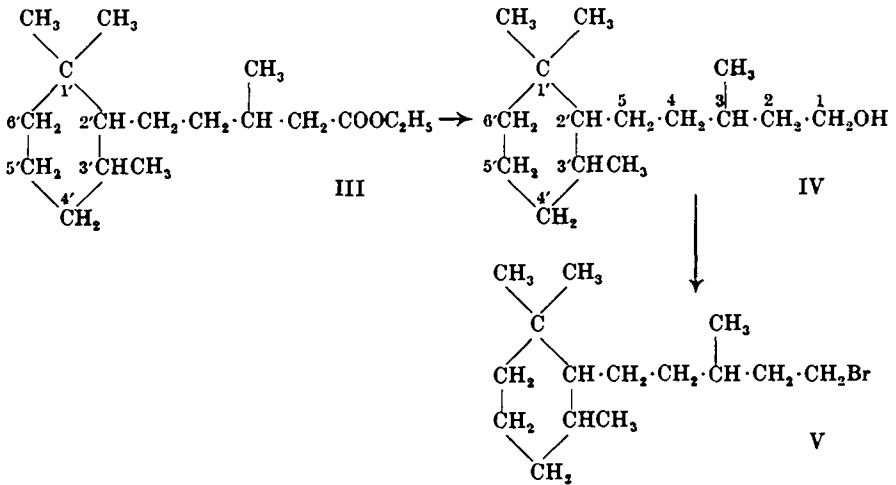


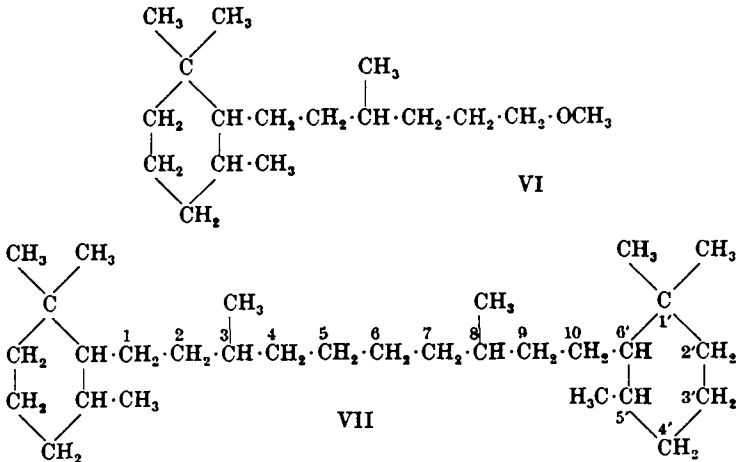
Fig. 1.

Den ungesättigten Ester I haben wir durch katalytische Reduktion in die gesättigte Verbindung III, den β -Methyl- δ -(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-valeriansäure-ester verwandelt und letzteren mit Natrium und Alkohol zum 3-Methyl-5-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-pentanol-1 (IV) reduziert. Beide Verbindungen siedeten nicht einheitlich, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass sie Mischungen stereoisomerer Formen sind. Aus dem Alkohol IV wurde das Bromid V bereitet, was am zweckmässigsten in der Weise geschieht, dass man die Verbindung mit gasförmigem Bromwasserstoff in der Kälte sättigt und hernach mit 60-proz. wässriger Bromwasserstoffsäure während einiger Stunden im Rohr auf 100° erhitzt.

¹⁾ H. v. Euler, P. Karrer, E. Klusmann und R. Morf, *Helv.* **15**, 502 (1932).



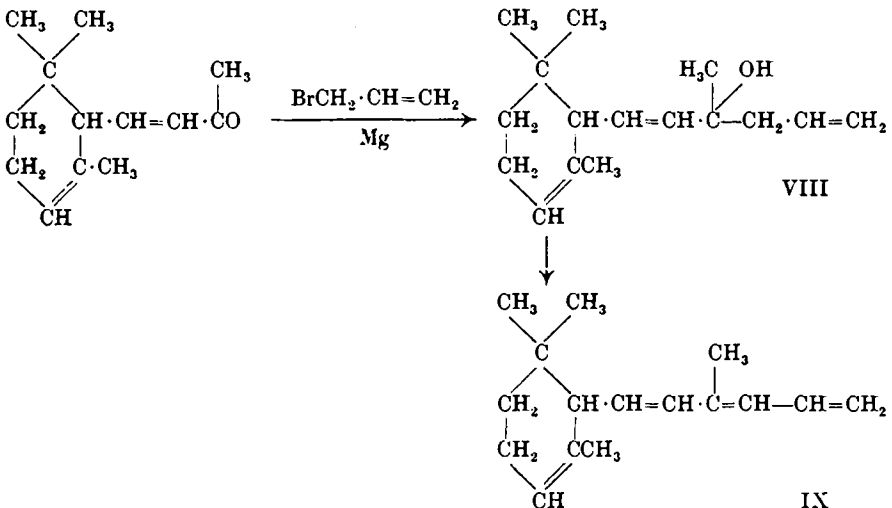
Aus dem Bromid V wollten wir über das entsprechende Magnesiumsalz mittelst Chlormethyläther den Methyläther VI (4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-hexanol-1-methyläther) herstellen, da dieser als Ausgangsprodukt für weitere Synthesen in Betracht kommt. Die Reaktion verläuft indessen nur zum kleinsten Teil in der erhofften Weise, und die Ausbeuten an Methyläther sind dementsprechend gering. Daneben scheint sich durch Abspaltung von Brom oder Bromwasserstoff aus dem Bromid V ein Kohlenwasserstoff zu bilden, auf dessen Isolierung verzichtet wurde. Als eines der Hauptprodukte der Reaktion tritt durch Verdoppelung der Molekel der Kohlenwasserstoff VII auf, das 3,8-Dimethyl-1,10-di-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-decan.



Letzterer Kohlenwasserstoff besitzt ein gewisses Interesse, da er als ein beidseitig cyclisiertes, hydriertes Squalen aufgefasst werden

kann, welches wie die Carotinoide der Carotinreihe 2 Jononkohlenstoffringe, aber in gesättigtem Zustand, enthält. Die Verbindung siedet unter 0,02 mm scharf bei 166—168° Mol.-Gew. ber. 418,4, gef. 429.

Als ein weiterer Weg, zu ungesättigten Verbindungen mit Jononkohlenstoffringen zu gelangen, fiel die Einwirkung von Allylbromid und Magnesium auf die Jonone in Betracht. In der Tat vollzieht sich der Umsatz von α -Jonon mit Allylbromid und Magnesium zur Hauptsache in der gewünschten Weise, so dass sich hierbei ein ungesättigter Alkohol der Formel VIII, das 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-2')-hexadien-(1,5)-ol-4, bildet. Aus diesem gelang es nach dem Verfahren von *C. J. Enklaar*¹⁾ durch Erhitzen mit Phenylisocyanat Wasser abzuspalten, wobei der Kohlenwasserstoff IX, das 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3'-)hexatrien entstand.



Die Konstitution der Verbindung wurde durch Abbau bewiesen. Nach der Ozonisierung konnte Isogéronsäure als Semicarbazon isoliert werden, und zwar in einer Ausbeute von 23,4% der Theorie. Die Oxydation mit Chromsäure ergab 2 Mol Essigsäure, diejenige mit Permanganat, bei welcher nur die Methylgruppe der Seitenkette erfasst wird, 1 Mol Essigsäure. Beim Eintragen des Kohlenwasserstoffs in eine Chloroformlösung von Antimontrichlorid färbt sich die Flüssigkeit tief violettstichig-braunrot.

Eigenartigerweise reagiert β -Jonon zur Hauptsache mit Allylbromid und Magnesium nicht analog. Es bildet sich hier kein oder sehr wenig Alkohol; es scheint vielmehr, dass die Anlagerung des Allylbromids an eine Kohlenstoff-Doppelbindung erfolgt.

¹⁾ Chem. Weekblad 9, 68. (1912).

Experimentelles¹⁾.

Darstellung des 2-Methyl-4-(1', 1', 3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien(1, 3)-carbonsäure-äthylesters (I).

100 g reines β -Jonon (Sdp._{7 mm} 126°) werden mit 110 g trockenem Bromessigsäure-äthylester in 220 g trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst. Diese Mischung erwärmt man in einem 1½ Liter-Kolben, der mit einem Rückflusskühler mit Calciumchloridrohr versehen ist, auf dem Sandbad. Sobald das Benzol zu sieden beginnt, gibt man durch den Kühler die erste Portion (10 g) zerriebenes Zink zu. Meistens setzt sofort eine heftige Reaktion ein, welche durch Kühlung des Kolbens etwas gemildert wird. Wenn die Reaktion etwas abgeklungen ist, setzt man eine zweite Portion (10 g) Zink hinzu und verfährt in gleicher Weise, bis 50 g Zink in die Lösung eingetragen sind. Nach Zugabe der letzten Portion Zink verläuft die Reaktion nur noch träge.

Jetzt wird die Flüssigkeit unter zeitweiligem Schütteln während ca. 3 Stunden auf dem Sandbad in schwachem Sieden erhalten, hierauf die braun gewordene, erkaltete Reaktionsmasse mit einem Überschuss von 10-proz. Essigsäure auf der Maschine eine Stunde lang geschüttelt. Dabei erfolgt Zersetzung der organischen Zinkverbindungen.

Hierauf giesst man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, fügt 1 Liter Petroläther (Sdp. 30—40°) hinzu und schüttelt durch. Die Petroläther-Benzollösung wird abgetrennt, mit 1-proz. Essigsäure, nachher mit viel Wasser, schliesslich mit verdünnter Bicarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man Petroläther und Benzol ab und erwärmt den Rückstand kurze Zeit in einem Ölbad auf 170°, um allfällig vorhandene Spuren von unverändertem Bromessigester zu verjagen. Den Rückstand destillierten wir unter vermindertem Druck. Die ganze Masse geht unter 8 mm zwischen 160 und 175° über. Das Destillat wird in Ätherlösung nochmals über Natriumsulfat getrocknet und hierauf erneut rektifiziert. Sdp._{7 mm} 165—168°. Ausbeute 120 g.

Der Ester ist eine leicht viscose, nahezu farblose Flüssigkeit. Von konz. Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen. Die Farbenreaktionen mit einer Antimontrichlorid-Chloroformlösung hängen in ihrer Nüance wesentlich von der Konzentration des Esters und der Antimontrichloridlösung ab und können bräunlich-violett, olivgrün oder blaugrün ausfallen.

4,315 mg Subst.	gaben	12,295 mg CO ₂	und	3,835 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₆ O ₂	Ber.	C 77,80	H	9,99%
	Gef. „	77,71	„	9,95%

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von Dr. W. Fröwis ausgeführt.

Darstellung der 2-Methyl-4-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-(2'))-butadien-(1,3)-carbonsäure.

10 g des oben beschriebenen Esters werden mit dem zweifachen der theoretischen Menge 10-proz. alkoholischer Kalilauge über Nacht zur Verseifung stehen gelassen. Dann verdünnt man mit Wasser und äthert zwecks Extraktion eventuell vorhandener neutraler Anteile aus. Nach der Abtrennung des Ätherextrakts säuert man die wässrig-alkoholische, alkalische Schicht mit Phosphorsäure bis zur kongo-sauren Reaktion an und äthert erneut aus. Dieser Ätherextrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet, durch Schütteln mit etwas Carboraffin entfärbt, nachher unter vermindertem Druck das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Unter sehr geringer Zersetzung destilliert die Säure bei 0,25 mm Druck konstant bei 150°.

5,023 mg Subst. gaben 14,18 mg CO₂ und 4,215 mg H₂O
 $C_{15}H_{22}O_2$ Ber. C 76,87 H 9,47%
 Gef. „ 76,99 „ 9,39%

Nach längerem Stehen krystallisiert die Säure teilweise. Zum Abtrennen der krystallisierenden Anteile ist es am zweckmässigsten, die ölige Substanz entweder in sehr wenig Petroläther oder in verdünntem Alkohol zu lösen und diese Lösungen bei -15° stehen zu lassen. Dabei tritt Krystallisation ein. Die krystallisierten Anteile werden abgenutscht und nachher nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt der krystallisierten Säure 125°

2,701 mg Subst. gaben 7,600 mg CO₂ und 2,315 mg H₂O
 $C_{15}H_{22}O_2$ Ber. C 76,87 H 9,47%
 Gef. „ 76,72 „ 9,59%

Einwirkung von Bromessigsäure-äthylester und Zink auf Tetrahydro-jonon.

210 g Tetrahydro-jonon (dargestellt durch katalytische Hydrierung von Jonon) werden in 400 g trockenem Benzol gelöst und dazu 270 g Bromessigester und schliesslich portionsweise 110 g zerriebenes Zink eingetragen. Während des ganzen Versuches erhitzt man die Reaktionsmasse auf dem Sandbad zu gelindem Sieden. Nach 3-stündigem Kochen verdünnten wir mit etwas Petroläther, schüttelten die Flüssigkeit mit einem Überschuss 10-proz., wässriger Salzsäure eine Stunde lang auf der Maschine, trennten hierauf die Benzol-Petrolätherschicht ab und fraktionierten sie nach dem Trocknen.

Der β -Oxy- β -methyl- γ -(1,1,3-trimethyl-2-cyclohexyl)-valeriansäure-äthylester (II) destillierte unter 10 mm Druck zwischen 178 und 184°. Wir fingen zwei Fraktionen auf: I. Sdp. 178—180°, II. Sdp. 182—184°.

Analyse Fraktion I: $C_{17}H_{32}O_3$ Ber. C 71,8 H 11,3%
 Gef. „ 72,0 „ 11,13%
 Analyse Fraktion II: $C_{17}H_{32}O_3$ Ber. C 71,8 „ 11,3%
 Gef. „ 71,4 „ 11,0%

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid entsteht aus der vorgeannten Verbindung der entsprechende Essigsäure-ester. Sdp._{10 mm} 182—184°.

4,502 mg Subst. gaben 11,550 mg CO₂ und 4,250 mg H₂O
 C₁₉H₃₄O₄ Ber. C 89,88 H 10,50%
 Gef. „ 89,97 „ 10,57%

Beim Kochen einer Lösung des Oxysäuresters in Toluol mit Phosphorpentoxyd findet Wasserabspaltung unter Bildung eines ungesättigten Säure-esters statt; doch verläuft die Reaktion nicht sehr glatt.

β-Methyl-δ-(1', 1', 3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-valeriansäure-äthylester (III) und Umwandlungsprodukte.

Der im Titel genannte Ester wurde durch katalytische Reduktion des 2-Methyl-4-(1', 1', 3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-2')-butadien-(1, 3)-carbonsäure-äthylesters (I) mit Platinoxid und Wasserstoff dargestellt. Als Verdünnungsmittel benutzte man Eisessig (150 g Ester, 170 cm³ Eisessig, 1 g PtO₂). Der reduzierte Ester ist ein wasserklares Öl. Sdp._{8 mm} 160°.

5,108 mg Subst. gaben 14,215 mg CO₂ und 5,345 mg H₂O
 C₁₇H₃₂O₂ Ber. C 76,05 H 12,02%
 Gef. „ 75,90 „ 11,71%

Zur Überführung des gesättigten Esters in den zugehörigen Alkohol IV lösten wir den ersteren in der 3—4-fachen Menge absoluten Alkohols und liessen die Lösung auf Natriumstücke fließen, deren Menge 6 Atomen Natrium für 1 Mol Ester entsprach. Nach Beendigung der Reduktion wurden durch Zusatz von etwas mehr Alkohol die letzten Natriumreste in Lösung gebracht. Hierauf verdünnte man die Lösung mit Wasser, destillierte den Äthylalkohol grossenteils ab und ätherte die alkoholische Lösung zwecks Extraktion des gebildeten 3-Methyl-5-(1', 1', 3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-pentanols-1 aus. In der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit bleibt eine grössere Menge durch Verseifung des Esters entstandene Säure, die man nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure der wässrigen Flüssigkeit ebenfalls durch Äther entzieht und die nachher wieder auf Ester verarbeitet wird.

Die ätherische Lösung, welche den Alkohol IV enthält, wurde mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand fraktioniert. Dieser siedet nicht einheitlich, wahrscheinlich, weil er aus einer Mischung von Stereoisomeren besteht.

Wir fingen folgende Fraktionen auf:

15 g	Sdp _{7 mm}	142—146°
52 g	Sdp _{7 mm}	150—156°
10 g	Sdp _{7 mm}	156—160°

Alle drei Fraktionen zeigen ähnliche Analysenresultate, die mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen.

$C_{15}H_{30}O$	Ber. C 79,55	H 13,35%
1. Fraktion	Gef. „ 79,42	„ 13,12%
2. Fraktion	„ „ 79,48	„ 13,01%
3. Fraktion	„ „ 79,47	„ 13,23%

Aus 200 g Ester betrug die Alkoholausbeute 80 g. Durch wiederholtes Zurückgewinnen der nichtreduzierten Säure und erneute Verarbeitung derselben wurde diese schliesslich fast vollständig in den Alkohol verwandelt.

Auch die β -Methyl- γ -(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-valeriansäure besass keinen ganz scharfen Siedepunkt, was sehr wahrscheinlich wieder damit zusammenhängt, dass es sich um ein Gemisch mehrerer Stereoisomerer handelt. Die Hauptfraktion siedete unter 0,2 mm Druck bei 155—162° und gab folgende Analysenwerte:

4,452 mg Subst. gaben	12,250 mg CO_2	und 4,625 mg H_2O
$C_{15}H_{28}O_2$	Ber. C 74,94	H 11,74%
	Gef. „ 75,04	„ 11,82%

4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-hexanol-1-methyläther (VI) und 3,8-Dimethyl-1,10-di-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-decan (VII).

Für die Darstellung des Bromids aus dem 3-Methyl-5-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-pentanol-1 erwies sich die Umsetzung mit Bromwasserstoff und Bromwasserstoffsäure am zweckmässigsten. Bei Verwendung von Phosphorpentabromid war die Ausbeute schlechter und das Bromid hatte auch geringeren Reinheitsgrad.

Je 5 g des Alkohols $C_{15}H_{30}O$ wurden in einem Bombenrohr mit trockenem Bromwasserstoff in der Kälte (Eis-Kochsalzmischung) gesättigt. Hierauf gab man 5 g 66-proz. wässrige Bromwasserstoffsäure hinzu, schmolz das Rohr ab und erwärmte die Mischung zuerst 2 Stunden auf 80°, hernach 4 Stunden auf 100° im Wasserbad. Nach dem Erkalten zogen wir den Rohrinhalt mit Äther aus, wuschen die Ätherlösung gründlich mit Wasser und Bicarbonat und trockneten sie mit Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Bromid im Vakuum destilliert. 60 g Rohbromid ergaben dabei folgende Fraktionen:

1. Fraktion, Vorlauf	Sdp _{8 mm} —146°	ca. 4 g
2. Fraktion	Sdp _{8 mm} 150—154°	10 g
3. Fraktion	Sdp _{8 mm} 156—160°	40 g
4. Fraktion, Nachlauf		ca. 3 g

Die Hauptfraktion 3 besass folgende Zusammensetzung:

4,762 mg Subst. gaben	10,725 mg CO_2	und 4,185 mg H_2O	
8,390 mg Subst. gaben	5,435 mg AgBr		
$C_{15}H_{28}Br$	Ber. C 62,25	H 10,1	Br. 27,65%
	Gef. „ 61,42	„ 9,83	„ 27,57%

Die vorerwähnten 40 g der Fraktion 3 des Bromids $C_{15}H_{29}Br$ wurden mit 4 g Magnesium in absolutem Äther in das Magnesiumsalz übergeführt. Die Reaktion trat nach Zugabe von etwas aktiviertem Magnesium schnell ein und verlief dann ziemlich heftig, so dass zeitweise Kühlung notwendig wurde.

Zu der Lösung der Organomagnesiumverbindung liessen wir hierauf 15 g Chlormethyläther, gelöst im gleichen Volumen trockenem Äther, langsam zutropfen. Jeder einfallende Tropfen löste eine starke Reaktion aus. Es ist zweckmässig, den Kolben während des ganzen Umsatzes lebhaft zu schütteln und wenigstens anfangs zu kühlen. Zuletzt teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere bald zu einer teigigen Masse erstarrt, die man mit einem Glasstab mehrmals durchrührt. Schliesslich erwärmten wir nach dem Abklingen der Reaktion die Masse noch ca. eine Stunde auf dem Wasserbad, gossen sie hierauf auf Eis, lösten die ausgefallenen Magnesiumsalze durch Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure, trennten die Ätherschicht ab und trockneten sie nach dem Filtrieren über Natriumsulfat.

Der Ätherrückstand enthält mehrere Substanzen mit sehr verschiedenem Siedepunkt. Wir fingen folgende Fraktionen auf:

1. Fraktion	Sdp _{8 mm} 110—130°	4,7 g
2. Fraktion	Sdp _{8 mm} 130—146°	3,5 g
3. Fraktion	Sdp _{8 mm} 148—160°	8,0 g
4. Fraktion	Sdp _{8 mm} 180—240°	3,5 g
(Die Temperatur stieg hier bei jedem Tropfen sprungweise an.)		
5. Fraktion	Sdp _{0,03 mm} 170°	4,0 g
6. Fraktion	Sdp _{0,03 mm} 170—172°	2,8 g

Die Fraktionen 5 und 6 wurden noch zweimal im Vakuum destilliert und gingen dann nach einigen Tropfen Vorlauf unter 0,025 mm scharf bei 166—168° über. Sie bestehen aus dem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{58}$ (3,8-Dimethyl-1,10-di-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-decan) (VII).

4,673 mg Subst. gaben 14,755 mg CO_2 und 5,815 mg H_2O

$C_{30}H_{58}$	Ber. C 86,05	H 13,95%
Gef. „	86,11	„ 13,92%

$d_4^{17,3} = 0,8860$	$n_D^{17,3} = 1,43583$
-----------------------	------------------------

Mol.-Ref.	Ber. 136,33	Mol.-Gew.	Ber. 418,4
	Gef. 135,56		Gef. 429 (in Campher)

Aus den Fraktionen 3 und 4 liess sich durch wiederholte Destillation eine Hauptfraktion mit Sdp_{9 mm} 157° abtrennen, welche hauptsächlich aus dem 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexyl)-pentanol-1-methyläther VI besteht. Doch haben wir die Verbindung

nicht völlig rein in Händen gehabt, indem der Methoxygehalt etwas unter dem von der Theorie geforderten blieb.

6,190 mg Subst. gaben 5,190 mg AgJ (Methoxybestimmung)
 $C_{17}H_{34}O$ Ber. OCH_3 12,19%
 Gef. „ 11,08%

4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3')-hexadien-(1,5)-ol-4 (VIII).

35 g α -Jonon und 36 g Allylbromid werden mit dem gleichen Volumen trockenen Äther verdünnt und im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunden zu 7,3 g Magnesium, das mit wenig Äther überschichtet ist, tropfenweise zugegeben. Nach Zusatz eines Körnchens Jod und kurzem Erwärmen tritt eine lebhafte Reaktion ein, die durch entsprechende Kühlung in mässigen Grenzen gehalten wird. Zum Schluss erhitzt man das Gemisch noch ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden. Nach 2-stündigem Stehen wird zur Entfernung des nichtumgesetzten Magnesiums über Glaswolle filtriert, hierauf das Filtrat mit Eiswasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein schwach gelbliches Öl von nicht unangenehmem Geruch. Bei der Destillation im Vakuum wurden folgende Fraktionen erhalten:

- | | | | |
|-----------------------|---------------------|----------|------|
| 1. Vorlauf | Sdp ₀ mm | —130° | 2 g |
| 2. Fraktion | Sdp ₀ mm | 130—137° | 2 g |
| 3. Fraktion | Sdp ₀ mm | 137—140° | 28 g |

Die dritte Fraktion ist ein farbloses, ziemlich leichtbewegliches Öl.

4,605 mg Subst. gaben 13,835 mg CO_2 und 4,580 mg H_2O
 $C_{16}H_{26}O$ Ber. C 81,98 H 11,18%
 Gef. „ 81,94 „ 11,13%

4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3')-hexatrien (IX).

18,6 g des Alkohols VIII kochten wir ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden mit 19 g Phenylisocyanat (entsprechend 2 Mol), wobei sich grössere Mengen Diphenylharnstoff krystallisiert abschieden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit fügte man 200 cm³ Petroläther hinzu. Die Lösung wurde milchig trüb, klärte sich aber nach 1—2 Stunden vollständig unter Abscheidung weiterer Mengen Diphenylharnstoff. Man filtrierte sie von den abgeschiedenen Krystallen ab und schüttelte sie zur Zerstörung des Phenylisocyanats mit 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge, bis der Geruch des Phenylisocyanats verschwunden war. Nach Zugabe von wenig Wasser trennt sich die Lösung in zwei Schichten. Die untere, wässrige, wurde abgelassen, die obere, petrolätherische, dreimal mit 5-proz. Salzsäure und weiterhin noch so lange mit Wasser gewaschen, bis die Waschwasser neutrale Reaktion zeigten. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das

Lösungsmittel abdestilliert und die verbleibende ölige Flüssigkeit (16 g) im Vakuum fraktioniert. Hierbei gingen folgende Fraktionen über:

1. Fraktion	Sdp _{10 mm}	122—130°	6,5 g
2. Fraktion	Sdp _{10 mm}	130—133°	5,6 g
3. Fraktion	Sdp _{10 mm}	133—140°	4,0 g

In allen Fraktionen schieden sich beim Stehen über Nacht reichliche Mengen weisser krystalliner Massen ab, welche durch Filtration durch einen Glasoochtiegel von der Flüssigkeit abgetrennt wurden. Die Filtrate erwiesen sich nach der Analyse noch nicht als einheitlich, sondern enthielten immer noch gewisse Mengen des Alkohols VIII. Zur Abtrennung derselben behandelten wir die Fraktion 2 und 3 mit Natriumstückchen bei 110°. Hierauf schied sich eine beträchtliche Menge des Natriumsalzes des Alkohols VIII ab. Von diesem Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat über einer geringen Menge Natrium im Vakuum destilliert. Dabei ergaben sich folgende Fraktionen:

1. Fraktion	Sdp _{10 mm}	127—130°	3,5 g
2. Fraktion	Sdp _{10 mm}	130—131°	1,0 g

Beide Fraktionen sind wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeiten ohne nennenswerten Geruch. Analyse der Fraktion 1:

3,444 mg Subst. gaben 11,200 mg CO₂ und 3,485 mg H₂O

C ₁₆ H ₂₄	Ber. C	88,80	H	11,20%
	Gef. „	88,70	„	11,32%

Oxydation mit Chromsäure: 0,1404 g Subst. gaben eine Essigsäuremenge, welche 13,8 cm³ 0,1-n. NaOH verbrauchte.

C ₁₆ H ₂₄	Ber. 2 CH ₃	13,88%
	Gef. „	14,74%

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 0,1422 g Subst. ergaben eine Essigsäuremenge, welche 7,1 cm³ 0,1-n. NaOH verbrauchte.

C ₁₆ H ₂₄	Ber. 1 CH ₃	6,94%
	Gef. „	7,49%

Der Ozonabbau, durchgeführt, wie wir dies für die Ozonisierung von β-Jonon und β-Carotin beschrieben haben¹⁾, ergab aus 1,1 g Substanz 0,3 g Isogeronensäure-semicarbazon, entsprechend 0,225 g Isogeronensäure, d. h. 23,4% der theoretischen Menge.

Darnach liegt in der analysierten Verbindung das 4-Methyl-6-(1',1',3'-trimethyl-2'-cyclohexenyl-3'-)-hexatrien vor. Die Substanz gibt, in Chloroform gelöst, mit einer Chloroformlösung von Antimontrichlorid eine intensiv braunrote Färbung, welche etwas nach Violett tingiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. 14, 1035 (1931).

Über das Dimethylo-aurin und verwandte Verbindungen

von A. Bistrzycki und Stephan von Jabłoński

(25. V. 32.)

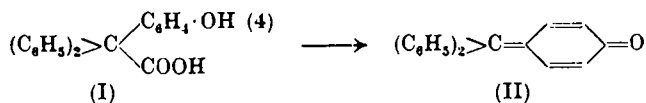
Im Anschluss an seine interessanten Studien über das Triphenylcarbinol¹⁾ und das Aurin²⁾ untersuchte *Herzig* mit zwei Mitarbeitern auch dessen Dimethyläther, das Dimethylo-aurin³⁾. Die Ergebnisse der letzteren Arbeit befriedigten *Herzig* indessen nicht. Er sagt über diese „schwierigen und langwierigen Untersuchungen“:

„Das Studium des Dimethylo-aurins gestaltet sich in vielfacher Beziehung sehr kompliziert, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil bei den meisten Reaktionen die Tendenz zur Bildung schmieriger, amorpher Massen vorwiegt und bisher nur vereinzelte krystallinische Derivate erhalten werden konnten. Die Versuche sind infolgedessen nicht vollkommen abgeschlossen und tragen daher in mancher Beziehung mehr oder weniger provisorischen Charakter an sich.“

Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand hat *Herzig* nicht mehr gemacht.

Bei dieser Sachlage schien eine Neuuntersuchung des Dimethylo-aurins erwünscht. *Herzig* hatte es durch Methylierung des Aurins mittels einer ätherischen Lösung von Diazomethan dargestellt. Wir durften hoffen, diesen Dimethyläther auf einem anderen Wege, und zwar aus der Anisilsäure (4,4'-Dimethoxy-benzilsäure) zu erhalten. Diese konnte in derselben Weise Dimethylo-aurin liefern, wie die Benzilsäure das p-Fuchson ergeben hatte.

Die durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol darstellbare p-Oxytriphenylessigsäure (I)⁴⁾ spaltet nämlich durch Lösen in konz. Schwefelsäure Kohlenmonoxyd und Wasser ab unter Bildung von Diphenylchinomethan (p-Fuchson) (II)⁵⁾.



Gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so erhält man jedoch das Chinoid nicht, sondern eine um die Elemente einer Molekel Wasser reichere, schwach gelbe Verbindung C₁₉H₁₆O₂ vom Smp. 138 bis 139°, die *Bistrzycki* und *Herbst* zunächst als α-Form des p-Oxy-

¹⁾ *Herzig* und *Wengraf*, M. **22**, 601 (1901).

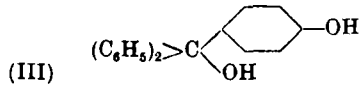
²⁾ *Herzig* und *v. Smoluchowski*, M. **15**, 73 (1894) und *Herzig*, M. **17**, 191 (1896).

³⁾ M. **29**, 653 (1908).

⁴⁾ *Bistrzycki* und *Nowakowski*, B. **34**, 3063 (1901).

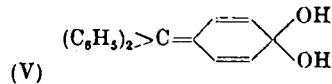
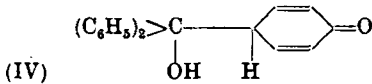
⁵⁾ *Bistrzycki* und *Herbst*, B. **34**, 3073 (1901).

triphenylcarbinols bezeichneten. Sie stellt sicherlich nicht das eigentliche p-Oxytriphenylcarbinol (III) vor,

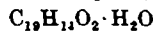


lässt sich aber leicht in dieses überführen durch Lösen in warmer Kalilauge und Ausfällen mit Kohlendioxyd. Dabei scheidet sich dieses eigentliche Oxycarbinol (Smp. 165⁰) völlig ungefärbt aus.

Bistrzycki und *Herbst*¹⁾ nannten es die β -Form und zogen für die α -Form die Formel (IV) in Betracht, während *Gomberg* und *Van Stone*²⁾ ihr die Formel (V) zuschrieben.



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln ist bisher nicht getroffen worden. Entsprechend der Formel (IV) kann man die α -Form auch ψ -Oxytriphenylcarbinol nennen. Einfacher noch wäre die Bezeichnung p-Fuchsonhydrat in Analogie zu der Formel des Benzaurins nach *Richard Meyer*³⁾:



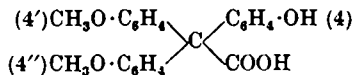
Doch möchten wir im folgenden den Namen ψ -Oxytriphenylcarbinol vorziehen.

Beide Isomere, α und β , spalten beim Erhitzen Wasser ab, wenn auch verschieden leicht, und gehen in p-Fuchson über. Das normale Carbinol lagert sich leicht, z. B. schon beim Lösen in Eisessig, in die ψ -Form um

Wir versuchten nun in analoger Weise von der Anisilsäure aus zum Dimethylo-aurin zu gelangen.

I. Anisilsäure und Phenol.

4-Oxy-4', 4''-dimethoxy-triphenyllessigsäure.



Ein innig verriebenes Gemisch von 2,9 g (1 Mol.) Anisilsäure⁴⁾ und 1,1 g (1,1 Mol.) Phenol wird mit 10 cm³ Eisessig übergossen und unter Eiskühlung und stetem Verrühren mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Nun überlässt man die anfangs dunkelrote Mischung sich selbst, bis sie hellrosa geworden ist. (30—50

¹⁾ B. **36**, 3566 (1903); *Auwers* und *Schröter*, B. **36**, 3249 (1903).

²⁾ Am. Soc. **38**, 1583 (1916); vgl. C. **1916**, I. 1016.

³⁾ R. Meyer und Gerloff, B. **56**, 98 (1923).

⁴⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von *Staudinger* und *Schöller*; siehe M. R. Schöller, Diss. Freiburg (Schweiz) 1913, S. 50. Vgl. dazu St. v. Jabłoński, Diss. Freiburg (Schweiz) 1918, S. 19.

Stunden). Wird die breiige Masse jetzt in 0,5 Liter kaltes Wasser eingetragen, so scheidet sich ein fleischfarbiges Produkt aus, das abfiltriert und durch Auskochen mit Wasser von Spuren unveränderter Anisilsäure befreit wird. Die Ausbeute an bereits recht reiner Oxy-dimethoxy-triphenylessigsäure ist nahezu quantitativ. Sie krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure in farblosen, mikroskopischen, meist zu konzentrischen Büscheln vereinigten Prismen. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht: Bei etwa 120° färbt sie sich gelblich, bei 150° rötlich; schon von 160° an erweicht die Substanz und schmilzt zum grössten Teil bei 195—198° unter bräunlich-roter Färbung. Absolut klar wird die Schmelze erst bei 211°; bei etwa 240° wird in ihr eine Gasentwicklung deutlich sichtbar.

Leicht löslich in siedendem Alkohol, ist die Säure fast unlöslich in siedendem Benzol oder Ligroin. In Aceton ist sie schon in der Kälte leicht löslich, dagegen sehr schwer in siedendem Äther und ziemlich schwer in 50-proz. Essigsäure (ungefähr 1 : 20)¹⁾.

Die Verbindung wurde zur Analyse im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,2004 g Subst. gaben 0,5302 g CO₂ und 0,1018 g H₂O
 C₂₂H₂₀O₃ Ber. C 72,49 H 5,53%
 Gef. „ 72,16 „ 5,68%

Dass der Anisilsäurerest (analog dem Benzilsäurerest) in p-Stellung zum Phenolhydroxyl eingetreten ist, unterliegt keinem Zweifel.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Oxysäure unter starker Kohlenmonoxyd-Entwicklung mit braunroter bis braunoranger Farbe auf. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Verbindung schwach rosa.

Das in Wasser unlösliche Silbersalz wurde als schwach rötlicher Niederschlag erhalten durch Zusatz von Silbernitrat zu einer nahezu neutralen Lösung der Säure in Ammoniak.

0,2462 g Subst. gaben 0,0558 g Ag
 C₂₂H₁₉O₃Ag Ber. Ag 22,91% Gef. Ag 22,66%

Das Natriumsalz, aus einer Lösung der Säure in kalter Sodalösung durch Zusatz von Natriumchloridlösung ausgesalzen, bildet farblose, mikroskopische, an den Enden zugespitzte Nadeln.

4-Acetoxy-4', 4''-dimethoxy-triphenylessigsäure.

Wird die vorliegende Säure mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat in der üblichen Weise acetyliert und das Rohprodukt zweimal aus Benzol + Ligroin krystallisiert, so erhält man farblose, mikroskopische, meist zu dichten Aggregaten vereinigte, anscheinend rechteckige Täfelchen. Sie schmelzen bei 172,5—175,5°, erweichen jedoch schon von 166° an. Sie sind leicht löslich in Benzol oder Eisessig, unlöslich in Ligroin.

0,1992 g Subst. gaben 0,5188 g CO₂ und 0,1048 g H₂O
 C₂₄H₂₂O₆ Ber. C 70,91 H 5,46%
 Gef. „ 71,03 „ 5,88%

¹⁾ Alle Angaben dieser Abhandlung über die Löslichkeit beziehen sich auf die kochenden Lösungsmittel, wenn nichts anderes vermerkt ist.

4, 4', 4''-Trimethoxy-triphenylessigsäuremethylester.

1 g (1 Mol.) der Oxyssäure wurde mit 0,6 g Kaliumhydroxyd (3 Mol.), 1,2 g Jodmethan (3 Mol.) und 6 cm³ Methylalkohol im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt (Ausbeute 75% d. Th.) wurde mit sehr verdünnter Kalilauge digeriert und aus Methylalkohol krystallisiert. Farblose, schimmernde, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen. Sie schmelzen bei 136—137° nach ganz kurz vorhergehendem Erweichen.

Die Analyse erwies die erwartete Dimethylierung.

0,1884 g Subst. gaben 0,5080 g CO₂ und 0,1090 g Wasser

C ₂₄ H ₂₄ O ₆	Ber. C 73,43	H 6,17%
	Gef. „ 73,54	„ 6,47%

Kohlenoxydabspaltung.

Die 4-Oxy-4', 4''-dimethoxy-triphenylessigsäure lässt sich sehr leicht und glatt entcarbonylieren. Übergiesst man 5 g der feingepulverten Säure bei Zimmertemperatur mit 30 cm³ konz. Schwefelsäure, so geht erstere mit tief braunoranger Farbe und unter starker Entwicklung von Kohlenmonoxyd in Lösung. Bei häufigem Umschütteln ist die Reaktion schon nach etwa einer Stunde beendet. Giesst man nun die Lösung in etwa $\frac{3}{4}$ Liter kaltes Wasser, so scheidet sich ein flockiger, orangefarbiger Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren und gründlichem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton 4,5 g wiegt. Trotz aller Mühe liess sich dieses Rohprodukt nicht unverändert krystallisieren.

Man konnte erwarten, dass dieser sehr ausgesprochen gefärbte Niederschlag ein Analogon des in der Einleitung besprochenen ψ -Oxycarbinols vorstellt. In der Hoffnung, diese ψ -Form in das normale Oxy-dimethoxy-carbinol überführen zu können, wurde sie zunächst mit kalter Natriumbicarbonatlösung längere Zeit verrieben und nach dem Abfiltrieren der letzteren in einer möglichst geringen Menge heisser (jedoch nicht kochender), normaler Kalilauge gelöst. Die so erhaltene, nahezu farblose Lösung wurde abgekühlt, mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und filtriert. Leitete man nun in das kalt gehaltene Filtrat Kohlendioxyd ein, so fiel zunächst ein weisser Niederschlag aus, wohl das gewünschte normale Carbinol, das aber schon in der Suspension sehr bald eine Rosafärbung annahm, die schliesslich in Orange überging. Offenbar war das normale Carbinol durch Umlagerung in die ψ -Form zurückgegangen. Kennzeichen der Reinheit bot das so erhaltene Produkt nicht. Beim Erhitzen erweichte es von etwa 58° an unter starker Dunkelfärbung. Ein nochmals in normaler Kalilauge gelöstes und in gleicher Weise wieder ausgefälltes, sorgfältig ausgewaschenes, orangefarbiges Produkt ergab, nur an der Luft getrocknet, bei den Analysen Zahlen, die zwar nicht befriedigend auf das Chinoidhydrat stimmten, jedoch immerhin erkennen liessen, dass nicht das Chinoid selbst, das Dimethylo-aurin, vorlag.

0,1622 g Subst. gaben 0,4376 g CO₂ und 0,0926 g H₂O
 0,1638 g Subst. gaben 0,4426 g CO₂ und 0,0940 g H₂O

C ₂₁ H ₂₀ O ₄	Ber. C 74,96	H 6,00%
C ₂₁ H ₁₈ O ₃	Ber. „ 79,21	„ 5,70%
	Gef. „ 73,58; 73,70	„ 6,38; 6,41%

Das nicht getrocknete Produkt löst sich in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte momentan, während es, getrocknet und fein gepulvert, beim Schütteln mit normaler Kalilauge von Zimmertemperatur erst binnen etwa 45 Minuten, und zwar ohne Färbung gelöst wird.

Eine weitere, wenn auch nicht vollkommene Reinigung des ψ -Oxycarbinols liess sich folgendermassen erreichen: Das Produkt wurde in etwa 10-proz. kochender Salzsäure, von der es ziemlich schwer mit oranger Farbe aufgenommen wird, gelöst. Beim Erkalten scheiden sich tief bräunlich-rote oder braunorange, zu konzentrischen Büscheln vereinigte, feine Nadelchen des erwarteten ψ -Oxycarbinolchlorides aus. Scharf abgesaugt und mit Wasser von Zimmertemperatur bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion ausgewaschen, gehen sie quantitativ in das ψ -Oxycarbinol über, das im Vakuum über Calciumchlorid und Natronkalk getrocknet, wiederum ein orangerotes, sehr hygroskopisches Pulver vorstellt. Es schmolz nunmehr bei etwa 58—62° und lieferte folgende Analysenzahlen.

0,1792 g Subst. gaben 0,4954 g CO₂ und 0,1016 g H₂O

C ₂₁ H ₂₀ O ₄	Ber. C 74,96	H 6,00%
	Gef. „ 75,39	„ 6,34%

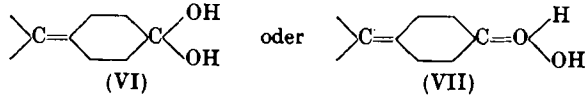
Diese Zahlen näherten sich also mehr den theoretisch berechneten, wenn sie auch noch nicht ganz befriedigten.

Dasselbe ψ -Oxycarbinol hat offenbar *Herzig*¹⁾ in ganz ähnlicher Weise wie wir erhalten, ausgehend von seinem Dimethylo-aurin-Präparat, das er zunächst in heisser Salzsäure (1 : 1) löste. „Beim Erkalten“, sagt er, „scheiden sich rote, kompakte Krystalle aus, welche den nicht schönen, aber konstanten Schmelzpunkt von 57—65° zeigen.“

Diese Angaben enthalten eine Lücke, denn die aus der salzsauren Lösung sich ausscheidenden Krystalle sind nicht das ψ -Oxycarbinol selbst, sondern, wie wir zeigen werden, ein Chlorid von wesentlich höherem Schmelzpunkt, das erst beim Auswaschen mit Wasser (was *Herzig* nicht erwähnt), in das chlorfreie ψ -Oxycarbinol übergeht, für das *Herzig* eine stimmende Analyse angibt. Mit Rücksicht auf diese sagt *Herzig*: „Es hat also die Verbindung (das Dimethylo-aurin) eine Molekel Wasser aufgenommen und man

¹⁾ M. 29, 655 (1908).

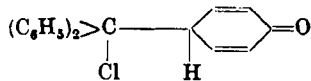
könnte dabei an eine stärkere Bindungsart, etwa als Hydrat, denken“, z. B. entsprechend den Formeln (VI) oder (VII).



Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln und der von uns bevorzugten Formulierung (IV) war bisher nicht möglich. Alle drei Formeln machen es leicht verständlich, dass die vorliegende Verbindung, wie schon *Herzig* gefunden hat, unter Abspaltung der Elemente einer Molekel Wasser leicht in das Chinoid, das Dimethylaurin, übergeht. Auch bezüglich der Konstitution der Salze, welche sich mit starken Mineralsäuren aus dem Chinoid oder dem ψ -Oxycarbinol erhalten lassen, gilt analog die gleiche Unsicherheit wie für letzteres selbst.

Salze des ψ -Oxycarbinols.

Chlorid, nach unsrer Auffassung:



Die aus der salzsauren Lösung des ψ -Oxycarbinols sich ausscheidenden, bräunlich-roten oder braunorangen Krystalle wurden stark abgesaugt, mit 10-proz. Salzsäure gewaschen und zur Analyse im Exsikkator (nicht im Vakuum, in dem sie langsam Salzsäure abspalten!) über Calciumchlorid und Natronkalk getrocknet.

0,1890 g Subst. gaben 0,4950 g CO₂ und 0,0974 g H₂O

0,1742 g Subst. gaben 0,0675 g AgCl (nach *Carius*)

0,2012 g Subst. gaben 0,0866 g AgCl (nach *Carius*)

C₂₁H₁₈O₃·HCl Ber. C 71,06 H 5,40 Cl 9,99%
 Gef. „ 71,43 „ 5,76 „ 9,58; 10,64%

Das so erhaltene Chlorid beginnt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 78° und 85° zu erweichen und schmilzt schliesslich klar bei ungefähr 93° unter tief braunroter Färbung. — Sehr bequem und glatt kann man das Chlorid auch erhalten, wenn man das durch Ausfällen mit Kohlendioxyd vorgereinigte ψ -Oxycarbinol in Alkohol löst und in der Kälte mit 10-proz. Salzsäure bis zur Trübung versetzt. Das Nitrat wurde aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von 12-proz. Salpetersäure abgeschieden in Form eines aus orangebraunen, mikroskopischen Prismen bestehenden Krystallpulvers. Es kann im Vakuum über Calciumchlorid und Natronkalk ohne Zersetzung getrocknet werden und schmilzt dann scharf bei 117,5°.

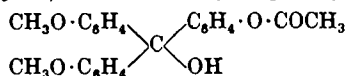
0,1756 g Subst. gaben 0,4262 g CO₂ und 0,0862 g H₂O

C₂₁H₁₉O₆N Ber. C 66,12 H 5,02%

Gef. „ 66,20 „ 5,49%

Das Sulfat und das Perchlorat kann man in analoger Weise wie das Nitrat gewinnen. Das Sulfat krystallisiert in langen, glänzenden, orangebraunen Nadeln, das Perchlorat in ziemlich grossen, meist sechseitigen, schimmernden, orangebraunen Prismen.

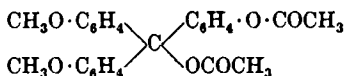
4-Acetoxy-4', 4''-dimethoxy-triphenylcarbinol.



Das *p*-Oxy-carbinol lieferte bei der Acetylierung mit Acetanhydrid und entw. Natriumacetat ohne Schwierigkeit ein Produkt, das aus Xylol + Petroläther in Form von fast farblosen, mikroskopischen, zu dichten, warzenförmigen Aggregaten vereinigten Täfelchen krystallisiert. Sie schmelzen nach ganz kurz vorhergehendem Erweichen bei 104,5—106°. Zur Analyse bei 60° getrocknet.

0,1536 g Subst. gaben 0,4124 g CO₂ und 0,0848 g H₂O
 C₂₃H₂₂O₅ Ber. C 72,98 H 5,86%
 Gef. „ 73,22 „ 6,17%

Ein Diacetylprodukt

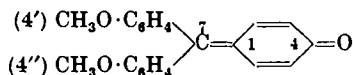


müsste 71,40% O und 5,75% H enthalten. Es liegt also ein Monoacetylderivat vor, dem man, da es in verdünnter, kalter Kalilauge unlöslich ist, die Formel der Überschrift zuschreiben darf, zumal es sich gezeigt hat, dass ähnliche Chinoide beim Acetylieren sich den entsprechenden benzoiden Oxy-carbinolen gleich verhalten. Aurin z. B. liefert dabei Triacetoxy-triphenylcarbinol¹⁾.

*Herzig*²⁾ hat sein Dimethylo-aurin-Präparat sowohl mit Acetanhydrid allein, als auch unter Zusatz von Natriumacetat zu acetylieren versucht, dabei jedoch unbefriedigende Resultate erhalten. Bei Verwendung von Acetanhydrid + konz. Schwefelsäure gelangte er nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol zu einer Verbindung vom Smp. 136—138°, die allem Anschein nach nicht nur acetyliert, sondern ausserdem im Carbinolhydroxyl äthyliert war.

Unser (krystallisiertes) Monoacetylprodukt blieb beim Kochen mit Äthylalkohol unverändert.

*7,7-(4', 4''-Dimethoxy-diphenyl)-1,4-chinomethan*³⁾.
 (Dimethylo-aurin.)



Wie schon erwähnt, hat *Herzig* die Verbindung vom Smp. 58 bis 62°, welche wir als Dimethoxy-*p*-oxy-triphenyl-carbinol auf-

¹⁾ *J. Herzig* und *Smoluchowski*, M. 15, 73 (1894) und *J. Herzig*, M. 17, 191 (1896).

²⁾ M. 29, 656 (1908).

³⁾ Bezifferung nach B. 45, 1436. Anm. (1912).

fassen, bereits erhalten, als er Dimethylo-aurin aus Salzsäure krystallisierte, indem das primär entstehende Chlorid eine Hydrolyse erfuhr. Einen besonderen Namen legte *Herzig* seinem Produkt vom Smp. 57—65° nicht bei, sagt aber, dass man es etwa als ein Hydrat des Dimethylo-aurins auffassen könnte. Durch Erhitzen auf 110° spaltete der Körper eine Molekel Wasser ab unter Bildung des Dimethylo-aurins selbst, dessen Schmelzpunkt *Herzig* (l. c. S. 656) bei 183—186° fand. Auch unser ψ -Oxycarbinol (durch das Chlorid gereinigt) ging, auf 120—150° (Badtemperatur) einige Zeit erhitzt, in Dimethylo-aurin über, das aus einer Lösung in Chloroform auf Zusatz von Äther in braungelben, flachen Prismen, die einen Stich ins Orange aufwiesen, krystallisierte und bei 186,5—187° schmolz.

In unerwarteter Weise gelangten wir auch zum Dimethylo-aurin, als wir eine ätherische Lösung des aus alkalischer Lösung mit Kohlendioxyd ausgefällten ψ -Oxy-dimethoxy-triphenylcarbinols teilweise der freiwilligen Verdunstung überliessen. Dabei schied sich das Chinoid als hell-orangerotes Krystallpulver in einer Ausbeute von ungefähr 25% aus¹⁾. Das Chinoid bildete dann glänzende, dicke, meist sternförmig vereinigte Prismen. In Methyl- oder Äthylalkohol löst es sich bei Siedehitze ziemlich schwer, ziemlich leicht dagegen in Aceton oder Benzol und noch leichter in Eisessig. Die Analyse eines aus Äther auskrystallisierten (nicht umkrystallisierten), bei 70° getrockneten Präparates erwies, dass in der Tat Dimethylo-aurin und nicht das erwartete Carbinol vorlag.

0,1742 g Subst. gaben	0,5046 g CO ₂	und	0,0964 g H ₂ O
C ₂₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C 79,21	H 5,70%	
	Gef. „ 79,00	„ 6,19%	

Das Carbinol (C₂₁H₂₀O₄) müsste 74,96% C und 6,00% H enthalten.

Das Dimethylo-aurin-Präparat von *Herzig* ergab ihm bei der Methoxylbestimmung Werte, die zwischen 15,74% und 18,10% lagen. Unsere Dimethylo-aurin-Proben lieferten befriedigend stimmende Resultate (im Apparat von *Hans Meyer*²⁾), wenn wir die Substanz nach dem Vorschlag von *Baeyer* und *Villiger*³⁾ zunächst in 10—15 cm³ Eisessig gelöst und dann erst die Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) hinzugesetzt hatten. Die Abspaltung des Methyljodids begann unter diesen Bedingungen später als gewöhnlich und war erst nach 2—3 Stunden beendet.

0,2654 g Subst. gaben	0,4031 g AgJ
0,2866 g Subst. gaben	0,4136 g AgJ
C ₁₉ H ₁₂ O(OCH ₃) ₂	Ber. OCH ₃ 19,50
	Gef. „ 20,04; 19,02%

¹⁾ Über die Aufarbeitung der ätherischen Mutterlaugen vergleiche bei „Spaltung“.

²⁾ *H. Meyer*, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“, 3. Aufl. 1916, S. 746.

³⁾ *B.* 35, 1199 (1902).

Herzig diskutiert die zu niedrig ausgefallenen Resultate seiner Methoxylbestimmungen und sagt dabei, dass eine Befreiung seines Dimethylo-aurins von etwa beigemengtem Monomethyläther mittels Alkali nicht durchführbar war, weil das „Dimethylo-aurin unerwarteterweise in Alkali löslich ist“. Diese Angabe trifft für das von uns hergestellte Dimethylo-aurin nicht zu. In überschüssiger, normaler oder halbnormaler Kalilauge hatte sich das trockene, fein gepulverte Chinoid selbst nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur nur zum kleineren Teil gelöst. Als 0,31 g (1 Millimol) mit 3 cm³ n. Kalilauge (3 Millimol) gekocht wurden, wurde erst nach etwa 20 Minuten eine klare Lösung erhalten.

Eine sichere Erklärung für den abweichenden Befund *Herzig's* können wir nicht geben, vermuten jedoch, dass er bei diesem Versuche nicht Dimethylo-aurin, sondern das Hydrat (ψ -Oxycarbinol) in den Händen hatte. Er sagt nämlich, dass die beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine entfärbte, alkalische Lösung von Dimethylo-aurin sich ausscheidende, nahezu farblose Substanz sich unter der Hand in Dimethylo-aurin umwandelt. Dieser so ausgefällte, orangefarbene Niederschlag dürfte aber nicht aus Dimethylo-aurin, sondern aus einem nicht ganz reinen ψ -Oxytriphenylcarbinol bestanden haben, das in der Tat beim Schütteln mit normaler Kalilauge von Zimmertemperatur, wenn auch nicht augenblicklich, ohne Färbung aufgenommen wird, wie bereits angegeben.

Spaltung des ψ -Oxytriphenylcarbinols.

Wie erwähnt, anhydriert sich das ψ -Oxytriphenylcarbinol beim teilweisen Verdunsten seiner ätherischen Lösung zu etwa ein Viertel zu Dimethylo-aurin, das auskrystallisiert. Wird dieses abfiltriert und das Filtrat bis zur völligen Verdunstung des Äthers sich selbst überlassen, so hinterbleibt ein dickes, bräunliches Öl. Löst man dieses abermals in Äther und lässt die Lösung offen stehen, so scheidet sich jetzt ein schwach rosa gefärbter Körper in schönen Krystallen aus. Die ätherischen Mutterlaugen derselben ergeben bei völligem Verdunsten neben einem stark nach Phenol riechenden Öl noch eine kleine Menge der gleichen Krystalle. (Gesamtrohausbeute 40%). Sie wurden nach dreimaliger Krystallisation aus Methylalkohol als 4,4'-Dimethoxy-benzophenon (Smp. 143—144°)¹⁾ identifiziert, sowohl durch den direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat, wie auch durch zwei gut stimmende Analysen. Auch das in üblicher Weise hergestellte Oxim dieses Ketons besass den von *Gattermann*²⁾ angegebenen Schmelzpunkt von 133°.

Man könnte vermuten, dass das verwendete ψ -Oxycarbinol bereits vor der Lösung in Äther infolge einer teilweisen Spaltung

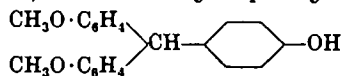
¹⁾ Smp. nach *Bösler*, B. 14, 328 (1881): 144°; nach *Edm. Schmitz*, Thèse, Fribourg 1907, S. 23ff.: 145°. ²⁾ B. 28, 2870 (1895).

durch Kalilauge schon Dimethoxy-benzophenon enthalten hätte, doch ist diese Annahme auszuschliessen, weil besondere Versuche ergeben hatten, dass das mit Kohlendioxyd ausgefällte (noch feuchte) ψ -Oxycarbinol von Kalilauge schon in der Kälte vollkommen klar gelöst wurde, also kein Keton enthielt.

Dieser Befund erinnerte daran, dass das Aurin nach *Caro* und *Graebe*¹⁾ beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250° in 4,4'-Dioxy-benzophenon und Phenol zerfällt.

Dass die analoge Spaltung in unserm Falle beim blossen Verdunsten der ätherischen Lösung vor sich ging, ist überaus merkwürdig. Man weiss, dass sich in verdunstendem Äther durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes in kleiner Menge verschiedene Stoffe, z. B. Peroxyde bilden, vielleicht — glauben wir — auch solche, die katalytisch die Spaltung des ψ -Oxycarbinols bewirkten²⁾. Vergleiche auch die nachstehend beschriebene, analoge Spaltung des ψ -Oxycarbinols aus o-Kresol.

4-Oxy-4',4''-dimethoxy-triphenylmethan.



Herzig's Versuche zur Reduktion seines Dimethylo-aurins führten nicht zum Ziele. Dagegen liess sich unser ψ -Oxycarbinol (1 g) zum entsprechenden Methan reduzieren, wenn seine Lösung in 95-proz. Essigsäure (10—15 cm³) nach allmählicher Zugabe von geraspelttem Zink (2—3 g) solange in gelindem Sieden erhalten wurde, bis ihre anfangs dunkelrote Farbe in eine schwach gelbliche übergegangen war. Die filtrierte Lösung liess beim Übersättigen mit verdünntem Ammoniakwasser rosa gefärbte Öltröpfchen ausfallen, die nach einiger Zeit in eine zähe Masse übergingen. Diese wurde in 5-proz. Kalilauge gelöst und mit Kohlendioxyd — jetzt halbfest — wieder ausgefällt und auf porösem Ton getrocknet. Aus Eisessig + Wasser oder aus Chloroform + Ligroin wiederholt umkrystallisiert, bildet sie verhältnismässig grosse, schwach bräunlich-gelbe, prismatische Tafeln, die von etwa 52° an erheblich erweichen und unscharf bei 70,5—73,5° schmelzen. In den üblichen Lösungsmitteln ist das Methan bei schwachem Anwärmen leicht löslich, in Chloroform oder Eisessig schon in der Kälte.

Analyse der im Vakuum über Natronkalk getrockneten Substanz:

0,1712 g Subst. gaben 0,4958 g CO₂ und 0,1014 g H₂O

C₂₁H₂₀O₃ Ber. C 78,71 H 6,29%

Gef. „ 78,98 „ 6,62%

Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Verbindung zunächst braunorange und schliesslich orangerot, was vielleicht auf einer Umlagerung in die entsprechende ψ -Form beruht.

¹⁾ B. II, 1348.

²⁾ *Meyer* und *Jacobson*, Lehrbuch, II. Aufl., 1. Band, 1. Teil, S. 297 ff.

rhombenförmige Täfelchen (aus Methylalkohol + Wasser). Smp. 134—136°. Der reine Ester ist in der Siedehitze (in auffallendem Gegensatz zum rohen) in Methylalkohol nur sehr schwer löslich, schwer auch in Ligroin, Äther oder Petroläther, leicht dagegen in kaltem Benzol.

0,1954 g Subst. gaben 0,5284 g CO₂ und 0,1152 g H₂O

C ₂₅ H ₂₆ O ₅	Ber. C 73,86	H 6,45%
	Gef. „ 73,75	„ 6,59%

Kohlenoxydabspaltung.

Die Entcarbonylierung der vorliegenden Säure wurde ganz so wie bei ihrem aus Phenol erhaltenen Analogon ausgeführt. Das durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser ausgefällte, rotorange gefärbte Rohprodukt wurde zunächst mit kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung einige Stunden lang digeriert. Da es sich nicht direkt krystallisieren liess, wurde je 1 g desselben mit 6 cm³ 5-proz. Kalilauge kurze Zeit gekocht, wobei etwa ein Fünftel als zähe, tiefrote Masse (s. u.) ungelöst blieb. Aus der abfiltrierten erkalteten, nicht ganz farblosen alkalischen Lösung fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd zunächst ein weisser, dicker Niederschlag aus, der wiederum das gesuchte normale Carbinol vorstellen dürfte. Aber auch er wird innerhalb der Flüssigkeit sehr bald gelblich und schliesslich tief braunrot, indem er offenbar, wie das früher beschriebene Phenolderivat, in eine ψ -Form übergeht. Diese liess sich gleichfalls nicht direkt krystallisieren und wurde deshalb über das Carbinolchlorid gereinigt, indem sie in 10-proz. Salzsäure (unter Vermeidung längeren Kochens) gelöst wurde. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorid wurde abgesaugt und durch langes Digerieren und Auswaschen mit Wasser in das ψ -Oxycarbinol zurückverwandelt, das nach dem Trocknen bei etwa 125° erweichte und bei ungefähr 138 bis 140° schmolz. Das so gereinigte Präparat gab befriedigende Analysenzahlen.

0,1834 g Subst. gaben 0,5048 g CO₂ und 0,1038 g H₂O

C ₂₂ H ₂₂ O ₄	Ber. C 75,39	H 6,33%
	Gef. „ 75,07	„ 6,33%

Seine Lösung in kalter, konz. Schwefelsäure ist bräunlich-gelb bis bräunlich-orange gefärbt.

Der oben erwähnte, in wässriger Kalilauge nicht lösliche Anteil des Entcarbonylierungs-Rohproduktes dürfte aus dem entsprechenden Chinoid bestehen, da er sich beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge löst und diese Lösung (nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser) beim Übersättigen mit Kohlendioxyd das entsprechende ψ -Oxycarbinol liefert.

Das Chlorid des ψ -Oxycarbinols krystallisiert aus 10-proz. Salzsäure beim Erkalten in glänzenden, tief orange gefärbten, millimeterlangen Nadeln, die an Chromsäure-anhydrid erinnern. Mit Salzsäure ausgewaschen und über Natronkalk getrocknet, erscheinen sie im auffallenden Lichte bräunlich-violett, im durchfallenden bräunlich-

orange. Sie beginnen bei etwa 155° zu erweichen unter Dunkelfärbung, die stetig zunimmt, bis bei etwa 164° Zersetzung eintritt.

0,1930 g Subst. gaben 0,5088 g CO₂ und 0,1054 g H₂O

0,1724 g Subst. gaben 0,0665 g AgCl

C₂₂H₂₀O₃+HCl Ber. C 71,62 H 5,74 Cl 9,61%
 Gef. „ 71,90 „ 6,10 „ 9,53%

Leichter noch und quantitativ wird das gleiche Chlorid erhalten, wenn man eine kalte alkoholische Lösung des *ψ*-Oxycarbinols mit 10-proz. Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt.

0,2190 g Subst. gaben 0,0830 g AgCl Gef. 9,37% Cl

Das Nitrat (braunrotes, metallisch glänzendes Krystallpulver) und das Sulfat (orangeroter, krystallinischer Niederschlag) des Methyl-*ψ*-oxycarbinols fallen aus seinen alkoholischen Lösungen auf Zusatz von 12-proz. Salpetersäure bzw. 22-proz. Schwefelsäure aus.

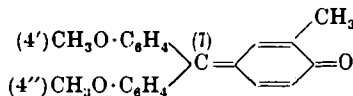
Das Perchlorat scheidet sich beim längeren Stehen einer alkoholischen, mit 70-proz. Perchlorsäure versetzten Lösung des *ψ*-Oxycarbinols als rotes Krystallpulver aus, das aus mikroskopischen Krystallwarzen besteht.

Bezüglich der Konstitution dieser Salze sei auf das früher Gesagte verwiesen.

Spaltung des 3-Methyl-*ψ*-(4-*oxy*-4',4''-dimethoxy-triphenylcarbinols).

Ähnlich dem *ψ*-Oxycarbinol (aus Phenol) wird auch sein Methyl-Homologon (aus *o*-Kresol) beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung gespalten. Das entsprechende Chinoid bildete sich im letzteren Falle nicht; dagegen konnten auch hier aus 2 g des Carbinols fast 1 g 4,4'-Dimethoxybenzophenon und eine sehr kleine Menge Anissäure isoliert werden.

3-Methyl-7,7-(4',4''-dimethoxy-diphenyl)-1,4-chinomethan.



Wurde das *ψ*-Oxycarbinol aus *o*-Kresol, das durch Hydrolyse seines Chlorides erhalten worden war, in einem Glycerinbade von 180° (nicht höher!) unter Überleiten von trockenem Kohlendioxyd erhitzt, so spaltete es schon von 120° an quantitativ die äquimolekulare Menge Wasser ab, indem sich das zugehörige Chinoid bildete.

0,3040 g Subst. gaben 0,0146 g Wasser ab.

C₂₂H₂₂O₄-H₂O Ber. H₂O 5,14 Gef. H₂O 4,80%

Der fein gepulverte, rotbraune, rohe Erhitzungsrückstand krystallisiert ziemlich schwer aus Äther + Ligroin oder + Petroläther beim teilweisen Verdunsten dieser Lösungen in orangegelben, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen oder auch in Form von federförmig angeordneten, langgestreckten Nadeln, die bei 122—124° schmelzen und beim Umkrystallisieren aus Alkohol diesen Schmelzpunkt beibehalten. In 5—10-proz. Kalilauge ist das vorliegende Chinoid selbst bei einigem Kochen so gut wie unlöslich. In absolutem Äther ist es schwer löslich.

0,1702 g Subst. gaben 0,4968 g CO₂ und 0,0972 g H₂O

C₂₂H₂₀O₃ Ber. C 79,48 H 6,07%
 Gef. „ 79,61 „ 6,38%

2-Oxysäure (s. u.). Es wird mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung erhitzt, wobei das Lacton ungelöst bleibt. Die aus dem alkalischen Filtrat mit Salzsäure ausgefällte 4-Oxysäure bildet, zweimal aus Eisessig + Wasser krystallisiert, farblose, mikroskopische, zu kugeligen Büscheln vereinigte Prismen, die bei 219° erweichen und sich unter tiefer Bräunung bei 222—223° zersetzen.

0,1716 g Subst. gaben 0,4588 g CO₂ und 0,0934 g H₂O
 $C_{23}H_{22}O_5$ Ber. C 72,98 H 5,86%
 Gef. „ 72,92 „ 6,08%

In kochendem Alkohol oder Eisessig ist die Säure ziemlich schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther unlöslich. In kalter, konz. Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinroter Farbe unter nur geringer Entwicklung von Kohlenmonoxyd, wobei der Geruch des m-Kresols wahrnehmbar wird.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und kann, wie auch das Ammoniumsalz, durch Aussalzen leicht erhalten werden.

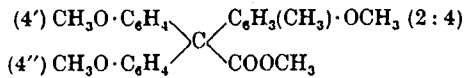
Das Silbersalz, das ziemlich lichtempfindlich ist, kann als feiner, weisser Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes gefällt werden.

0,2430 g Subst. gaben 0,0537 g Silber
 $C_{23}H_{21}O_5Ag$ Ber. Ag 22,20 Gef. Ag 22,10%

Die Acetylverbindung, wie üblich dargestellt, krystallisiert aus Eisessig + Wasser in farblosen, mikroskopischen, kurzen Prismen oder Täfelchen, die von 196° an erweichen und bei 199,5—202° schmelzen. Sie ist auch aus Benzol gut krystallisierbar.

0,1760 g Subst. gaben 0,4590 g CO₂ und 0,0958 g H₂O
 $C_{23}H_{24}O_6$ Ber. C 71,39 H 5,75%
 Gef. „ 71,43 „ 6,08%

2-Methyl-4, 4', 4''-trimethoxy-triphenylelessigsäure-methylester.



Dargestellt aus 2 g der obigen p-Oxysäure, 1,1 g Kaliumhydroxyd, 2,3 g Jodmethan, 10 cm³ Methylalkohol, durch vierstündiges Erhitzen im Rohr auf 100°. Farblose, mikroskopische, sechsseitige Täfelchen aus Methylalkohol. Smp. 154°.

0,1744 g Subst. gaben 0,4728 g CO₂ und 0,1050 g H₂O
 $C_{23}H_{26}O_5$ Ber. C 73,86 H 6,45%
 Gef. „ 73,93 „ 6,73%

Kohlenoxydabspaltung.

Während die meisten substituierten Triarylessigsäuren sich durch Lösen in konz. Schwefelsäure fast quantitativ entcarbonylieren lassen¹⁾, war dies bei der 2-Methyl-4-oxotriphenylelessigsäure (aus Benzilsäure und m-Kresol) nicht der Fall²⁾. Die Kohlenoxydabspaltung ergab höchstens etwa 10% der theoretisch möglichen Ausbeute an dem entsprechenden Carbinol, aber keineswegs immer; sie führte

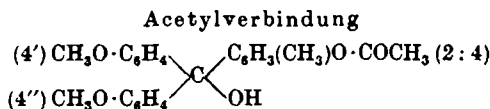
¹⁾ *Bistrzycki* und *v. Siemiradzki*, B. **39**, 59 (1906).

²⁾ *Bistrzycki* und *Zurbriggen*, B. **36**, 3564 (1903).

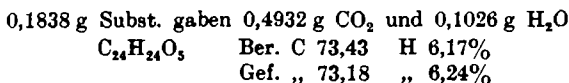
öfters zu andern Produkten. Wie sich aus späteren Beobachtungen von *Bistrzycki* und *K. Czechowski*¹⁾ bei der 2,4-Dimethoxytriphenyl-essigsäure (aus Benzilsäure und Resorcindimethyläther) ergibt, beruht der anormale Verlauf der Entcarbonylierung bei diesen beiden Säuren darauf, dass sie durch die konz. Schwefelsäure überraschend leicht teilweise in Benzilsäure und m-Kresol, bzw. Resorcindimethyläther gespalten werden. Der Betrag dieser merkwürdigen Spaltung kann, wie es scheint, durch Verwendung von geringeren Mengen konz. Schwefelsäure als den gewöhnlichen vermindert werden.

Ganz ähnlich liegen nun die Verhältnisse bei der Säure aus Anisilsäure und m-Kresol. Sie wurde selbst dann zum grössten Teil in Anisilsäure und m-Kresol zerlegt, als 7 g der Säure mit nur 35 cm³ konz. Schwefelsäure übergossen und die Mischung 1 Stunde stehen gelassen wurde. Wurde die fuchsinrote, schwefelsaure Lösung in Eiswasser gegossen, so schied sich ein rotorange gefärbter, halbester Niederschlag aus, dem durch mehrstündiges Stehenlassen mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung die gebildete Anisilsäure entzogen werden konnte. Sie wurde qualitativ und durch Verbrennung mit Sicherheit als solche charakterisiert.

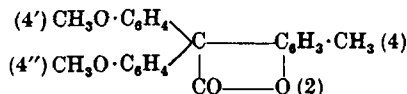
Der in Bicarbonat unlöslich gebliebene Anteil wurde in warmer, 5-proz. Kalilauge gelöst und mit Kohlendioxyd wieder ausgefällt, wobei er sich zunächst weiss abschied, bald aber orange und schliesslich rötlich wurde. Ihn in eine gut charakterisierte, einheitliche Form zu bringen, gelang bisher nicht. Dagegen lieferte dieses ψ-Oxy-carbinol in der üblichen Weise eine gut krystallisierte



Sie scheidet sich aus Schwefelkohlenstoff + Ligroin in fast farblosen, warzenförmigen Krystallaggregaten aus, die bei 139,5° erweichen und bei 143,5° ganz klar schmelzen.



4-Methyl-2-oxo-4', 4''-dimethoxy-triphenyllessigsäure-lacton.



Das bei der Kondensation von Anisilsäure mit m-Kresol gebildete Lacton der 4-Methyl-2-oxysäure, das durch Natriumbicarbonat von der zugleich entstandenen 4-Oxysäure getrennt worden war (s. o.), hatte sich in einer Ausbeute von etwa 25% der Theorie gebildet. Es krystallisiert aus Äther + Ligroin bei teilweisem Ver-

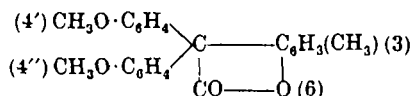
¹⁾ Vgl. *Czechowski*, Diss., Freiburg (Schweiz), 1913, S. 68, sowie *Pannwitz*, Diss. Stuttgart, 1910, S. 40, wie auch *Baeyer*, A. 372, 88 (1910).

dunsten der Mischung in schön ausgebildeten, farblosen, millimeterlangen, vier- oder sechsseitigen Prismen, die nach einigem Erweichen bei 98,5—100,5° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie in der Hitze leicht löslich. In kalter, konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit tiefer blauvioletter Farbe.

0,1700 g Subst. gaben 0,4788 g CO₂ und 0,0895 g H₂O
 $C_{23}H_{20}O_4$ Ber. C 76,63 H 5,60%
 Gef. „ 76,81 „ 5,88%

IV. Anisilsäure und p-Kresol.

3-Methyl-6-oxy-4', 4''-dimethoxy-triphenylsäure-lacton.



Wie zu erwarten war, kondensiert sich die Anisilsäure mit p-Kresol unter den beim o-Kresol angegebenen Bedingungen zu einem mit dem eben beschriebenen isomeren Lacton. Das durch Eingiessen in Wasser ausgefällte, schwach rosa gefärbte Reaktionsprodukt, das erst nach zweitägigem Stehen fest wurde, krystallisiert aus absolutem Alkohol oder Eisessig in rhombenförmigen Täfelchen. Sie sind in beiden Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Sie erweichen bei 112° und schmelzen bei 113—115°.

0,1804 g Subst. gaben 0,5056 g CO₂ und 0,0956 g H₂O
 $C_{23}H_{20}O_4$ Ber. C 76,63 H 5,60%
 Gef. „ 76,44 „ 5,92%

Auch dieses Lacton löst sich beim Zerreiben mit kalter, konz. Schwefelsäure mit tief violettblauer Farbe.

Die Paarungen der Anisilsäure mit den einfachsten zweiwertigen und dreiwertigen Phenolen sind gleichfalls bereits ziemlich eingehend untersucht worden. Näheres hierüber findet sich in den Dissertationen von *Jablonski*¹⁾ bzw. von *Max Landolt*²⁾.

I. Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz.

¹⁾ *St. v. Jablonski*, Diss., Freiburg (Schweiz), 1918, S. 81ff.

²⁾ *Max Landolt*, Diss., Freiburg (Schweiz), 1930, S. 92ff.

Polyterpene und Polyterpenoide LXX¹⁾.

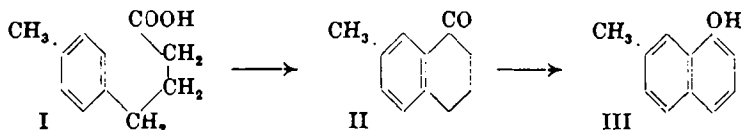
Synthese des Pimanthren-chinons

von L. Ruzicka und H. Waldmann²⁾.

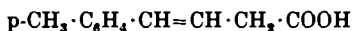
(27. V. 32.)

Wir haben nach einem Weg gesucht, der die Herstellung von Reten und verschiedenen anderen Alkyl-phenanthrenen, die von *Ruzicka* und Mitarbeitern bei der Dehydrierung von Diterpenen erhalten wurden, in eindeutiger Weise erlauben würde. Die Synthese der einfachsten dieser Kohlenwasserstoffe, des Retens und des Pimanthrens³⁾, deren Konstitution in einwandfreier Weise aufgeklärt ist, bietet nur insofern ein direktes Interesse, als dadurch die Zuverlässigkeit der synthetischen Methode zur Konstitutionsaufklärung der Trialkyl-phenanthrene geprüft werden kann. Es sei zunächst eine synthetische Herstellung des Pimanthren-chinons beschrieben.

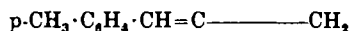
Ausgegangen wurde vom 7-Methyl-1-oxy-naphtalin (III), das von *Krollpfeiffer* und *Schäffer*⁴⁾ durch Überführung der γ -(p-Tolyl)-buttersäure (I) mit starker Schwefelsäure ins 7-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin (II) und Erhitzen des Monobromderivats des letzteren mit Diäthylanilin gewonnen wurde. Wir haben diese Methode insofern modifiziert, als wir das Keton II aus dem Säurechlorid mit Aluminiumchlorid herstellten und dann durch Erhitzen mit Schwefel, nach einer Patentanmeldung der *I. G. Farbenindustrie*⁵⁾, ins Naphtol überführten.



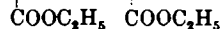
Wir hatten auch andere Methoden zur Gewinnung dieses Naphtols versucht, die sich aber als weniger günstig oder unbrauchbar erwiesen haben. Die durch Kondensation von p-Tolylaldehyd mit Natriumsuccinat hergestellte γ -(p-Tolyl)-isocrotonsäure (IV) lieferte beim Erhitzen nur geringe Mengen des Naphtols III. Ferner wurde durch Kondensation von p-Tolylaldehyd und Brombernsteinsäure-ester mit Zink der Diester V hergestellt. Die daraus gewonnene Säure lieferte beim Erhitzen keine Spur Naphtol.



IV



V



¹⁾ LXIX. Mitt. vgl. Helv. 15, 681 (1932).

²⁾ Diplomarbeit *H. Waldmann* vom März 1931. Die Abhandlung von *R. D. Hawthorth*, Soc. 1932, 1125, nötigt uns zur Veröffentlichung unserer nur teilweise abgeschlossenen Arbeit, deren Beendigung aus äusseren Gründen zurückgestellt wurde.

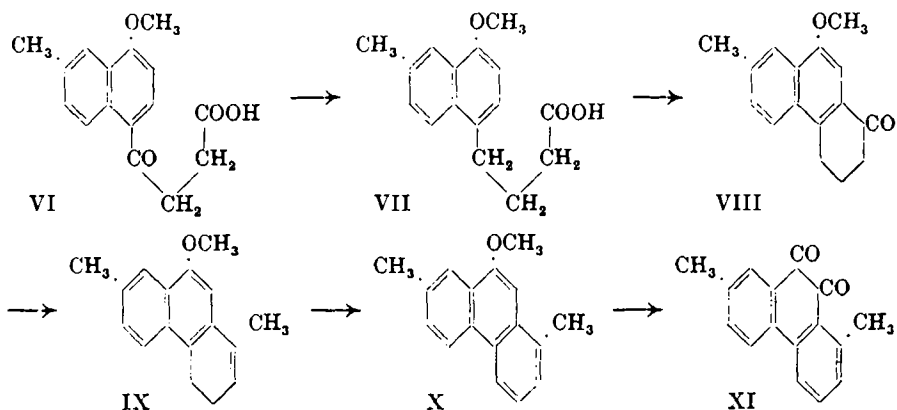
³⁾ Helv. 14, 233 (1931).

⁴⁾ B. 56, 620 (1923).

⁵⁾ Deutsche Anmeldung J 37678, IV 12 q (17).

Den Methyläther des Naphtols III kondensierten wir mit Bernsteinsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid zur Ketosäure VI. Der eigentliche Zweck der Verwendung des Methyläthers war, den bei der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion nach para dirigierenden Einfluss der Methoxygruppe zur Erzielung eines eindeutigen Reaktionsverlaufes auszunützen.

Wir haben uns durch Umsetzung von α -Naphtol-methyläther mit Bernsteinsäure-anhydrid zur entsprechenden Ketosäure und Oxydation derselben zur 1,4-Methoxy-naphtoesäure überzeugt, dass die Kondensation tatsächlich in p-Stellung zum Methoxyl stattfindet.

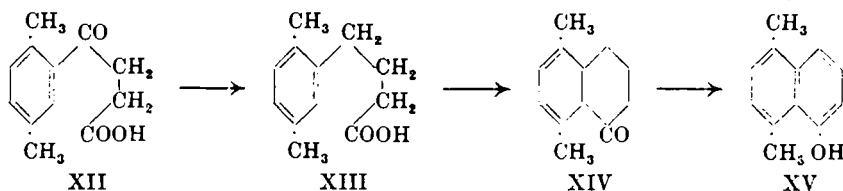


Die Ketosäure VI wurde nach *Clemmensen* zur Säure VII reduziert und deren Chlorid, entsprechend dem Befund von *Schröter, Müller* und *Huang*¹⁾ bei der nicht substituierten γ -(Naphtyl-1)-buttersäure, durch Destillation im Vakuum in guter Ausbeute ins Keton VIII übergeführt. Das Umsetzungsprodukt desselben mit Methylmagnesiumjodid (IX) dehydrierte man mit Selen zum 1,7-Dimethyl-9-methoxy-phenanthren (X). Es wurde verzichtet, daraus den Kohlenwasserstoff herzustellen, da die freien Phenanthrole in Gegenwart von Säuren erfahrungsgemäss leicht in dimolekulare Äther übergehen. Wir haben uns zunächst durch einen Vorversuch beim 9-Methoxy-phenanthren überzeugt, dass sich daraus durch Oxydation mit Chromsäure glatt das Phenanthren-chinon gewinnen lässt. Der Verlauf der Oxydation beim Methoxyprodukt X ist zwar weniger glatt, es liess sich aber doch durch Behandlung des Rohprodukts mit o-Phenylendiamin ein bei 194—195° schmelzendes Chinoxalin gewinnen, das mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Chinoxalin des aus Dextro-pimarsäure hergestellten Pimanthren-chinons²⁾ (XI) gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

¹⁾ B. 62, 645 (1929).

²⁾ Helv. 6, 691 (1923).

Dieser synthetische Weg kann nun in verschiedener Weise zur Gewinnung der anderen, für die Konstitutionsaufklärung von Diterpenverbindungen wichtigen, trialkylierten Phenanthrene ausgebaut werden, worüber in folgenden Abhandlungen ausführlicher berichtet werden soll. Hier seien zunächst die Vorarbeiten für eine analoge Synthese des 1,4,7-Trimethyl-phenanthrenchinons angeführt.



Die nach *Claus*¹⁾ hergestellte Ketosäure XII wurde nach *Clemmensen* reduziert und die erhaltene Säure XIII übers Chlorid ins Keton XIV übergeführt, das nach Dehydrierung mit Schwefel das Naphtol XV lieferte. Der Methyläther des letzteren könnte dann in der oben beschriebenen Weise ins Chinon des 1,4,7-Trimethylphenanthrens umgewandelt werden.

Ein anderer Weg zur Synthese des erwähnten Trimethylphenanthrens ist gegeben durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf die Ketosäure VI, katalytische Hydrierung der zu erwartenden ungesättigten Säure²⁾ und nochmalige Umsetzung des daraus zu gewinnenden 4,7-Dimethyl-1-keto-9-methoxy-tetrahydrophenanthrens mit Methylmagnesiumjodid. Die ausserdem auf Grund unserer Abbauversuche³⁾ wünschenswerte Synthese des 1,2,7-Trimethylphenanthrens wird durchführbar sein durch Methylierung des Ketons VIII mit Natriumamid und Methyljodid und Umsetzung des erhaltenen Methylketons mit Methylmagnesiumjodid.

Alle diese Methoden erlauben natürlich durch Einführung einer Isopropylgruppe in der Stellung 7 die entsprechenden Retenderivate zu gewinnen.

Experimenteller Teil.

γ-(p-Tolyl)-isocrotonsäure (IV).

Verschiedene Änderungen der Versuchsbedingungen erlaubten nicht, über eine etwa 20-proz. Ausbeute hinaus zu gelangen. Es sei hier daher nur die Darstellung nach der alten *Fittig*'schen²⁾ Vorschrift beschrieben.

23 g p-Toluylaldehyd, 21 g Natriumsuccinat und 12 g Essigsäureanhydrid wurden 6 Stunden auf 110° erhitzt. Nach dem Abdestillieren

¹⁾ B. 20, 1374 (1887).

²⁾ Vgl. eine analoge Reaktionsreihe, durchgeführt von *Rupe* und *Steinbach*, B. 44, 584 (1911).

³⁾ Helv. 14, 545 (1931) und die folgende Abhandlung.

des überschüssigen Aldehyds mit Wasserdampf wurde angesäuert und die γ -(p-Tolyl)-isocrotonsäure mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Erhalten wurden 5 g Rohprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 111—112° schmolz.

3,993 mg Subst. gaben 10,93 mg CO₂ und 2,37 mg H₂O
 $C_{11}H_{12}O_2$ Ber. C 74,96 H 6,87%
 Gef. „ 74,65 „ 6,64%

Verschiedene Versuche, die γ -(p-Tolyl)-isocrotonsäure ins Naphtol III überzuführen, verliefen unbefriedigend. Beim Erhitzen auf 300° wurden z. B. nur 5% Naphtol gebildet.

1-(p-Tolyl)-1-propen-2,3-dicarbonensäure (vgl. deren Diester V).

12 g p-Tolylaldehyd und 25 g Monobrombernsteinsäure-ester wurden mit 10 g aktiviertem Zink und 20 cm³ Benzol mehrere Stunden gekocht. Nach der Aufarbeitung durch Schütteln mit Wasser und Salzsäure wurde das Umsetzungsprodukt mit überschüssigem Phosphortribromid 24 Stunden stehen gelassen. Das durch Schütteln mit Wasser und Sodalösung von den Phosphorverbindungen befreite Öl erhitze man zur Abspaltung von Bromwasserstoff mit Dimethylanilin auf 190°. Der resultierende bromfreie Körper wurde im Hochvakuum destilliert, wobei er unscharf und in der Hauptsache bei etwa 150° siedet. Durch Verseifen mit alkoholischer Lauge und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde eine geringe Menge der Säure erhalten, die unter Zersetzung bei 195—196° schmolz.

3,523 mg Subst. gaben 8,43 mg CO₂ und 1,73 mg H₂O
 6,682 mg Subst. verbrauchten 3,09 cm³ 0,02-n. Natronlauge
 $C_{12}H_{12}O_4$ Ber. C 65,43 H 5,50% Äquiv.-Gew. 110,0
 Gef. „ 65,26 „ 5,48% „ „ 108,1

Bei der trockenen Destillation der Säure wurde kein Naphtol gebildet.

7-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-naphtalin (II).

Die durch Kondensation von Toluol und Bernsteinsäure-anhydrid mit Aluminiumchlorid hergestellte β -(p-Toloyl)-propionsäure¹⁾ wurde nach der Methode von *Clemmensen* zur γ -(p-Tolyl)-buttersäure²⁾ (I) reduziert. Die Eigenschaften dieser Verbindungen entsprachen den in der Literatur angegebenen.

Das aus der Säure durch Erwärmen mit 2 Mol reinstem Thionylchlorid am Wasserbade hergestellte Chlorid sott bei 130° (11 mm). Letzteres wurde in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und zur gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid, das mit Schwefelkohlenstoff überschichtet war, allmählich zugegeben. Nach einstündigem Kochen

¹⁾ Nach *Limpricht*, A. 312, 110 (1900); siehe auch *Borsche*, B. 47, 1110 (1914).

²⁾ *Krollpfeifer* und *Schäfer*, B. 56, 620 (1923).

wurde aufgearbeitet und destilliert, wobei man das gesuchte Keton in fast 90-proz. Ausbeute als bei 134—136° (11 mm) siedendes Öl erhielt, das ganz erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus eisgekühltem Petroläther entsprechend den Literaturangaben¹⁾ bei 33° schmolz.

7-Methyl-1-methoxy-naphtalin (Methyläther von III).

Nach verschiedenen Vorversuchen wurde schliesslich folgende Arbeitsweise der Dehydrierung des Ketons II zum Naphtol eingehalten.

Das Keton wurde mit 0,9 Atom Schwefel und ungefähr der gleichen Gewichtsmenge Kupfersulfid wie Schwefel zwei Tage im Ölbad auf 190—200° erhitzt. Höhere Temperatur ist dabei tunlichst zu vermeiden, da sonst die Ausbeute an Naphtol wesentlich geringer wird und die über 150° (0,5 mm) siedenden schwefelhaltigen Nebenprodukte zunehmen. Zur Aufarbeitung wurden die bis 150° (0,5 mm) siedenden Anteile abdestilliert, in Äther aufgenommen und mit 2-n. Natronlauge ausgezogen. Durch nochmalige Destillation der neutralen Anteile konnten durchschnittlich 25% der angewandten Ketonmenge regeneriert werden. Das Naphtol III wurde aus einem Gemisch von Petroläther und wenig Benzol umkrystallisiert. Seine Eigenschaften entsprechen den Literaturangaben¹⁾. Die Ausbeute betrug maximal etwa 45%. Das Naphtol wurde durch wiederholtes Behandeln mit Natronlauge und Dimethylsulfat in den Methyläther übergeführt, der bei 140° (10 mm) siedet und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 42—43,5° schmilzt.

Dehydrierungsversuche mit Selen, wobei auf etwa 280—300° erhitzt werden musste, ergaben nur geringe Ausbeuten an Naphtol.

β-(7-Methyl-1-methoxy-naphtoyl-4)-propionsäure (VI).

10 g des 7-Methyl-1-methoxy-naphtalins und die molekulare Menge Bernsteinsäure-anhydrid wurden in 40 cm³ Benzol gelöst, mit 2 Mol Aluminiumchlorid versetzt und unter häufigem Umschütteln drei Tage stehen gelassen. Das Aluminiumchlorid geht dabei allmählich in Lösung und die rote Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Eis und verdünnter Salzsäure, wobei die Hauptmenge des Kondensationsproduktes ausfällt. Nach dem Abfiltrieren desselben schüttelte man die Mutterlauge mit Äther aus. Zur Trennung von den neutralen Anteilen wurde die feste Säure in warmer verdünnter Sodalösung aufgelöst und die ätherische Lösung mit Sodalösung ausgezogen. Aus dem neutralen Anteil konnte man etwa 25% des 7-Methyl-1-methoxy-naphtalins regenerieren. Nach dem Ansäuern der Sodalösung erhielt man die rohe Säure als bei 160—165° schmelzendes Pulver. Das-

¹⁾ Krollpfeiffer und Schäfer, B. 56, 620 (1923).

selbe wurde in viel Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; erst nach dieser Vorbehandlung liess sich die Säure gut aus Methylalkohol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt stieg dabei bis auf 175—176°.

γ-(7-Methyl-1-methoxy-naphtyl-4)-buttersäure (VII).

2 g der Ketosäure VI wurden in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst und mit 50 g stark amalgamiertem Zink¹⁾ zum Sieden erhitzt. Dazu fügte man in einem Gusse 60 cm³ konzentrierter Salzsäure und kochte noch eine Stunde. Das Reaktionsgemisch wurde durch Destillation mit Wasserdampf von der Essigsäure befreit und, nach dem Abgiessen vom ungelösten Zink, mit Äther erschöpfend extrahiert. Die so erhaltene rohe Säure war ölig und wurde daher zur Reinigung durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure verestert. Der Methylester sott bei etwa 165° (0,5 mm). Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz er bei 62—63°. Die Ausbeute schwankte bei wiederholter Herstellung und betrug maximal 50%.

3,545 mg Subst. gaben 9,755 mg CO₂ und 2,345 mg H₂O
 C₁₇H₂₀O₃ Ber. C 74,96 H 7,41%
 Gef. „ 75,05 „ 7,40%

Durch Verseifung mit alkoholischer Lauge wurde die Säure gewonnen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 142° schmolz.

7-Methyl-9-methoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren (VIII).

Die Säure VII wurde in wenig Hexan suspendiert und mit einem grossen Überschusse an Thionylchlorid einige Stunden gekocht. Die flüchtigen Anteile wurden im Vakuum bei Zimmertemperatur abgeseugt. Bei der Destillation des Rückstandes im Hochvakuum ging ein Gemisch des gesuchten Ketons mit etwas der Ausgangssäure über. Letztere wurde durch Behandeln mit Sodalösung entfernt. Das Keton sott bei 190—193° (0,7 mm) und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Hexan bei 118—119°. Die Ausbeute betrug 50%.

3,935 mg Subst. gaben 11,50 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O
 C₁₆H₁₆O₂ Ber. C 79,96 H 6,72%
 Gef. „ 79,71 „ 6,63%

Mit Semicarbazid-acetat entstand ein schwerlösliches Semicarbazon, das nicht weiter untersucht wurde.

1,7-Dimethyl-9-methoxy-phenanthren (X).

Das Keton VIII wurde mit überschüssiger ätherischer Lösung von Methylmagnesiumjodid mehrere Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt befreite man durch Schütteln mit Thiosulfatlösung

¹⁾ Gearbeitet wurde unter Benützung der Angaben von *Jacobs* und *Gustus*, J. biol. Chem. 69, 649 (1926). Für obige Versuche wurde Zinkwolle angewendet.

vom Jod. Die erhaltene halb feste Masse stellt wohl ein Gemisch des zu erwartenden tertiären Alkohols und seines Wasserabspaltungsproduktes IX dar. Dasselbe wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Selen zuerst eine Zeitlang auf 290—300° und dann 20 Stunden auf etwa 260° erhitzt. Das Dehydrierungsprodukt sott bei etwa 165° (0,7 mm) und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 126—127°. Die Ausbeute war 50-prozentig.

3,971 mg Subst.	gaben 12,515 mg CO ₂ und 2,55 mg H ₂ O
3,180 mg Subst.	gaben 10,02 mg CO ₂ und 1,96 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₆ O	Ber. C 86,39 H 6,83%
	Gef. „ 85,95; 85,94 „ 7,19; 6,90%

Oxydation des 9-Methoxy-phenanthrens zum Phenanthrenchinon.

Das 9-Methoxy-phenanthren war nach den Angaben von *Japp* und *Findlay*¹⁾ hergestellt. 0,6 g desselben wurden in 2 cm³ Eisessig gelöst und mit 1,25 g Chromtrioxyd in 7 cm³ Eisessig 4 Stunden am Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich 0,35 g Phenanthren-chinon ab und beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser nochmals 0,15 g. Die Ausbeute betrug so fast 90%.

1,7-Dimethyl-phenanthrenchinon (XI).

0,13 g 1,7-Dimethyl-9-methoxy-phenanthren wurden in einigen Tropfen Eisessig aufgeschlämmt und mit 0,25 g Chromtrioxyd in 1,6 cm³ Eisessig am Wasserbade erwärmt. Da sich die Substanz dabei nicht völlig löste, wurde nach einiger Zeit nochmals 1,6 cm³ Eisessig zugefügt und noch 12 Stunden erwärmt. Es wurde darauf im Vakuum zur Trockne verdampft und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei schied sich ein etwas verschmierter, aber doch gut filtrierbarer Niederschlag ab. Zur Charakterisierung des darin enthaltenen Chinons wurde direkt das Chinoxalin hergestellt. Nach dem Auflösen des Niederschlages in einigen Tropfen Eisessig wurde mit 0,25 Gewichtsteilen o-Phenylen-diamin in methylalkoholischer Lösung versetzt. Vom sich sofort abscheidenden schmierigen Niederschlag wurde abgegossen und dann einige Zeit am Wasserbade erwärmt. Das dabei ausfallende Chinoxalin wurde abfiltriert und zweimal aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch umkrystallisiert. Die feinen Nadelchen schmelzen genau wie Pimanthren-chinoxalin bei 194—195° und die Mischprobe beider Substanzen zeigte keine Depression.

γ-(1,4-Dimethyl-phenyl)-buttersäure (XIII).

Aus p-Xylol und Bernsteinsäure-anhydrid wurde nach der Vorschrift von *Claus*²⁾ mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung die β-(1,4-Dimethyl-benzoyl)-propionsäure (XII) bereitet, die entsprechend seinen Angaben bei 81—82° (unkorr.) schmilzt³⁾. Die

¹⁾ Soc. 71, 1118 (1897).

²⁾ B. 20, 1374 (1887).

³⁾ Claus gibt 84° an, während *Muhr*, B. 23, 3215 (1895), einen Schmelzpunkt von 62° findet.

Reduktion der Säure nach *Clemmensen* wurde ausgeführt unter Zugabe der 10-fachen Menge amalgamierter Zinkspäne und soviel konz. Salzsäure, dass das Zink eben bedeckt war. Unter ständigem Einleiten von Chlorwasserstoff wurde 10 Stunden am Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute an der bei 177—179° (11 mm) siedenden Säure betrug fast 90%¹⁾.

1,4-Dimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphtalin (XIV).

Die weitere Verarbeitung der Säure XIII geschah nach den oben gegebenen Vorschriften. Der Siedepunkt des Säurechlorids lag bei 142—143° (11 mm). Beim Ringschluss mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff wurde ein bei 145° (10 mm) siedendes Keton erhalten, das selbst nicht krystallisierte, aber ein bei 228° schmelzendes Semicarbazon lieferte.

1,4-Dimethyl-5-methoxy-naphtalin (XV).

Das Keton wurde wie oben mit Schwefel dehydriert. Das entstandene Naphtol wurde direkt mit Dimethylsulfat veräthert. Der Siedepunkt des Methyläthers liegt bei etwa 150° (11 mm). Aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert schmilzt der Naphtoläther bei 68°.

3,751 mg Subst. gaben	11,51 mg CO ₂	und	2,55 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₄ O	Ber. C 83,82	H 7,58%	
	Gef. „ 83,69	„ 7,61%	

*Kondensation von α-Naphtolmethyläther mit Bernsteinsäure-anhydrid*²⁾.

29 g α-Naphtolmethyläther und 18,4 g Bernsteinsäure-anhydrid wurden in 300 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu allmählich 50 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 24-stündigem Stehen in der Kälte wurde bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung am Wasserbade erwärmt, dann mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure durchgeknetet. Durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Aceton oder Alkohol konnte die β-(1-Methoxy-naphtoyl-4)-propionsäure vom Smp. 171° erhalten werden. Zur Oxydation liess man 1 g der Substanz einen Tag mit einer Lösung von 3 g Brom und 3 g Natriumhydroxyd in 50 cm³ Wasser stehen. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Oxydationsproduktes von 234° stimmt überein mit dem in der Literatur für 1,4-Methoxy-naphtoesäure angegebenem.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

¹⁾ Die Säure war schon von *Claus*, J. pr. [2] 46, 479 (1892), nach einer anderen Methode hergestellt worden.

²⁾ Bearbeitet von *G. B. R. de Graaff*, Utrecht.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXI¹⁾.

Über den oxydativen Abbau der Dextro-pimarsäure

von L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff, M. W. Goldberg und B. Frank.

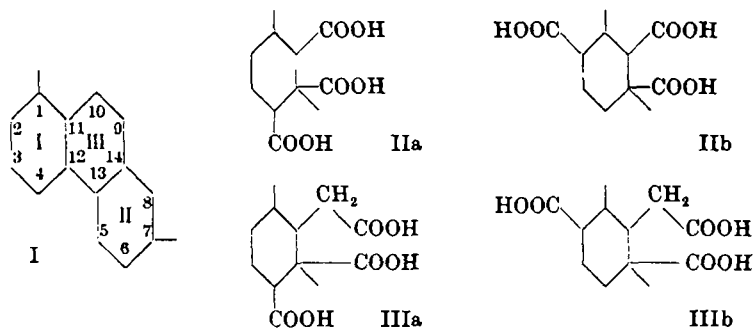
(27. V. 32.)

Nach unseren früheren Untersuchungen lassen sich über das Kohlenstoffgerüst der Dextro-pimarsäure folgende Aussagen machen:

1. Das Vorliegen eines tricyclischen zweifach ungesättigten Systems wird gestützt durch die Molekularrefraktion der Ester²⁾, sowie durch die Titration mit Benzopersäure und die katalytische Hydrierung zu einer gesättigten Tetrahydro-säure³⁾.

2. Die Dehydrierung mit Schwefel²⁾ oder Selen⁴⁾ zum Pimanthren (= 1,7-Dimethylphenanthren⁵⁾, I) gibt die Bindungsart von 16 Kohlenstoffatomen der Dextropimarsäure an, unter der Voraussetzung, dass bei der Dehydrierung keine Änderung des Kohlenstoffgerüsts stattgefunden hatte.

3. Die Überführung der Dextro-pimarsäure über das Dextro-pimarol ins Dextro-pimarin und die Dehydrierung des letzteren zu einem Methyl-pimanthren⁶⁾ ist, unter der eben geäußerten Voraussetzung, ein Beweis für die sekundäre Bindung der Carboxylgruppe an einer der Stellungen 2, 3, 4, 5, 6 oder 8 des Phenanthrengerüsts (siehe Formel I).



Wir haben inzwischen einige neue Beobachtungen beim oxydativen Abbau der Dextro-pimarsäure gemacht, die eine weitere Klärung der Frage nach dem Kohlenstoffgerüste dieser Harzsäure erlauben:

¹⁾ LXX. Mitt. siehe Helv. 15, 907 (1932).

²⁾ Helv. 6, 677 (1923).

⁵⁾ Helv. 14, 233 (1931) und die vorhergehende Mitteilung.

⁶⁾ Helv. 7, 875 (1924).

³⁾ R. 47, 363 (1928).

⁴⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung.

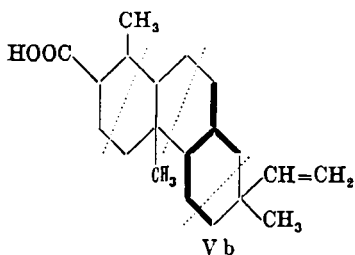
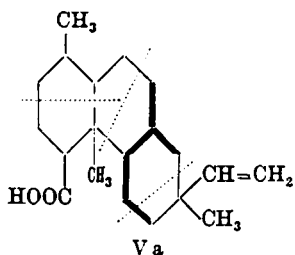
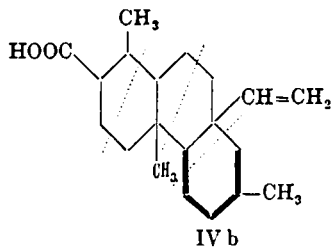
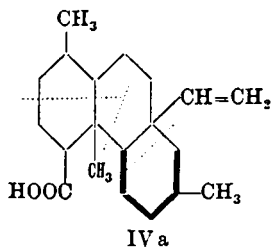
a) Bei der Oxydation der Dextro-pimarsäure mit einer grossen Menge Kaliumpermanganat (entsprechend mindestens etwa 25 Atomen Sauerstoff) wurden Essigsäure und die gleiche Tricarbonensäure $C_{11}H_{16}O_6$ vom Smp. 218—219° gewonnen, die wir schon beim Abbau der Abietinsäure erhielten¹⁾.

b) Die Oxydation der Dextro-pimarsäure mit Salpetersäure lieferte uns neben der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ noch das Homologe derselben vom Smp. 212—213°, die Tricarbonensäure $C_{12}H_{18}O_6$, welche wir früher gleichfalls beim Abbau der Abietinsäure isolierten¹⁾.

c) Die weitere Oxydation mit Chromsäure der, früher von uns durch gelinde Oxydation der Dextro-pimarsäure mit Permanganat gewonnenen, Dioxysäure²⁾ lieferte jetzt eine Dicarbonsäure der Zusammensetzung $C_{19}H_{28}O_4$ vom Smp. 260—261°. Diese Dicarbonsäure ist ungesättigt, da sie sich zu einer Dihydrosäure katalytisch hydrieren lässt; sie hat noch das unveränderte Pimanthrengerüst, da sie bei der Dehydrierung mit Selen Pimanthren gibt.

d) Die gelinde Ozonisation der Dextro-pimarsäure führt zu einer reichlichen Bildung von Formaldehyd.

Unter der Annahme, dass das Kohlenstoffgerüst der Dextro-pimarsäure in Isoprenreste zerlegbar sein muss, kann man für sie nur zwei verschiedene Formelpaare (IV a oder IV b und V a oder V b) aufstellen, wenn man zunächst von der Lagerung der zweiten Doppelbindung absieht. Diese beiden Formelpaare wurden auf-



gestellt unter Berücksichtigung der vor kurzem³⁾ festgelegten zwei Möglichkeiten für die Konstitution der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (II a oder II b) und der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (III a oder III b).

¹⁾ Helv. 8, 637 (1925); 14, 545 (1931).

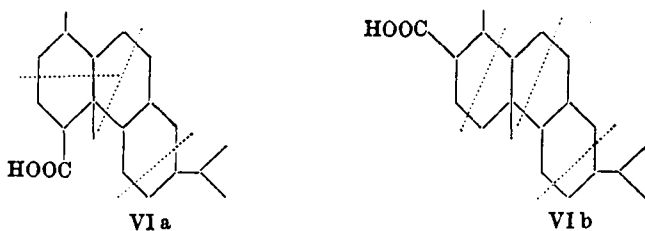
²⁾ A. 460, 202 (1932).

³⁾ Helv. 14, 545 (1931).

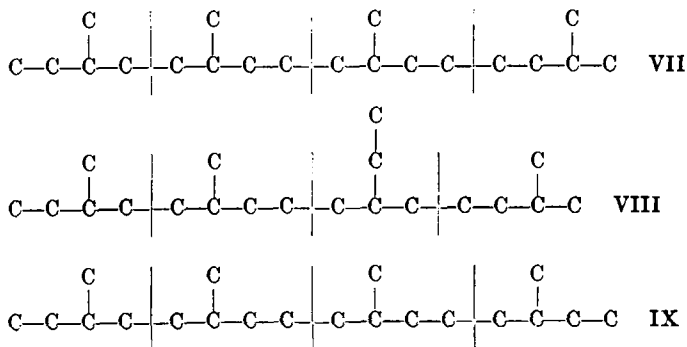
Die Annahme einer Vinylgruppe in der Dextro-pimarsäure ist eine Forderung, die sich direkt aus der Bruttoformel der Dicarbonsäure $C_{19}H_{28}O_4$ ergibt und womit auch die Formaldehydbildung im Einklang steht. Die Stellungen 7 oder 14 für die Vinylgruppe sind auf Grund der angegebenen Umsetzungen der Dextro-pimarsäure und unter Annahme der Isoprenhypothese die einzig möglichen. Für die Lieferung der beiden Tricarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ kommt nach dem ganzen Zusammenhange nur der Ring I in Betracht.

Die der Dicarbonsäure $C_{19}H_{28}O_4$ zukommenden Formeln ergeben sich dann ohne weiteres aus den Formeln IV oder V. Unberücksichtigt gelassen ist dabei nur die Lage der einen Doppelbindung, wofür allein die in den Formeln IV und V dick ausgezogenen Bindungen in Betracht kommen, da sonst die Entstehung der Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ nicht zu verstehen wäre.

Vergleicht man die so noch möglichen Kohlenstoffgerüste der Dextropimarsäure mit den entsprechenden für die Abietinsäure abgeleiteten¹⁾ (VIa und VIb), und denkt sich beide Säuren aus einer fortlaufenden Kette von Isoprenresten zusammengesetzt, so ergibt sich, wie wir früher schon festgestellt hatten¹⁾, aus beiden Formeln der Abietinsäure die gleiche Isoprenkette (VII). In



analoger Weise entspricht auch den beiden Formelpaaren der Dextropimarsäure nur je eine Isoprenkette²⁾ (VIII bzw. IX).



¹⁾ Helv. 14, 549 (1931).

²⁾ Das hintere Ende der Kette beginnt bei VIII mit dem Ringatom 8 und bei IX mit der Vinylgruppe.

Ein Vergleich dieser Ketten ergibt nur einen Unterschied in der Bindung des einen Isoprenrestes. Die sicher aus unregelmässigen Isoprenketten aufgebauten Kohlenstoffgerüste der Abietinsäure und Dextro-pimarsäure zeigen deutlich, worauf wir schon bei anderen Gelegenheiten hingewiesen hatten, die Unzulässigkeit der von verschiedenen Seiten in den letzten Jahren unternommenen Versuche zur mutmasslichen Übertragung des bei vielen Terpenverbindungen nachgewiesenen Aufbaus aus regelmässigen Isoprenketten auf noch nicht völlig aufgeklärte Vertreter dieser Körperklasse¹⁾. Es sei daher nochmals betont, dass das einzige gemeinsame Merkmal aller Mono-, Sesqui- und Polyterpene die Zerlegbarkeit des Kohlenstoffgerüsts in Isoprenreste darstellt.

Experimenteller Teil.

Bereitung grösserer Mengen Dextro-pimarsäure²⁾.

50 kg möglichst frischer Galipot wurden in 50 Liter Äther heiss gelöst und von Verunreinigungen abfiltriert. Nach dem Abdstillieren von etwa 5 Liter Äther liess man die Lösung 14 Tage im Eiskeller stehen. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde filtriert, mit 20 Liter 70-proz. Alkohol gründlich digeriert und dann aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Wenn das Produkt dann nicht ganz frei von klebrigen Bestandteilen ist, wird es nochmals umkrystallisiert. Je 100 g der Rohsäure werden dann in einer verdünnten Lauge, die 15 g Natriumhydroxyd in 20 Liter Wasser enthält³⁾, durch Kochen gelöst. Nach 24-stündigem Stehen filtrierte man das abgeschiedene Natriumsalz ab, löste es wieder in kochendem Wasser auf und säuerte die Lösung mit verdünnter Essigsäure an. Die bei etwa 180° schmelzende Säure wird einmal aus Essigsäure und dann zwei- bis dreimal aus Aceton umkrystallisiert, wonach sie bei 211° schmilzt. Die Ausbeute beträgt mindestens 1 kg reiner Säure.

Oxydation der Dioxy-dextro-pimarsäure mit Chromsäure.

Aus 1 kg Dextro-pimarsäure erhielten wir nach der früher beschriebenen Vorschrift⁴⁾ 100 g reine Dioxysäure. Dieselbe wurde aus Methylalkohol einigemal umkrystallisiert, wonach sie bei 223 bis 224° schmolz.

3 g Dioxysäure wurden in 20 cm³ Eisessig suspendiert und bei 50—60° mit einer Lösung von 1,2 g Chromtrioxyd (= 2 Atome Sauerstoff) in 20 cm³ Eisessig und 2 cm³ Wasser eine halbe Stunde

¹⁾ Beginnend mit C. K. Ingold, Proc. Leeds Phil. Lit. Soc. Sci. Sect. 1, 11 (1925); siehe auch A. 488, 181 (1931) und Helv. 14, 78 (1931).

²⁾ Es ist dies eine Verbesserung der früher, Helv. 6, 684 (1923), gegebenen Vorschrift.

³⁾ In der früheren Vorschrift wurde aus Versehen 2 L angegeben.

⁴⁾ A. 460, 206 (1928).

digiert, wonach reine Grünfärbung eingetreten war. Beim Erkalten scheidet sich schon ein Teil der Oxydationsprodukte ab und den Rest gewinnt man durch Verdünnen mit Wasser, zweckmässigerweise nach vorherigem teilweisen Abdampfen des Eisessigs im Vakuum. Zur Befreiung von beigemengten Chromverbindungen wurde das krystallinische Rohprodukt unter schwachem Erwärmen in überschüssiger 10-proz. Natronlauge gelöst. Nach dem Abfiltrieren des Chromhydroxyds wurde mit Essigsäure gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der unscharfe Schmelzpunkt bei etwa 246—248°. Es wurde vergeblich versucht, das vorliegende Gemisch durch fraktionierte Fällung¹⁾ zu trennen. Zu diesem Zwecke löste man es in der berechneten Menge stark verdünnter Lauge, sättigte mit Kohlensäure, wobei nur eine geringe Fällung entstand. Aus der Mutterlauge wird durch Essigsäure das ganze vorhandene Produkt ausgefällt, so dass bei weiterem Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag mehr entstand. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und viermaliges aus wässrigem Alkohol steigerte den Schmelzpunkt der tafelförmig ausgebildeten Krystalle auf 260—261°. Das scharf schmelzende Produkt änderte bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr. Durch systematisches fraktioniertes Krystallisieren der Mutterlaugen konnte in gleicher Menge (je 0,5 g ausgehend von 5 g Rohsäure) ein bei 246—247° schmelzendes Produkt erhalten werden. Beide Säuren geben mit Tetranitromethan in Chloroformlösung eine deutliche Gelbfärbung.

Analyse der Säure vom Smp. 260—261°.

Es wurden davon drei Präparate, von verschiedenen Darstellungen herrührend, analysiert. Die Werte waren die gleichen nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmer-temperatur über Phosphorpentoxyd oder bei 150°.

a)	4,779 mg Subst. gaben 12,485 mg CO ₂ und 3,78 mg H ₂ O
	5,143 mg Subst. gaben 13,420 mg CO ₂ und 4,12 mg H ₂ O
b)	3,768 mg Subst. gaben 9,82 mg CO ₂ und 3,00 mg H ₂ O
	3,936 mg Subst. gaben 10,27 mg CO ₂ und 3,17 mg H ₂ O
	8,992 mg Subst. verbrauchten bei +15° 5,472 cm ³ 0,01-n. Natronlauge ²⁾
c)	3,662 mg Subst. gaben 9,45 mg CO ₂ und 2,85 mg H ₂ O
	4,010 mg Subst. gaben 10,47 mg CO ₂ und 3,12 mg H ₂ O
	8,170 mg Subst. verbrauchten bei -15° 2,60 cm ³ 0,02-n. Natronlauge ²⁾
	10,213 mg Subst. verbrauchten bei -15° 3,21 cm ³ 0,02-n. Natronlauge ²⁾
	C ₁₉ H ₂₃ O ₄ Ber. C 71,20 H 8,81% Äquiv.-Gew. 160,1
	Gef. a) „ 71,29, 71,19 „ 8,85, 8,97%
	„ b) „ 71,08, 71,16 „ 8,91, 8,95% „ 164
	„ c) „ 71,16, 71,21 „ 8,80, 8,71% „ 157, 159

Analyse der Säure vom Smp. 246—247°.

2,476 mg Subst. gaben 6,465 mg CO ₂ und 1,98 mg H ₂ O
2,020 mg Subst. gaben nach Zerevitinoff 0,330 cm ³ CH ₄ (0°, 760 mm)
Gef. C 71,21 H 8,94% OH-Gruppen 2¼

¹⁾ Vgl. Helv. 6, 1097 (1923).

²⁾ Bei diesen Titrationen wurde die Substanz in 96-proz. Alkohol gelöst und mit wässriger Lauge titriert.

Die einzelnen Präparate wurden auch im Fluoreszenzmikroskop untersucht. Die bei 260—261° schmelzende Säure fluoresziert einheitlich graublau mit an den Rändern der Krystalle deutlichen violetten Streifen. Bei den Präparaten, die zwischen 245 und 250° schmelzen, sind neben den graublau fluoreszierenden Teilchen in geringerer Menge solche zu beobachten, die im Mikroskopfeld hell aufblitzen. Dextro-pimarsäure selbst fluoresziert einheitlich graublau in einem ganz ähnlichen Farbton, wie die beiden obigen Präparate.

Es wurden auch Präparate analysiert, die aus den Mutterlaugen der beschriebenen zwei Säuren stammten, und deren Schmelzpunkt unscharf um etwa 250° herum lag. Die Analysen derselben ergaben in der Regel etwa 0,3—0,5% C mehr bei gleichen H-Werten.

Versuche, die Dioxy-dextro-pimarsäure mit der doppelten oder dreifachen der oben angegebenen Chromsäuremenge zu oxydieren, ergaben schlechtere Ausbeuten an den relativ leicht zu reinigenden Produkten. Das gleiche war auch der Fall bei Versuchen, den Abbau mit Permanganat allein, also unter Anwendung von z. B. 4 oder 6 Atomen Sauerstoff, durchzuführen.

Katalytische Hydrierung der Säure C₁₉H₂₈O₄.

0,1 g der bei 260—261° schmelzenden Säure wurden in 12 cm³ Eisessig gelöst. In Gegenwart von Platinoxydkatalysator von Adams wurde nach einigen Stunden 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt schmolz auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei 210—220°. Mit Tetranitromethan in Chloroformlösung tritt keine Gelbfärbung mehr auf.

3,418 mg Subst. gaben 8,87 mg CO₂ und 2,91 mg H₂O
 C₁₉H₂₈O₄ Ber. C 70,74 H 9,37%
 Gef. „ 70,77 „ 9,53%

Dehydrierung der Säure C₁₉H₂₈O₄.

0,5 g der Säure wurden mit 5 g Selen 36 Stunden auf 350° erhitzt. Das gepulverte Dehydrierungsgemisch wurde erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der Extrakt scheidet beim Stehen Krystalle ab. Die ganze Masse wurde in alkoholischer Lösung mit 1,5 g Pikrinsäure versetzt und verdunsten gelassen. Das abgeschiedene Pikrat wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wonach es bei 131—132° schmolz und mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Pimanthren-pikrat, das durch Dehydrierung der Agathen-disäure erhalten war, keine Schmelzpunktsdepression gab. Die Ausbeute betrug mindestens 20%. 40 mg des aus dem Pikrat regenerierten Kohlenwasserstoffs wurden mit einer Lösung von 80 mg Chromtrioxyd in 0,8 cm³ Eisessig 3 Stunden am Wasserbade erwärmt. Da sich beim Stehen kein krystallisiertes Chinon abscheidet, wurde das Gemisch mit Äther ausgezogen. Der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers krystallisiert teilweise. Durch Zusatz von 1—2 Tropfen Eisessig wurde die ganze Substanz in Lösung gebracht und mit 10 mg o-Phe-

nylendiamin, gelöst in wenig Alkohol, am Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten abgeschiedenen Nadelchen wurden aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 194°. Nach der Mischprobe lag das Chinoxalin des Pimanthren-chinons vor.

Oxydation der Dextro-pimarsäure mit Salpetersäure.

20 g Dextro-pimarsäure wurden mit 100 cm³ Salpetersäure ($d = 1,18$) 20 Stunden am Rückfluss erhitzt, dann 100 cm³ Salpetersäure ($d = 1,4$) zugefügt und nochmals 20 Stunden gekocht. Schliesslich setzte man in einigen Portionen 75 cm³ rauchender Salpetersäure ($d = 1,52$) zu und hielt die Lösung nochmals 40 Stunden im Sieden. Die Lösung spülte man mit Wasser in eine Porzellanschale und verdunstete sie am Dampfbade unter wiederholtem Zusatz von etwas Wasser. Der Rückstand krystallisierte beim Stehen teilweise. Die Krystalle wurden filtriert, mit Aceton gewaschen und zweimal aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, wonach der Schmelzpunkt bei 218—219° lag. Mit der bei der gleichen Temperatur schmelzenden Säure C₁₁H₁₆O₆, die durch verschiedenartige Oxydation der Abietinsäure erhalten war, gemischt trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

4,810 mg Subst.	gaben 9,540 mg CO ₂	und 2,84 mg H ₂ O
4,805 mg Subst.	gaben 9,500 mg CO ₂	und 2,91 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₆ O ₆	Ber. C 54,11	H 6,56%
	Gef. „ 54,09, 53,92	„ 6,61, 6,78%

Auf die gleiche Weise oxydierte man 120 g Dextro-pimarsäure und erhielt beim langen Stehen des Gemisches der Oxydationsprodukte 10 g Krystalle und 70 g Öl.

Die letzteren 10 g Krystalle wurden zur partiellen Veresterung mit 300 cm³ 4-5-proz. methylalkoholischer Salzsäure 4 Stunden gekocht. Die Hauptmenge des Methylalkohols wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur verdampft, den Rückstand versetzte man mit gesättigter Kochsalzlösung und zog ihn wiederholt mit Äther aus. Der ätherischen Lösung wurde mit Sodalösung der saure Anteil entzogen. Man erhielt so 2,6 g neutralen Ester und durch Ansäuern und Extrahieren der Sodalösung 8,0 g Säuren. Diese Operationen wurden mit dem sauren Anteil noch zweimal wiederholt, wonach man insgesamt 4,3 g neutraler und 6,1 g saurer Produkte erhielt.

Die sauren Anteile wurden dann mit Diazomethan in ätherischer Lösung ganz verestert. Die fast vollständig krystallisierende Masse schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 75° und gibt mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Trimethylester der Säure C₁₁H₁₆O₆, von oxydativen Abbaureaktionen der Abietinsäure herrührend¹⁾, keine Schmelzpunktsdepression.

4,451 mg Subst.	gaben 9,605 mg CO ₂	und 3,13 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₂ O ₆	Ber. C 58,70	H 7,73%
	Gef. „ 58,85	„ 7,81%

¹⁾ Helv. 8, 637 (1925); 14, 545 (1931).

Die neutralen Anteile wurden einer fraktionierten Destillation unterzogen. 1,4 g der bei 148—150° (0,3 mm) siedenden Hauptfraktion wurden mit einer Lösung von 0,7 g Natriumhydroxyd in 4,5 cm³ Methylalkohol und 0,8 cm³ Wasser 30 Minuten gekocht, dann 5 cm³ Wasser zugefügt und die Lösung nochmals 4 Stunden im Sieden gehalten¹⁾. Man dampfte den Methylalkohol im Vakuum ab. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure extrahierte man erschöpfend mit Äther. Beim Einengen der ätherischen Lösung und Stehenlassen derselben erhielt man eine reichliche Krystallabscheidung, die aus Wasser umkrystallisiert bei 211° schmolz und mit der Säure C₁₂H₁₈O₆ vom Smp. 212°, die bei der Oxydation der Abietinsäure erhalten wurde, gemischt keine Depression des Schmelzpunktes erleidet.

3,208 mg Subst. gaben 6,58 mg CO₂ und 2,055 mg H₂O
 C₁₂H₁₈O₆ Ber. C 55,77 H 7,09%
 Gef. „ 55,94 „ 7,17%

Zur weiteren Charakterisierung dieser Säure wurden 0,14 g davon mit 7 cm³ 5-proz. methylalkoholischer Salzsäure 2 Stunden gekocht²⁾. Der nach der Aufarbeitung erhaltene saure Anteil schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 149—150° und gab gemischt mit dem früher ausgehend von der Abietinsäure hergestellten Dimethylester der Säure C₁₂H₁₈O₆ vom Smp. 148—149° keine Schmelzpunktsdepression.

Bei der Verarbeitung der oben erwähnten 70 g öli ger Oxydationsprodukte, erhalten durch Oxydation von 120 g Dextro-pimarsäure mit Salpetersäure, in ähnlicher Weise wie es hier für den krystallisierten Teil beschrieben ist, erhielt man gleichfalls die beiden Säuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆.

Oxydation der Dextro-pimarsäure mit einer etwa 25 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat.

Ausgegangen wurde von den amorphen Produkten, die bei der Oxydation von Dextro-pimarsäure mit einer zwei Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat aus den Mutterlaugen der Dioxysäure erhalten waren. 400 g dieses Gemisches löste man in 16 Liter einer verdünnten Lauge, die 7,5 g Kaliumhydroxyd pro Liter enthielt, fügte 80 Liter Wasser zu und versetzte im Laufe von etwa vier Wochen unter Rühren allmählich mit einer gesättigten Lösung von 2,4 kg Kaliumpermanganat. Das verdampfende Wasser wurde jeweils wieder ersetzt. Nachdem das Permanganat verbraucht war, wurde mit freier Flamme auf 20 Liter eingedampft, filtriert, der Braunstein gut gewaschen und die Mutterlauge am Wasserbade auf 10 Liter eingedampft. Nach dem Ansäuern wurde im Extraktionsapparate mit Äther erschöpfend extrahiert. Den Extrakt dampfte

¹⁾ Helv. 14, 554 (1931).

²⁾ Helv. 14, 557 (1931).

man unter Wasserzusatz wiederholt im Vakuum ein. Das übergehende Wasser wurde kondensiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand über das Chlorid in Acetanilid übergeführt (Schmelzpunkt und Mischprobe).

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren krystallisieren bei längerem Stehen teilweise. Durch Umkrystallisieren konnte so die bei 218—219° schmelzende Säure $C_{11}H_{16}O_6$ erhalten werden.

3,581 mg Subst. gaben 7,14 mg CO_2 und 2,14 mg H_2O

3,627 mg Subst. gaben 7,24 mg CO_2 und 2,16 mg H_2O

$C_{11}H_{16}O_6$ Ber. C 54,11 H 6,56%

Gef. „ 54,38, 54,44 „ 6,70, 6,68%

Zur weiteren Charakterisierung wurde aus der Säure der bei 75° schmelzende Trimethylester und das bei 100° schmelzende Anhydrid¹⁾ hergestellt. Diese Produkte waren nach der Mischprobe identisch mit denen, die von der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ aus Abietinsäure gewonnen waren.

Analyse des Anhydrids.

4,846 mg Subst. gaben 10,40 mg CO_2 und 2,61 mg H_2O

$C_{11}H_{14}O_5$ Ber. C 58,38 H 6,24%

Gef. „ 58,53 „ 6,02%

Gelinde Ozonisation der Dextro-pimarsäure.

10 g Dextro-pimarsäure wurden in 250 cm³ reinem Kohlenstoff-tetrachlorid gelöst und 3 Stunden Ozon durchgeleitet. Da in dem Gasstrom Formaldehyd am Geruch erkennbar ist, wurde der Versuch vor der vollständigen Sättigung abgebrochen. Nach dem Zusatz von 200 cm³ Wasser erhitze man das Gemisch 3 Stunden am Rückflusskühler unter Vorschaltung einer mit Eis-Kochsalz und einer mit Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlage. Die wässrige Schicht von der Ozonidspaltung wurde zur Ausspülung der Vorlagen benutzt und dann setzte man einen Teil davon mit Dimedon um. Umgerechnet auf das ganze Volumen waren bei der Ozonidspaltung 15% der theoretischen Menge Formaldehyd entstanden. Die Dimedonverbindung schmolz bei 188°.

3,591 mg Subst. gaben 9,20 mg CO_2 und 2,65 mg H_2O

$C_{17}H_{24}O_4$ Ber. C 69,9 H 8,2%

Gef. „ 69,87 „ 8,26%

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. M. Furter, Dr. W. Schöller und M. Brack ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der Universität Utrecht
und der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

¹⁾ Helv. 14, 561 (1931).

Sur les 2,3,4,6-tétra-acétyl-d-glucoses α et β et sur une nouvelle source d'erreur dans la détermination des points de fusion en tube capillaire

par Alfred Georg.

(27. V. 32.)

Ayant eu besoin, comme produits originels pour mes recherches, des formes mutamères α et β du 2,3,4,6-tétracétylglucose, j'ai été amené à m'occuper de la préparation de ces deux corps. Ceci m'a conduit à une série d'observations nouvelles que je vais relater ici.

Tétracétylglucose β .

Ce corps a été obtenu pour la première fois en 1909 par *E. Fischer* et *K. Delbrück*¹⁾ en agitant avec du carbonate d'argent l'acéto-bromoglucose en solution dans de l'éther contenant un peu d'eau. *E. Fischer* et *K. Hess*²⁾ en améliorèrent la préparation en remplaçant l'éther par l'acétone. Le rendement avec la méthode première de *Fischer* ne dépasse pas 24% de la théorie; en solution acétonique *H. H. Schlubach* et *I. Wolf*³⁾ ont obtenu 70 à 80%. En modifiant quelque peu cette seconde méthode, surtout en ce qui concerne l'isolation du produit de la réaction, j'ai pu élever le rendement à plus de 90% de la théorie en substance pratiquement pure, en sorte que ce corps peut aujourd'hui être considéré comme facilement accessible en grande quantité.

Le point de fusion du tétracétylglucose β est indiqué par *Fischer* à 118°¹⁾, resp. 120°²⁾. Mon produit pur présente un point de fusion net de 137,5—138°⁴⁾, après un léger suintement à partir de 135°. Dans la littérature, je n'ai trouvé qu'une seule mention, toute récente, d'un point de fusion supérieur à 120°, soit 135°⁵⁾. Je reviendrai plus loin sur la raison de cette divergence d'avec les chiffres indiqués par *E. Fischer*.

Fischer et *Delbrück* (l. c.) donnent comme pouvoir rotatoire en solution alcoolique ($c = \text{env. } 4,5$) $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = + 2,19^{\circ} \rightarrow + 82,7^{\circ}$ l'équilibre étant atteint après 40 heures environ; *Haworth* et collaborateurs⁵⁾ indiquent $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 1,5^{\circ} \rightarrow + 81^{\circ}$ en solution alcoolique ($c = 1,17$, équilibre atteint en 10 jours) et $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 16^{\circ}$ en solution chloroformique ($c = 0,87$). J'ai trouvé dans l'alcool à 95%, comme moyenne de deux séries d'observations parfaitement concordantes,

¹⁾ B. 42, 2779 (1909). ²⁾ B. 45, 914 (1912). ³⁾ B. 62, 1507 (1929).

⁴⁾ Tous les points de fusion indiqués dans ce travail sont corrigés.

⁵⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst et E. G. Teece, Soc. 1930, 1405.

$[\alpha]_D^{25} = -3,0^{\circ} \rightarrow +80,25^{\circ}$ ($c = 4\%$, équilibre atteint en 3 jours); dans le chloroforme absolu: $[\alpha]_D^{18} = +14,8^{\circ}$ ($c = 4,116$), sans changement au bout d'1 h. $\frac{1}{2}$.

Tétracétylglucose α .

Ce corps est décrit comme une substance nouvelle par *H. H. Schlubach* et *I. Wolf*¹⁾, qui l'ont obtenu à partir de l'acétochloroglucose β de *Schlubach* par la méthode de *Fischer* et *Hess* (l. c.). C'est, d'après eux, une substance cristallisant dans l'éther en belles aiguilles fusibles à 107—108°; son pouvoir rotatoire dans le chloroforme est indiqué comme $[\alpha]_D^{20} = +138,9^{\circ}$ ($c = 0,9$), dans l'alcool à 96% $[\alpha]_D^{20} = +139,4^{\circ} \rightarrow +83,1^{\circ}$ ($c = 0,746$, équilibre atteint en 14 jours).

Effectivement le tétracétylglucose α avait déjà été isolé 15 ans auparavant par *J. U. Nef*. Dans une note au bas d'une page d'un de ses longs articles²⁾, il mentionne avoir obtenu, en chauffant à 50° une solution éthérique d'acétobromoglucose avec du nitrate d'argent, un tétracétylglucose cristallisant dans l'éther en aiguilles fusibles à 103° et possédant un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{20} = +128,1^{\circ}$ baissant, en solution aqueuse, à +77,86° dans l'espace de 46 heures. Si *Nef* fait de cette substance un isomère de structure et non un stéréoisomère du tétracétylglucose β de *Fischer*, c'est qu'il croyait alors que les glucosides α et β (et aussi les sucres α et β eux-mêmes) se distinguaient non par la configuration stérique du carbone pseudoaldéhydrique, mais par l'extension du cycle lactolique. En appliquant les théories actuelles, on se rend aisément compte que le corps obtenu par *Nef* devait être le 2,3,4,6-tétracétylglucose α ; sa genèse et ses constantes, qui se rapprochent déjà beaucoup de celles de *Schlubach* (évidemment *Nef* ne l'avait pas obtenu à l'état tout à fait pur) ne laissent guère de doute à ce sujet.

Pour ne pas empiéter sur le domaine de *Schlubach*, j'ai repris les expériences de *Nef*. J'ai pu ainsi préciser quelque peu le processus et les conditions de formation et démontrer péremptoirement l'identité du tétracétylglucose de *Nef* avec l' α -tétracétylglucose de *Schlubach*.

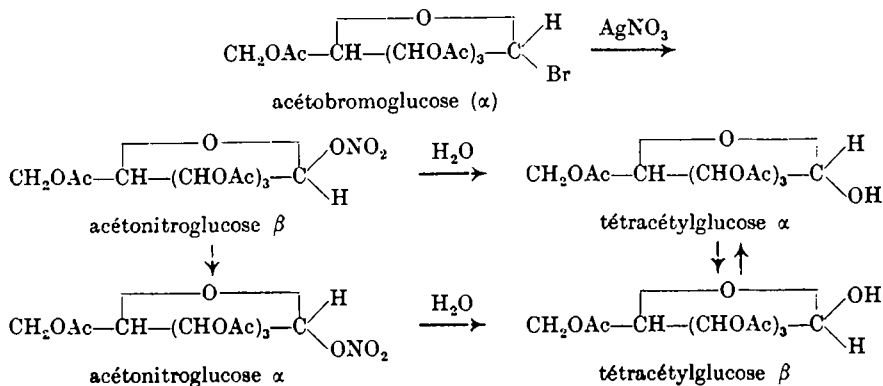
Lorsqu'on fait réagir l'acétobromoglucose et le nitrate d'argent dans l'éther rigoureusement pur et sec, le brome est remplacé par le groupe -NO₂, cette substitution étant accompagnée d'une inversion de *Walden*. On obtient ainsi l'acétonitroglucose β ³⁾. Si l'éther contient de l'eau, la réaction ne s'arrête pas là, mais l'acétonitroglucose formé subit une hydrolyse en acide nitrique et tétracétylglucose, avec

¹⁾ B. 62, 1507 (1929).

²⁾ A. 403, 333 (1914), note.

³⁾ *H. Skraup* et *R. Kremann*, M. 22, 1043 (1901); *H. H. Schlubach*, *P. Stadler* et *I. Wolf*, B. 61, 287 (1928).

nouvelle inversion de *Walden*. D'autre part, en présence d'eau, d'acide nitrique et de nitrate d'argent en excès, l'acétonitroglucose β s'isomérise lentement en la forme α et celle-ci pourra à son tour, bien que plus difficilement, subir une hydrolyse en acide nitrique et tétracétylglucose β . Le schéma ci-dessous illustre cette série de transformations :



J'ai pu isoler du produit de la réaction, effectuée en présence de petites quantités d'eau, les deux tétracétylglucoses et l'acétonitroglucose α à l'état pur (l'acétonitroglucose β est trop instable dans les conditions de mes expériences). De tous ces produits, le tétracétylglucose α est, si l'expérience a été bien menée, de beaucoup le plus abondant. Le rendement laisse à désirer : j'en ai obtenu, au maximum, 33% de la théorie, souvent 20 à 30% seulement ou moins encore. Une étude plus systématique de l'ensemble des conditions expérimentales permettra sans doute de l'augmenter encore¹⁾; tel qu'il est, il est cependant déjà supérieur à celui de la méthode de *Schlubach* (37% à partir du β -acétochloroglucose, obtenu lui-même avec un rendement de 47% à partir de l'acétobromoglucose²⁾; soit 17,5% environ par rapport à ce dernier).

Je disposais, pour l'identification de mon produit, d'un échantillon authentique de tétracétylglucose α grâce à l'amabilité d'un collègue, *M. H. Vogel*, auquel *Schlubach* l'avait envoyé en son temps. Mon produit, recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, formait des paillettes nacrées ou des aiguilles aplaties très minces, fréquemment réunies en rosettes, fusibles à 99—100°, soit 8° plus bas que le chiffre indiqué par *Schlubach*. A mon grand étonnement, l'échantillon de ce dernier fondait lui aussi à 98—99°

¹⁾ Un essai de remplacer l'éther par l'acétone, comme pour la préparation de l'isomère β , n'a pas donné de résultat favorable : dans ce dissolvant l'isomérisation de l'acétonitroglucose β semble être beaucoup plus rapide que son hydrolyse, et le tétracétylglucose β seul a été obtenu avec un rendement de 32%.

²⁾ *H. H. Schlubach et R. Gilbert, B. 63, 2292 (1930).*

et leur mélange à 98—100°. Par recristallisation dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole, il n'a été possible d'élever le point de fusion d'aucun des deux produits au-dessus de 99—100°. Par contre en recristallisant l'échantillon de *Schlubach* dans l'éther seul, son point de fusion monta immédiatement à 112—113°, en même temps que les paillettes nacrées faisaient place à de très fines aiguilles soyeuses et filamenteuses. Mon propre produit se comporta exactement de la même façon (p. de f. 112,5—113°), et leur mélange ne provoqua de nouveau aucun abaissement du point de fusion. L'identité des deux produits est donc bien démontrée.

Le tétracétylglucose α présente ainsi un phénomène de dimorphisme analogue à celui observé par *E. Fischer* et *E. F. Armstrong*¹⁾ dans le cas de l'acétochlorogalactose, qui cristallise dans l'éther de pétrole en agrégats d'aiguilles fusibles à 76—77°, dans l'éther en longs prismes fusibles à 82—83°.

La nouvelle modification à p. de f. 99—100°²⁾ ne contient pas de dissolvant de cristallisation, ainsi qu'en témoigne son analyse élémentaire; son degré de pureté est égal, voire très légèrement supérieur à celui de la modification de *Schlubach*, comme le montre la comparaison de leurs pouvoirs rotatoires en solution dans l'alcool à 95% ($c = 4$):

$$\left. \begin{array}{l} \text{Modification à p. de f. } 112,5-113^\circ : [\alpha]_D^{24} = +141,5^\circ \longrightarrow +80,2^\circ \\ \text{Modification à p. de f. } 99-100^\circ : [\alpha]_D^{24} = +142,0^\circ \longrightarrow +80,3^\circ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{équilibre} \\ \text{atteint} \\ \text{en 3 jours} \end{array}$$

D'ailleurs la modification à point de fusion élevé est aisément retransformée en celle à point de fusion bas par recristallisation dans un dissolvant (éther, acétone, chloroforme) additionné d'éther de pétrole.

Si le pouvoir rotatoire initial en solution alcoolique est supérieur à celui indiqué par *Schlubach*, j'ai par contre observé un pouvoir rotatoire plus bas dans le chloroforme (absolu): une solution à 4% environ m'a donné $[\alpha]_D^{20} = +135,0^\circ$ (moyenne de deux déterminations concordantes), sans changement appréciable en 17 heures.

La preuve étant ainsi apportée que la méthode de *Nef* fournit réellement l' α -tétracétylglucose, il devient infiniment probable que, malgré les doutes de *Schlubach* et *Gilbert* à ce sujet³⁾, le corps isolé par *Skraup* et *Kremann* en faisant agir le nitrate d'argent sur l'acéto-bromogalactose en solution dans l'éther⁴⁾ était bien le 2,3,4,6-tétra-

¹⁾ B. 35, 837 (1902).

²⁾ *D. J. Law* (Ch. Z. 32, 365 (1908)) mentionne bien avoir obtenu, en acétylant du glucose avec un mélange d'anhydride et d'acide acétiques en présence de $ZnCl_2$, un tétracétylglucose fondant à 98°; étant donné toutefois les conditions de sa formation et de sa cristallisation, il me semble peu probable qu'il puisse s'être agi du 2,3,4,6-tétracétylglucose α .

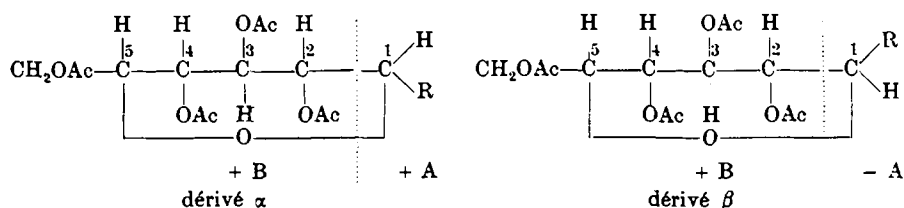
³⁾ *H. H. Schlubach* et *R. Gilbert*, B. 63, 2292 (1930).

⁴⁾ M. 22, 1045 (1901).

acétylgalactose α , légèrement impur encore. Le point de fusion plus élevé de ces auteurs (145° contre 133° pour le produit plus pur de *S.* et *G.*) est peut-être dû à un phénomène de dimorphisme, ou encore à la qualité des tubes capillaires employés par les auteurs (voir plus loin) ou peut-être simplement à une faute d'impression.

Les 2,3,4,6-tétracétylglucoses et les règles d'isrotation de Hudson¹⁾.

Appliquant les règles d'isrotation aux dérivés acétylés du glucose, *C. S. Hudson* et *J. K. Dale*²⁾ avaient trouvé à peu de chose près la même valeur B pour la rotation moléculaire des centres asymétriques 2 à 5 de la molécule, en partant soit des tétracétyl-méthylglucosides α et β , soit des pentacétylglucoses α et β .



L'équation $[M \alpha] + [M \beta] = 2 B$ leur a donné en effet:

dans le chloroforme: $2 B = 40.700$ (pour $R = \text{OCH}_3$) ou 41.100 (pour $R = \text{OCOCH}_3$)
 dans l'alcool absolu: $2 B = 40.600$ (pour $R = \text{OCH}_3$) ou 41.100 (pour $R = \text{OCOCH}_3$)

Les 2,3,4,6-tétracétylglucoses α et β fournissant une nouvelle paire de substances possédant la même partie B de la molécule que les corps étudiés par *Hudson* et *Dale*, il m'a semblé intéressant d'examiner si la règle d'isrotation s'y appliquait également. Or, tel n'est pas le cas. Pour $R = \text{OH}$ dans les formules ci-dessus, les valeurs observées pour les pouvoirs rotatoires donnent en effet:

dans le chloroforme: $2 B = (+135 \times 348) + (+15 \times 348) = 47.000 + 5.200 = 52.200$
 dans l'alcool à 95%: $2 B = (+142 \times 348) + (-3 \times 348) = 49.400 - 1.050 = 48.350$

c'est-à-dire des valeurs sensiblement plus fortes que celle trouvée par *Hudson* et *Dale*. Il faut donc admettre que le radical $-\text{OH}$ en position 1 exerce, contrairement aux radicaux $-\text{OCH}_3$ et $-\text{OCOCH}_3$, une influence non négligeable sur la rotation des autres centres asymétriques, principalement sur celle du carbone 2 selon toute probabilité.

Il est à remarquer que la valeur $2 B = 52.200$ se rapproche sensiblement de celle qui se déduit de la rotation des acétochloroglucoses α et β (où $R = \text{Cl}$) en solution chloroformique, soit:

$$2 B = (+166 \times 366,5) + (-18,6 \times 366,5) = 60.800 - 6.800 = 54.000$$

¹⁾ *Am. Soc.* **31**, 66 (1909); Scientific Paper No. 533 of the U.S. Bureau of Standards (1926); Rapport sur les Hydrates de carbone (Glucides) (Dixième conférence de l'Union internationale de Chimie, Liège 1930), p. 59.

²⁾ *Am. Soc.* **37**, 1264 (1915).

(en admettant avec *Schlubach*¹⁾ que la rotation de l'isomère β dans ce dissolvant ne serait pas très différente de celle trouvée dans le tétrachlorure de carbone, soit $-18,6^{\circ}$).

Les groupes $-\text{OH}$ et $-\text{Cl}$ exercent donc, dans le cas présent, sur la rotation moléculaire B une influence du même ordre de grandeur.

Influence de l'alcalinité du verre sur la détermination des points de fusion en tube capillaire.

En travaillant à la préparation du tétracétylglucose β , j'avais remarqué que son point de fusion n'était jamais net et variait fréquemment d'une détermination à l'autre. Il était généralement situé entre 120 et 130° , mais dépassait parfois ce dernier chiffre. Un jour, après avoir recristallisé un produit dont le point de fusion se rapprochait déjà de 137° , je constate qu'il fond de nouveau entre 123 et 126° . J'avais justement épuisé ma provision de tubes capillaires et venais de m'en refaire en étirant, comme de coutume, des éprouvettes ordinaires à la flamme. Ayant pu écarter, après examen, les sources d'erreur connues (humidité, impureté ou division trop fine de la substance, diamètre du tube, vitesse de chauffage) comme n'étant pas la cause du phénomène observé, je me suis demandé si l'alcalinité du verre ne pouvait pas jouer un rôle. Il est bien connu en effet qu'une trace d'alcali augmente très fortement la vitesse de mutarotation des sucres ainsi que de certaines isomérisations (migrations de groupes acétyle ou benzoyle par exemple). Si l'alcalinité superficielle du verre agissait de la même façon sur le tétracétylglucose β solide un peu au-dessous de son point de fusion, une isomérisation partielle en dérivé α devait se produire, créant ainsi un mélange de deux substances différentes, d'où abaissement du point de fusion. Cette hypothèse s'avéra exacte: après avoir désalcalinisé superficiellement mes tubes capillaires en les chauffant dans de l'acide chlorhydrique, le même échantillon de tétracétylglucose β me donna le point de fusion net de $137,5-138^{\circ}$. Autre fait probant: en introduisant au moyen d'une capillaire une trace de cristal dans la substance fondue et refroidie un peu au-dessous de son point de fusion, elle recommençait immédiatement à cristalliser si la détermination avait été effectuée en tube désalcalinisé, tandis que cette recristallisation ne se produisait jamais dans les tubes à réaction alcaline ayant donné des points de fusion inférieurs à 130° .

J'ai alors voulu constater si un certain nombre d'autres substances du groupe des sucres présentait le même phénomène. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau ci-dessous. Comme on le voit, seuls les corps possédant un groupe pseudo-aldéhydique (ou

¹⁾ B. 61, 287 (1928); 63, 2292 (1930).

pseudo-cétonique) libre, capables de présenter en solution le phénomène de la mutarotation, ont donné en tube alcalin un point de fusion inférieur à celui observé en tube désalcalinisé. D'une façon générale le phénomène a été d'autant plus marqué que la température de fusion était plus élevée et la viscosité du corps fondu plus faible.

Dans le tableau qui suit, la première colonne de chiffres indique le point de fusion le meilleur donné par la littérature, la seconde celui trouvé en tube capillaire à réaction alcaline, la troisième celui trouvé en tube désalcalinisé. Le premier chiffre de chaque colonne (S.) indique la température du début de suintement de la substance, le second (F.) celle de la fusion proprement dite.

Pour que les résultats soient entièrement comparables, les deux déterminations ont été faites simultanément pour chaque substance, en chauffant très lentement dans le voisinage du point de fusion.

Corps	P. de f. littérature	P. de f. en tube alcalin		P. de f. en tube désalcalinisé	
		S.	F.	S.	F.
Glucose α	146°	~ 133°	143—146°	~ 142°	146—147°
2, 3, 4, 6-Tétracétylglucose α					
Modif. de <i>Schlubach</i> .	107—108°	~ 105°	110—112°	111°	112,5—113°
Nouvelle modif. . . .	—	97°	98,5—100°	98°	99—100°
2, 3, 4, 6-Tétracétylglucose β	120° (135° ¹⁾)	~ 112°	123—126°	135°	137,5—138°
Pentacétylglucose β . . .	134°	131°	133—133,5°	131°	133—133,5°
Acétonitroglucose α . . .	150—151°	148°	150,5—151°	148°	150,5—151°
Fructose β	102—104°	95°	98—105°	102°	104—105°
1, 3, 4, 5-Tétracétylfructose β	132°	128°	130,5—132°	131°	133—134°
Octoacétylisosaccharose d' <i>Irvine</i> ²⁾	131—132°	131°	132—132,5°	131°	132—132,5°
Saccharose	184—185°	170°	180—185°	~ 145°	150—160°

Pour le tétracétylfructose β , le résultat obtenu fournit une preuve de l'existence de l'isomère α correspondant. Une mutarotation du dérivé β n'a en effet pas été observée, probablement parce qu'elle est trop rapide et de trop faible amplitude.

De toutes les substances examinées, le saccharose est la seule qui fonde plus bas en tube désalcalinisé qu'en tube alcalin. Cela s'explique aisément si l'on se rappelle l'extrême sensibilité de ce sucre aux acides, surtout à chaud. Des traces de gaz chlorhydrique restées adsorbées aux parois du verre ont pu suffire pour provoquer une décomposition partielle du sucre à partir de 145°.

¹⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst et E. G. Teece, Soc. 1930, 1405.

²⁾ J. C. Irvine, J. W. H. Oldham et A. F. Skinner, Am. Soc. 51, 1279 (1929).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du tétracétylglucose β .

50 gr. d'acétochromoglucose pur (p. de f. 89—90°) sont dissous dans 75 cm³ d'acétone pure du commerce (acetone puriss. Merck). A la solution, refroidie à 0°, on ajoute 1,5 cm³ d'eau, puis par petites portions et en agitant fréquemment 25 gr. de carbonate d'argent fraîchement préparé (lavé, pour finir, à l'acétone et séché dans le vide à poids constant). Après $\frac{3}{4}$ —1 h., lorsqu'une prise de la solution ne se trouble plus par adjonction d'une goutte de nitrate d'argent alcoolique, on sort le récipient de la glace, redissout par chauffage modéré et éventuellement par adjonction d'acétone fraîche les cristaux de tétracétate qui généralement ont déjà commencé à se déposer, filtre la solution à la trompe sur un peu de noir animal et lave les sels d'argent sur le filtre à l'acétone tiède. La solution filtrée est immédiatement concentrée dans le vide à température modérée (30—40°) jusqu'au moment où une cristallisation y débute. On interrompt alors la concentration et rajoute sans tarder 200 cm³ d'éther sec. Après 1—2 h. de stationnement à la glacière on essore et lave les cristaux à l'éther sec. La solution filtrée, additionnée de 300 cm³ d'éther de pétrole, donne une nouvelle cristallisation abondante, qui est traitée comme la première. Enfin, en concentrant fortement dans le vide à environ 40° les eaux-mères, on obtient encore une troisième cristallisation. J'ai obtenu de cette façon:

1re cristallisation: 25,9 gr.	p. de f. 136,5—138°
2me " 11,3 gr.	136—137,5°
3me " 1,7 gr.	134—136°

Total: 38,9 gr. ou 92% du rendement théorique.

Pour avoir la substance absolument pure, il suffit de la recristalliser une fois en la dissolvant dans le moins possible d'acétone tiède, après quoi l'on rajoute 2—3 volumes d'éther sec puis, en agitant, de l'éther de pétrole jusqu'à début de cristallisation. On procède ensuite comme ci-dessus.

Pouvoir rotatoire. La substance employée pour ces déterminations a été recristallisée jusqu'à constance du point de fusion (137,5—138°).

Dans le chloroforme absolu (fraîchement distillé) j'ai trouvé:

$$c = 4,116 \quad l = 1 \quad t = 18^\circ \quad \alpha_D = +0,61^\circ \quad [\alpha]_D^{18} = +14,8^\circ \pm 0,5$$

Inchangé après 1 h. $\frac{1}{2}$, l'angle de rotation avait augmenté au bout de 23 h. à +0,68°, d'où $[\alpha]_D = +16,5^\circ$

Dans l'alcool à 95% les chiffres ont été:

1) $c = 3,37 \quad l = 1 \quad t = 24—26^\circ$.

temps: 0	(extrapolé)	7 min.	17 min.	60 min.	90 min.	16 h.	22 h.	48 h.	64 h.
α_D :	(-0,10°)	-0,015°	+0,105°	0,45°	0,63°	2,25°	2,41°	2,64°	+2,70°
$[\alpha]_D$:	(-3,0°)	-0,45°	+3,1°	13,35°	18,7°	66,8°	71,5°	78,4°	+80,2°

2) $c = 4,147$ $l = 1$ $t = 24 - 26^{\circ 1)}$.

temps:	0 (extrapolé)	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
α_D :	(-0,13°)	-0,06°	+0,02°	0,09°	0,16°	0,30°	0,50°	0,64°
$[\alpha]_D$:	(-3,1°)	-1,45°	+0,5°	2,15°	3,85°	7,25°	12,05°	15,4°
temps:	2 h.	3 h.	17 h.	24 h.	72 h.	120 h.		
α_D :	+1,05°	1,37°	2,74°	3,04°	3,28°	+3,33°		
$[\alpha]_D$:	+25,35°	33,05°	66,1°	73,35°	79,1°	+80,3°		

Préparation du tétracétylglucose α .

L'acétobromoglucose pur est dissous dans l'éther sec à raison de 10 cm³ par gr. On introduit la quantité d'eau nécessaire ($\frac{1}{2}$ à 1 mol.), agite jusqu'à ce qu'elle se dissolve, puis ajoute du nitrate d'argent (0,6 à 1 gr. par gr. de substance) et chauffe au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux jusqu'à ce qu'une prise de la solution, diluée avec un peu d'alcool, ne se trouble plus par adjonction d'une goutte de nitrate d'argent alcoolique. La solution, neutre au moment de sa préparation, devient acide au papier Congo dès qu'on ajoute le nitrate d'argent. Pour empêcher qu'une trop forte acidité ne se développe au cours de la réaction, j'ai ajouté du carbonate de baryum ou du sodium métallique (j'ai évité l'emploi de carbonate ou de bicarbonate de sodium à ce stade de la réaction à cause du risque de la formation de carbonate d'argent, qui réagirait en donnant du tétracétate β).

Vu le danger d'isomérisation, sous l'influence d'un contact trop prolongé avec un excès de nitrate d'argent, de l'acétonitroglucose β principalement formé, il est prudent d'abréger la durée de la réaction autant que possible. Or le nitrate d'argent ordinaire, même finement pulvérisé, réagit lentement. On peut accélérer de beaucoup la réaction en utilisant un nitrate « actif » qui se prépare de la manière suivante: on dissout du nitrate d'argent commercial dans de l'alcool méthylique chaud à 90% (10 cm³ par gr.) et verse la solution chaude, en agitant, dans deux volumes d'éther: le nitrate précipite alors en grumeaux très finement divisés, qu'on essore à la trompe, lave à l'éther et sèche dans le vide à poids constant.

Dans un essai fait avec 10 gr. d'acétobromoglucose (100 cm³ d'éther, 0,3 cm³ d'eau) et 10 gr. de nitrate « actif », la réaction, en présence de carbonate de baryum, a été terminée en moins d'une heure, alors qu'un essai fait avec une mise en œuvre de 50% plus faible, mais avec du nitrate ordinaire finement pulvérisé, avait duré 3 h. $\frac{1}{2}$ jusqu'à la disparition de la réaction du brome.

La réaction terminée, on filtre à la trompe sur du noir animal, lave les sels d'argent à l'éther et additionne la solution filtrée d'éther de pétrole jusqu'à formation d'un trouble qu'on fait disparaître

¹⁾ Cette série d'observations s'est étendue sur un dimanche d'hiver où la température de la chambre polarimétrique baissa fortement au-dessous de la normale; c'est ce qui explique le temps plus long requis pour atteindre l'équilibre.

par quelques gouttes d'éther. Après avoir gratté les parois du récipient avec une baguette de verre, on laisse reposer une nuit. On décante le lendemain des cristaux formés. Ceux-ci ne sont pas encore le tétracétate α cherché, mais, suivant les conditions dans lesquelles la réaction s'est faite, du tétracétate β ou de l'acétonitroglucose α . On les distingue soit par leur point de fusion, soit par la coloration rouge que donnent les dérivés nitrés lorsqu'on les chauffe en solution acétique avec une trace de brucine¹). La solution décantée, de nouveau fortement acide au papier Congo (l'hydrolyse du groupe $-\text{NO}_2$ n'est pas terminée au moment où tout le brome est éliminé) est chauffée avec du bicarbonate de sodium jusqu'à réaction neutre. Après refroidissement et addition d'un peu de sulfate de sodium anhydre pour éliminer l'eau formée, on filtre, concentre fortement la solution filtrée dans le vide à 30—40°, puis l'abandonne à la glacière: une huile se dépose bientôt. Après quelque temps, de préférence après grattage ou amorçage, des cristaux en rosettes d'aiguilles aplaties apparaissent tant dans la couche huileuse que dans la solution surnageante. On laisse reposer plusieurs jours, jusqu'à ce que la cristallisation n'augmente plus. On décante alors la solution, dissout les parties huileuses dans le moins possible d'éther, puis essore les cristaux à la trompe et les lave avec de l'éther contenant un peu d'éther de pétrole. Les eaux-mères, généralement acides de nouveau, sont neutralisées par du bicarbonate de sodium après adjonction de suffisamment d'éther pour dissoudre toute précipitation qui pourrait s'y être produite. On concentre ensuite et abandonne à cristallisation comme ci-dessus, en répétant cette opération autant de fois qu'une cristallisation se produit encore.

Les cristaux ainsi obtenus représentent essentiellement le tétracétate α cherché; il n'est cependant pas encore pur. Pour le purifier, on se sert de l'éther, dans lequel il se dissout plus facilement et surtout plus rapidement que les corps qui l'accompagnent. On traite les cristaux bruts par de l'éther tiède (15—20 cm³ par gr.) contenant éventuellement un peu (jusqu'à 10%) d'acétone, décante rapidement et lave le résidu non dissous une ou deux fois avec un peu d'éther frais; il n'est plus alors formé que de tétracétate β (petites aiguilles drues ou prismes allongés) et d'acétonitroglucose α (petits prismes ramassés), qu'on peut séparer par du benzène dans lequel le premier est beaucoup moins soluble que le second. La solution de tétracétate α est additionnée d'éther de pétrole jusqu'à formation d'un léger trouble; une cristallisation en rosettes d'aiguilles²)

¹) W. Königs et E. Knorr, B. 34, 976 (1901).

²) Si la solution est très concentrée et que la cristallisation débute avant que l à 1½ vol. d'éther de pétrole ait été rajouté, c'est la modification en aiguilles soyeuses, fusibles à 112—113°, qui cristallise fréquemment.

y commence bientôt. Pour avoir le tétracétate α entièrement pur, 3 à 4 cristallisations pareilles sont fréquemment nécessaires.

A titre d'exemple, je mentionnerai un de mes essais où, à partir de 20 gr. d'acéto-bromoglucose (200 cm³ d'éther, 0,9 cm³ d'eau, 12 gr. de nitrate d'argent «actif», neutralisation par le sodium) j'ai obtenu 5,57 gr. de tétracétylglucose α (= 32,9%), 1,16 gr. de tétracétylglucose β et 1,37 gr. d'acétonitroglucose α .

A l'état pur, le tétracétylglucose α est parfaitement stable à l'air; aussi longtemps qu'il est souillé de dérivés nitrés, il doit être conservé à l'abri de l'humidité.

L'éther employé au cours de cette préparation doit être exempt d'alcool.

0,1790 gr. subst., p. de f. 99—100°, ont donné 0,3171 gr. de CO₂ et 0,0933 gr. de H₂O

$C_{14}H_{20}C_{10}$	Calculé C 48,28	H 5,79%
	Trouvé „ 48,32	„ 5,83%

Pouvoir rotatoire. — Dans le chloroforme absolu j'ai trouvé pour la modification à p. de f. 99—100°, purifiée par plusieurs recristallisations:

$$1) c = 4,360 \quad l = 1 \quad t = 18^\circ \quad \alpha_D = +5,89^\circ \quad [\alpha]_D^{18} = +135,1^\circ \pm 0,5$$

$$2) c = 3,562 \quad l = 1 \quad t = 21^\circ \quad \alpha_D = +4,80^\circ \quad [\alpha]_D^{21} = +134,8^\circ \pm 0,5$$

Dans l'alcool à 95%, la même modification m'a donné:

$$1) c = 4,00 \quad l = 1 \quad t = 20-23^\circ.$$

temps:	0 (extrapolé)	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	30 min.	45 min.	60 min.
α_D :	(+5,68°)	+5,575°	5,48°	5,40°	5,33°	5,20°	5,04°	4,92°
$[\alpha]_D$:	(+142,0°)	+139,4°	137,0°	135,0°	133,3°	130,0°	126,0°	123,0°
temps:	1½ h.	2 h.	4 h.	6 h.	8 h.	24 h.	30 h.	
α_D :	+4,75°	4,62°	4,27°	4,05°	3,91°	3,46°	3,34°	
$[\alpha]_D$:	+118,8°	115,5°	106,8°	101,3°	97,8°	86,5°	83,5°	
temps:		48 h.	56 h.	74 h.	96 h.			
α_D :		3,25°	3,235°	3,212°	+3,212°			
$[\alpha]_D$:		81,3°	80,9°	80,3°	+80,3°			

$$2) c = 4,11 \quad l = 1 \quad t = 25-26^\circ 1).$$

temps:	5 min.	100 min.	180 min.	19½ h.	après catalyse par une goutte d'ammoniaque			
α_D :	+5,84°	5,60°	5,40°	4,40°			+3,31°	
$[\alpha]_D$:	+142,0°	136,0°	131,3°	107,0°			+80,6°	

La modification à p. de f. 112,5—113° m'a donné dans l'alcool à 95%:

$$c = 4,00 \quad l = 1 \quad t = 22-25^\circ$$

temps:	0 (extrapolé)	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	30 min.	1 h.	2 h.	4½ h.	
α_D :	(+5,66°)	+5,61°	5,56°	5,51°	5,46°	5,38°	5,18°	4,86°	4,40°	
$[\alpha]_D$:	(+141,5°)	+140,3°	139,0°	137,8°	136,5°	134,5°	129,5°	121,5°	110,0°	
temps:		6 h.	8 h.	23 h.	31½ h.	48 h.	55 h.	72 h.	77 h.	120 h.
α_D :		+4,20°	3,95°	3,50°	3,32°	3,26°	3,22°	3,21°	3,207°	+3,207°
$[\alpha]_D$:		+105,0°	98,8°	87,5°	83,0°	81,5°	80,5°	80,3°	80,2°	+80,2°

1) La vitesse très réduite de la mutarotation dans cette série semble due à une légère modification du p_H de l'alcool. A noter que pour la durée de la mutarotation des tétracétylglucoses α et β en solution alcoolique, les chiffres indiqués par les divers auteurs varient énormément: de 40 heures (E. Fischer) à 14 jours (Schlubach).

Désalcalinisation des tubes capillaires.

Si l'on ne possède pas de tubes à point de fusion faits en verre non alcalin, on peut désalcaliniser des tubes en verre ordinaire de la façon suivante: les tubes sont placés dans une éprouvette en verre fort et arrosés d'un mélange en parties égales d'acide chlorhydrique concentré pur et d'eau. On chauffe au bain-marie, puis réunit l'éprouvette à une trompe à eau. En faisant alterner plusieurs fois le vide et les rentrées d'air, on réussit à faire pénétrer l'acide jusqu'au fond des tubes capillaires. Après avoir chauffé quelque temps à 100°, on décante l'acide et sèche les tubes en chauffant l'éprouvette dans le vide de la trompe dans un bain d'acide sulfurique ou de glycérine. Si les tubes capillaires sont étroits, il faut chauffer jusqu'à 170—180° pour en chasser complètement l'acide. Après avoir été conservés une nuit dans le vide sur de la potasse, les tubes sont prêts à être utilisés.

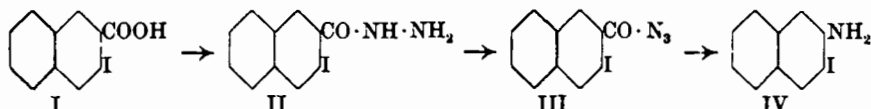
Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Synthèse de la 3-iodo-2-naphtylamine

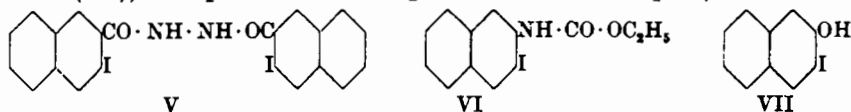
par Henri Goldstein et Ernest Cornamusaz.

(28. V. 32.)

Poursuivant l'étude de l'acide 3-iodo-2-naphtoïque¹⁾, nous avons fait subir à ce composé la dégradation d'après *Curtius*, suivant le schéma:



L'hydrazide II a été obtenue par réaction entre le chlorure d'acide et l'hydrazine; il s'est formé simultanément le dérivé diacylé V. Soumise à l'action de l'acide azoteux, l'hydrazide a donné l'azide III. Par chauffage avec de l'alcool, l'azide a conduit à l'uréthane VI; la saponification de l'uréthane présentant quelque difficulté, nous avons renoncé à poursuivre son étude, car nous avons constaté que l'azide se transforme directement en 3-iodo-2-naphtylamine (IV), lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique²⁾.



Par réaction diazoïque, la 3-iodo-2-naphtylamine a été transformée en 3-iodo-2-naphtol (VII); en traitant ce composé par le sulfate de méthyle, nous avons obtenu l'éther méthylique correspondant, préparé récemment par une voie différente par *Clemo* et *Spence*³⁾.

¹⁾ 1re communication: *Helv.* 14, 200 (1931).

²⁾ D'après le mode opératoire décrit par *Lindemann* et *Wessel*, *B.* 58, 1225 (1925).

³⁾ *Soc.* 1928, 2819.

Désalcalinisation des tubes capillaires.

Si l'on ne possède pas de tubes à point de fusion faits en verre non alcalin, on peut désalcaliniser des tubes en verre ordinaire de la façon suivante: les tubes sont placés dans une éprouvette en verre fort et arrosés d'un mélange en parties égales d'acide chlorhydrique concentré pur et d'eau. On chauffe au bain-marie, puis réunit l'éprouvette à une trompe à eau. En faisant alterner plusieurs fois le vide et les rentrées d'air, on réussit à faire pénétrer l'acide jusqu'au fond des tubes capillaires. Après avoir chauffé quelque temps à 100°, on décante l'acide et sèche les tubes en chauffant l'éprouvette dans le vide de la trompe dans un bain d'acide sulfurique ou de glycérine. Si les tubes capillaires sont étroits, il faut chauffer jusqu'à 170—180° pour en chasser complètement l'acide. Après avoir été conservés une nuit dans le vide sur de la potasse, les tubes sont prêts à être utilisés.

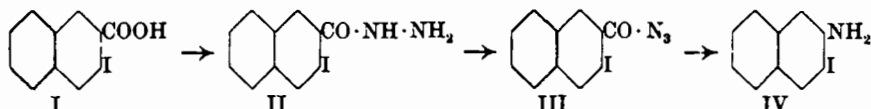
Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Synthèse de la 3-iodo-2-naphtylamine

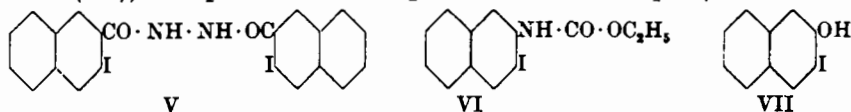
par Henri Goldstein et Ernest Cornamusaz.

(28. V. 32.)

Poursuivant l'étude de l'acide 3-iodo-2-naphtoïque¹⁾, nous avons fait subir à ce composé la dégradation d'après *Curtius*, suivant le schéma:



L'hydrazide II a été obtenue par réaction entre le chlorure d'acide et l'hydrazine; il s'est formé simultanément le dérivé diacylé V. Soumise à l'action de l'acide azoteux, l'hydrazide a donné l'azide III. Par chauffage avec de l'alcool, l'azide a conduit à l'uréthane VI; la saponification de l'uréthane présentant quelque difficulté, nous avons renoncé à poursuivre son étude, car nous avons constaté que l'azide se transforme directement en 3-iodo-2-naphtylamine (IV), lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique²⁾.



Par réaction diazoïque, la 3-iodo-2-naphtylamine a été transformée en 3-iodo-2-naphtol (VII); en traitant ce composé par le sulfate de méthyle, nous avons obtenu l'éther méthylique correspondant, préparé récemment par une voie différente par *Clemo* et *Spence*³⁾.

¹⁾ 1re communication: *Helv.* 14, 200 (1931).

²⁾ D'après le mode opératoire décrit par *Lindemann* et *Wessel*, *B.* 58, 1225 (1925).

³⁾ *Soc.* 1928, 2819.

D'autre part, nous avons cherché à transformer l'amide de l'acide 3-acétamino-2-naphtoïque en monoacétyl-2,3-naphtylène-diamine, en appliquant la méthode d'*Hofmann*; mais nos tentatives dans ce sens ont échoué.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

3-Iodo-2-naphtoyl-hydrazine (II).

Le chlorure de 3-iodo-2-naphtoyl¹⁾ brut, obtenu à partir de 3 gr. d'acide, est introduit à 0° dans 5 cm³ d'hydrate d'hydrazine; on laisse ensuite réagir une demi-heure à température ordinaire, puis on ajoute de l'eau, essore le précipité et lave avec du carbonate de sodium très dilué. Le produit ainsi obtenu est broyé avec 3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; on laisse reposer une demi-heure, dilue avec 150 cm³ d'eau et chauffe à l'ébullition. Le résidu insoluble est constitué par le dérivé diacylé V, tandis que l'hydrazide II passe en solution sous forme de chlorhydrate; en traitant le liquide filtré par l'acétate de sodium, on précipite la base. Rendement: 1,8 gr., soit 55%.

La 3-iodo-2-naphtoyl-hydrazine cristallise dans l'alcool en longues aiguilles presque incolores, groupées en rosettes, fondant vers 250° en se décomposant. Peu soluble dans l'eau bouillante, la substance se dissout assez facilement dans l'alcool, le benzène et surtout dans l'acide acétique glacial. Elle réduit lentement à froid la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

2,743 mgr. subst. ont donné 0,220 cm³ N₂ (23°, 737 mm.)
 $C_{11}H_8ON_2I$ Calculé N 8,98 Trouvé N 8,97%

N,N'-Di(3-iodo-2-naphtoyl)-hydrazine (V).

On broie, à température ordinaire, 0,3 cm³ d'hydrate d'hydrazine avec le chlorure de 3-iodo-2-naphtoyl²⁾ brut obtenu à partir de 1 gr. d'acide. Après dilution avec de l'eau, on essore, et lave avec une solution très diluée de carbonate de sodium. Le produit ainsi obtenu, contenant un peu de 3-iodo-2-naphtoyl-hydrazine, est chauffé avec une solution alcoolique d'iode; le dérivé monoacylé se transforme ainsi en dérivé diacylé³⁾. On ajoute de l'eau et élimine l'iode en excès au moyen de bisulfite de sodium. Rendement: 0,9 gr., soit 90%.

Par cristallisation dans le nitrobenzène, on obtient de petites aiguilles légèrement brunâtres, insolubles dans les dissolvants usuels et fondant à 318°.

3,039 mgr. subst. ont donné 0,125 cm³ N₂ (24°, 741 mm.)
 $C_{22}H_{14}O_2N_2I_2$ Calculé N 4,73 Trouvé N 4,61%

¹⁾ *Helv.* 14, 202 (1931).

²⁾ *l. c.*

³⁾ Cf. *Curtius et Struve, J. pr.* [2] 50, 300 (1894).

3-Iodo-2-naphtoyl-azide (III).

On broie dans un mortier 3 gr. de 3-iodo-2-naphtoyl-hydrazine avec 4 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, dilué avec 20 cm³ d'eau et ajoute de la glace; on introduit rapidement 1 gr. de nitrite de sodium dissous dans un peu d'eau, en agitant énergiquement. La réaction est immédiate et l'azide s'agglomère en une masse brune; on lave à l'eau et sèche à l'obscurité sur de la porcelaine poreuse. Rendement: 2,7 gr., soit 85%.

Poudre brune, peu soluble à froid dans les dissolvants usuels, déflagrant entre 60 et 65° sans fusion préalable.

3-Iodo-2-naphtyl-uréthane (VI).

On chauffe à l'ébullition 1 gr. de 3-iodo-2-naphtoyl-azide avec 15 cm³ d'alcool absolu; il se produit un vif dégagement d'azote, qui diminue progressivement; après trois heures de chauffage, on distille la moitié de l'alcool, précipite l'uréthane en ajoutant 30 cm² d'eau et cristallise dans l'alcool.

Aiguilles incolores, fondant à 109°, très facilement solubles dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique glacial et le chloroforme, plus difficilement dans l'éther et la ligroïne.

3,591 mgr. subst. ont donné 0,124 cm³ N₂ (22°, 770 mm.)

C₁₃H₁₂O₂NI Calculé N 4,11 Trouvé N 4,05%

3-Iodo-2-naphtylamine (IV).

On introduit 3 gr. de 3-iodo-2-naphtoyl-azide dans 15 cm³ d'acide sulfurique à 90%, en refroidissant à 0°; il se produit une vive effervescence et un dégagement de chaleur. En versant la solution brune dans 50 cm³ d'eau froide, on précipite le sulfate de l'amine; après lavage à l'eau, on dissout dans l'alcool, traite à l'ébullition par le noir animal et isole l'amine en alcalinisant par la soude. Rendement: 2,1 gr., soit 85%. On cristallise dans l'alcool à 50%.

Petits cristaux presque incolores, fondant à 137°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial et le chloroforme, se dissolvant moins facilement dans le benzène. Le chlorhydrate et le sulfate correspondants sont très peu solubles dans l'eau.

3,309 mgr. subst. ont donné 0,143 cm³ N₂ (22°, 761 mm.)

C₁₀H₈NI Calculé N 5,21 Trouvé N 5,01%

N-Acétyle-3-iodo-2-naphtylamine.

On chauffe à l'ébullition, pendant quelques minutes, 0,5 gr. de 3-iodo-2-naphtylamine, 5 cm³ d'acide acétique glacial, 1 cm³ d'anhydride acétique et un peu d'acétate de sodium anhydre; puis on décompose l'excès d'anhydride et précipite le dérivé acétylé par addition d'eau. Rendement: 0,5 gr., soit 85%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

Petits cristaux incolores, fondant à 198°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial, le chloroforme et le benzène.

3,458 mgr. subst. ont donné 0,126 cm³ N₂ (22°, 770 mm.)

C₁₂H₁₀ONI Calculé N 4,50 Trouvé N 4,27%

3-Iodo-2-naphtol (VII).

On agite énergiquement, à température ordinaire, une suspension de 1 gr. de 3-iodo-2-naphtylamine dans 10 cm³ d'acide sulfurique à 25% et ajoute, dans l'espace de trois heures, 0,5 gr. de nitrite de sodium dissous dans 2 cm³ d'eau. Après avoir éliminé l'excès d'acide azoteux par addition d'urée, on verse lentement la suspension jaune du diazoïque dans une solution bouillante d'acide sulfurique à 25%, dans laquelle on fait passer un courant de vapeur d'eau; l'iodo-naphtol est entraîné par la vapeur et se dépose par refroidissement. On purifie par dissolution dans la soude diluée et précipitation par l'acide sulfurique. Rendement: 0,15 gr., soit 15%. Il se forme des quantités importantes de produits de décomposition, brun-rouge.

La substance cristallise dans l'alcool dilué en fines aiguilles incolores, fondant à 104°, solubles dans l'eau bouillante, le benzène, l'éther et le chloroforme, très solubles dans l'alcool et l'acide acétique glacial.

4,570 mgr. subst. ont donné 7,450 mgr. CO₂ et 1,16 mgr. H₂O

C₁₀H₇OI Calculé C 44,45 H 2,61%
 Trouvé „ 44,46 „ 2,84%

3-Iodo-2-méthoxy-naphtalène.

La méthylation du 3-iodo-2-naphtol s'effectue facilement par agitation avec le sulfate de méthyle en présence de soude diluée. On purifie l'éther méthylique par dissolution dans le benzène, lavage de la solution benzénique avec de la soude diluée, évaporation à sec et cristallisation dans l'alcool méthylique. Le produit est identique au composé décrit par *Clemo et Spence*¹⁾.

Chlorure de 3-acétamino-2-naphtoyle.

On agite énergiquement 3 gr. d'acide 3-acétamino-2-naphtoyle²⁾ avec 10 cm³ de chlorure de thionyle; il se produit un faible dégagement de chaleur; au bout d'un quart d'heure, on évapore à sec dans le vide, à température ordinaire.

3-Acétamino-2-naphtamide.

Le chlorure brut, obtenu comme il est décrit ci-dessus, est broyé dans un mortier avec 10 cm³ d'ammoniaque concentrée; on laisse reposer 24 heures, dilue avec de l'eau et essore. Rendement: 2,7 gr., soit 90%. On cristallise dans l'alcool.

¹⁾ Soc. 1928, 2819.

²⁾ *Möhlau*, B. 28, 3098 (1895).

Paillettes brillantes, légèrement brunâtres, fondant à 237°; peu soluble dans l'eau, la substance se dissout facilement dans l'alcool et l'acide acétique glacial.

3,049 mgr. subst. ont donné 0,321 cm³ N₂ (23°, 741 mm.)

C₁₃H₁₁O₂N₂ Calculé N 12,28 Trouvé N 11,84%

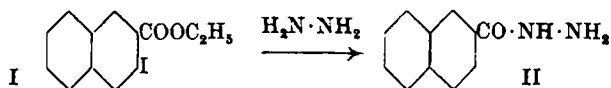
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Sur la β -naphthoyl-hydrazine et l'acide 3-hydrazzino-2-naphtoïque

par Henri Goldstein et Ernest Cornamusaz.

(28. V. 32.)

En chauffant le 3-iodo-2-naphtoate d'éthyle (I)¹⁾ avec l'hydrazine, nous avons obtenu un produit exempt d'iode; nous avons supposé qu'il s'agissait soit de la β -naphthoyl-hydrazine (II), soit de la β , β' -naphtopyrazolone (VIII). Pour élucider ce point, nous avons préparé les deux composés ci-dessus par des méthodes indépendantes. Nous avons alors constaté que le produit en question est identique à la β -naphthoyl-hydrazine; sous l'action de l'hydrazine, l'éther-sel est donc transformé en hydrazide, mais le réactif en excès agissant comme réducteur, l'atome d'iode est éliminé:



Les données bibliographiques concernant l'hydrazide de l'acide β -naphtoïque sont fort succinctes. En chauffant la « β -naphtényl-hydrazidine »²⁾ avec l'anhydride acétique, *Pinner*³⁾ a obtenu un produit fondant à 186°; d'après cet auteur, il s'agit de la β -naphthoyl-hydrazine. D'autre part, *Kalb et Gross*⁴⁾ ont décrit brièvement l'oxydation de la β -naphthoyl-hydrazine par le ferricyanure de potassium, mais ils ne mentionnent ni le mode d'obtention, ni le point de fusion de la substance.

Pour obtenir un produit de constitution certaine, nous avons appliqué les méthodes générales de synthèse des hydrazides. En chauffant le β -naphtoate de méthyle (III) avec l'hydrazine, nous avons obtenu sans difficulté l'hydrazide cherchée; d'autre part, l'action de l'hydrazine sur le chlorure de β -naphtoyle (IV) a donné un produit identique. Il s'agit donc, sans aucun doute, de la β -naphthoyl-hydrazine (II).

¹⁾ Helv. 14, 200 (1931).

²⁾ Ce composé peut être considéré comme l'imide de la β -naphthoyl-hydrazine.

³⁾ B. 30, 1881 (1897); A. 298, 37 (1897).

⁴⁾ B. 59, 737 (1926).

Paillettes brillantes, légèrement brunâtres, fondant à 237°; peu soluble dans l'eau, la substance se dissout facilement dans l'alcool et l'acide acétique glacial.

3,049 mgr. subst. ont donné 0,321 cm³ N₂ (23°, 741 mm.)

C₁₃H₁₁O₂N₂ Calculé N 12,28 Trouvé N 11,84%

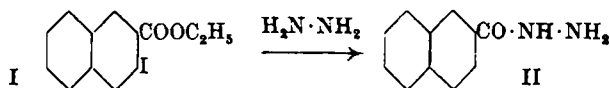
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Sur la β-naphtoyl-hydrazine et l'acide 3-hydrazzino-2-naphtoïque

par Henri Goldstein et Ernest Cornamusaz.

(28. V. 32.)

En chauffant le 3-iodo-2-naphtoate d'éthyle (I)¹⁾ avec l'hydrazine, nous avons obtenu un produit exempt d'iode; nous avons supposé qu'il s'agissait soit de la β-naphtoyl-hydrazine (II), soit de la β, β'-naphtopyrazolone (VIII). Pour élucider ce point, nous avons préparé les deux composés ci-dessus par des méthodes indépendantes. Nous avons alors constaté que le produit en question est identique à la β-naphtoyl-hydrazine; sous l'action de l'hydrazine, l'éther-sel est donc transformé en hydrazide, mais le réactif en excès agissant comme réducteur, l'atome d'iode est éliminé:



Les données bibliographiques concernant l'hydrazide de l'acide β-naphtoïque sont fort succinctes. En chauffant la « β-naphtényl-hydrazidine »²⁾ avec l'anhydride acétique, *Pinner*³⁾ a obtenu un produit fondant à 186°; d'après cet auteur, il s'agit de la β-naphtoyl-hydrazine. D'autre part, *Kalb et Gross*⁴⁾ ont décrit brièvement l'oxydation de la β-naphtoyl-hydrazine par le ferricyanure de potassium, mais ils ne mentionnent ni le mode d'obtention, ni le point de fusion de la substance.

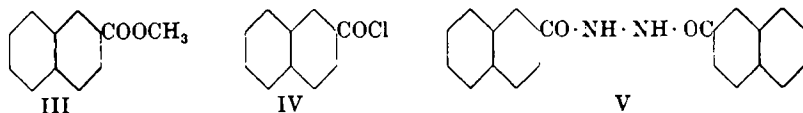
Pour obtenir un produit de constitution certaine, nous avons appliqué les méthodes générales de synthèse des hydrazides. En chauffant le β-naphtoate de méthyle (III) avec l'hydrazine, nous avons obtenu sans difficulté l'hydrazide cherchée; d'autre part, l'action de l'hydrazine sur le chlorure de β-naphtoyle (IV) a donné un produit identique. Il s'agit donc, sans aucun doute, de la β-naphtoyl-hydrazine (II).

¹⁾ Helv. 14, 200 (1931).

²⁾ Ce composé peut être considéré comme l'imide de la β-naphtoyl-hydrazine.

³⁾ B. 30, 1881 (1897); A. 298, 37 (1897).

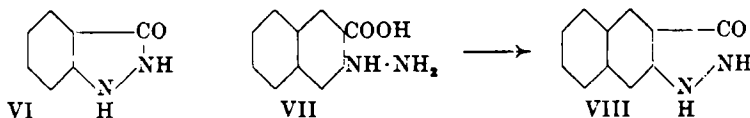
⁴⁾ B. 59, 737 (1926).



Ces essais nous ont permis de constater que *Pinner* a été victime d'une erreur. En effet, la β -naphthoyl-hydrazine fond à 147°; d'autre part, comme la substance se transforme facilement en dérivé acétylé sous l'action de l'anhydride acétique, il nous paraît peu vraisemblable qu'elle ait pu être isolée en présence de ce réactif.

Dans la réaction du chlorure de β -naphthoyl sur l'hydrazine, il se forme simultanément une certaine quantité de N, N'-di- β -naphthoyl-hydrazine (V). Ce composé s'obtient également par oxydation de la β -naphthoyl-hydrazine au moyen d'iode, en solution alcoolique, d'après la méthode de *Curtius* et *Struve*¹⁾.

La β, β' -naphtopyrazolone (VIII) était inconnue. Le dérivé benzénique correspondant ou indazolone (VI) a été obtenu par *E. Fischer*²⁾ à partir de l'acide anthranilique; cet acide est transformé, par réaction diazoïque, en acide o-hydrazino-benzoïque, qui perd une molécule d'eau sous l'action de la chaleur. Nous avons, d'une façon analogue, transformé l'acide 3-amino-2-naphthoïque en acide 3-hydrazino-2-naphthoïque (VII); chauffé dans le vide, ce composé perd une molécule d'eau et donne le dérivé pyrazolique cherché.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action de l'hydrazine sur le 3-iodo-2-naphtoate d'éthyle (I).

On chauffe deux heures à l'ébullition 1 gr. de 3-iodo-2-naphtoate d'éthyle³⁾ avec 2 cm³ d'hydrate d'hydrazine; après refroidissement, on dilue avec un grand volume d'eau. Le produit obtenu ne contient pas d'iode, tandis que la présence de cet halogène dans l'eau-mère est facile à constater. Pour l'analyse, on cristallise dans l'alcool dilué.

4,780 mgr. subst. ont donné 12,410 mgr. CO₂ et 2,26 mgr. H₂O
 2,871 mgr. subst. ont donné 0,376 cm³ N₂ (22,5°, 752 mm.)
 $C_{11}H_{10}ON_2$ Calculé C 70,93 H 5,42 N 15,05%
 Trouvé „ 70,81 „ 5,29 „ 14,97%

Les résultats analytiques concordent donc bien avec la formule de la β -naphthoyl-hydrazine (II). Cette conclusion est confirmée par les faits suivants:

Par saponification avec la soude diluée, on obtient l'acide β -naphthoïque. D'autre part, en comparant le produit avec la

¹⁾ J. pr. [2] 50, 300 (1894).

²⁾ B. 13, 679 (1880).

³⁾ Helv. 14, 202 (1931).

β -naphthoyle-hydrazine (voir ci-dessous), nous avons constaté une identité complète des propriétés; en particulier, lorsqu'on mélange les deux substances, le point de fusion n'est pas modifié.

β -Naphthoyle-hydrazine (II).

On introduit 4,5 gr. de β -naphthoate de méthyle¹⁾ dans 5 cm³ d'hydrate d'hydrazine chauffés à 100°, puis on fait bouillir pendant deux heures. L'hydrazide formée se dépose par refroidissement; on complète la précipitation en diluant avec de l'eau. Rendement: 4,4 gr., soit 90%.

On obtient un produit identique en procédant de la façon suivante:

Le chlorure de β -naphthoyle brut, obtenu en chauffant l'acide β -naphthoïque avec le chlorure de thionyle²⁾ et évaporant à sec, est broyé à température ordinaire avec un excès d'hydrate d'hydrazine. Après un quart d'heure, on ajoute de l'eau, essore le précipité et lave avec une solution diluée de carbonate de sodium. On extrait par l'eau bouillante acidifiée par l'acide chlorhydrique; la β -naphthoyle-hydrazine entre en solution sous forme de chlorhydrate; on met la base en liberté en traitant le liquide filtré par l'acétate de sodium. Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique est constitué par la dinaphthoyle-hydrazine (V).

La β -naphthoyle-hydrazine cristallise dans l'alcool à 50% en longues aiguilles incolores, fondant à 147,5°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'acide acétique glacial, le chloroforme et le benzène. La substance réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal; elle se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et la soude très dilués, plus difficilement dans l'acide acétique dilué.

2,507 mgr. subst. ont donné 0,331 cm³ N₂ (22°, 761 mm.)
 C₁₁H₁₀ON₂ Calculé N 15,05 Trouvé N 15,30%

N-Acétyle-N'- β -naphthoyle-hydrazine.

2 gr. de β -naphthoyle-hydrazine sont introduits dans 4 cm³ d'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium; il se produit un dégagement de chaleur. On complète la réaction en chauffant un quart d'heure au bain-marie, puis on décompose l'excès d'anhydride par addition d'eau. Le dérivé acétylé se dépose par refroidissement; rendement: environ 2 gr. On cristallise dans l'alcool à 50%.

Petits cristaux incolores, fondant à 138°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'acide acétique glacial et le chloroforme.

2,469 mgr. subst. ont donné 0,254 cm³ N₂ (22,5°, 761 mm.)
 C₁₃H₁₂O₂N₂ Calculé N 12,28 Trouvé N 11,90%

¹⁾ Préparé d'après *Stohmann, Kleber et Langbein, J. pr. [2] 40, 347 (1889)*; nous avons simplifié la méthode en remplaçant le gaz chlorhydrique par l'acide sulfurique concentré.

²⁾ D'après *Beckmann, Liesche et Correns, B. 56, 352 (1923) et Bell, Soc. 1930, 1985.*

N,N'-Di- β -naphthoyl-hydrazine (V).

Nous avons mentionné ci-dessus la formation de ce composé et sa séparation d'avec la β -naphthoyl-hydrazine, grâce à son insolubilité dans l'acide chlorhydrique. La substance est peu soluble dans les dissolvants usuels; par cristallisation dans l'acide acétique glacial, on obtient des tablettes incolores, fondant à 241°.

3,117 mgr. subst. ont donné 0,224 cm³ N₂ (22°, 761 mm.)

C₂₂H₁₆O₂N₂ Calculé N 8,24 Trouvé N 8,33%

La méthode suivante conduit à un produit identique:

On chauffe la β -naphthoyl-hydrazine avec de l'alcool, à l'ébullition, et ajoute peu à peu une solution alcoolique d'iode; il se produit un dégagement d'azote. On élimine l'excès d'iode par addition de bisulfite, concentre la solution alcoolique et précipite par l'eau. On cristallise dans l'acide acétique glacial.

Acide 3-hydrazino-2-naphtoïque (VII).

On diazote 9,35 gr. d'acide 2-amino-3-naphtoïque d'après la méthode précédemment décrite¹⁾, mais en remplaçant les 12 cm³ d'acide sulfurique par 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$). La suspension du diazoïque est introduite lentement dans un mélange de 30 gr. de chlorure stanneux et de 60 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; on agite pendant une heure à température ordinaire, puis on chauffe quelques instants au bain-marie. Après refroidissement, on essore le sel double d'étain de l'acide hydrazino-naphtoïque, lave à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau; pour éliminer l'étain, on chauffe le produit avec de l'ammoniaque diluée, filtre, et acidifie le filtrat par l'acide chlorhydrique: le chlorhydrate précipite. L'acide libre s'obtient en dissolvant le chlorhydrate dans l'ammoniaque diluée, à froid, et neutralisant par l'acide acétique. Rendement: 6,8 gr., soit 65%.

L'acide 3-hydrazino-2-naphtoïque est soluble dans l'acide acétique glacial et se dissout difficilement dans les autres dissolvants; il réduit rapidement, à froid, le nitrate d'argent ammoniacal.

La substance s'oxyde facilement à l'air: à l'état solide, elle brunit peu à peu; ses solutions s'altèrent rapidement à chaud. Pour cette raison, nous n'avons pas réussi à purifier par cristallisation le produit brut, grisâtre, et nous avons dû nous borner à le caractériser par ses réactions et ses dérivés. D'autre part, il ne possède pas de point de fusion déterminé, car il se transforme par chauffage en β, β' -naphtopyrazolone (VIII).

Acide 3-acétylhydrazino-2-naphtoïque.

On mélange 2 gr. d'acide 3-hydrazino-2-naphtoïque avec 5 cm³ d'acide acétique glacial, 2 cm³ d'anhydride acétique et un peu d'acé-

¹⁾ Helv. 14, 201 (1931).

tate de sodium anhydre; il se produit un dégagement de chaleur. On laisse reposer une heure à température ordinaire, ajoute 10 cm³ d'eau et chauffe au bain-marie pour décomposer l'excès d'anhydride; après refroidissement, on essore et cristallise dans l'acide acétique glacial.

Cristaux jaunes, fondant à 233°, solubles dans l'acide acétique glacial et l'alcool.

2,936 mgr. subst. ont donné 0,287 cm³ N₂ (26°, 757 mm.)

C₁₃H₁₂O₃N₂ Calculé N 11,48 Trouvé N 11,13%

Acide 3-benzylidènehydrazino-2-naphtoïque.

On introduit 2 cm³ d'aldéhyde benzoïque dans un mélange de 2 gr. d'acide 3-hydrazino-2-naphtoïque et 15 cm³ d'acide acétique à 50%; la réaction s'effectue avec dégagement de chaleur. On laisse reposer quatre heures à température ordinaire et précipite par l'eau; pour purifier l'hydrazone, on dissout dans la soude diluée, filtre, précipite par l'acide acétique et cristallise dans l'alcool.

Paillettes brunes, fondant à 241°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique glacial et le benzène.

2,855 mgr. subst. ont donné 0,240 cm³ N₂ (26°, 757 mm.)

C₁₈H₁₄O₄N₂ Calculé N 9,66 Trouvé N 9,57%

β, β'-Naphtopyrazolone (VIII).

On chauffe 1 gr. d'acide 3-hydrazino-2-naphtoïque, au bain d'huile, dans le vide. Vers 180—200° on observe un dégagement de vapeur d'eau; dès 220° une substance jaune sublime et se dépose sur les parois froides de l'appareil; la sublimation est particulièrement abondante de 260 à 280°; on élève finalement la température jusqu'à 300°. On purifie le produit sublimé par dissolution dans la soude diluée, à chaud, filtration, et précipitation par l'acide acétique. Rendement: 0,23 gr., soit 25%.

Produit cristallin jaune, soluble dans l'acide acétique glacial et l'alcool avec coloration jaune et faible fluorescence verte, peu soluble dans le benzène, l'éther et le chloroforme.

La substance se dissout dans la soude diluée et précipite par neutralisation; elle réduit faiblement le nitrate d'argent ammoniacal et fond, en se décomposant, vers 275—280°.

2,531 mgr. subst. ont donné 0,331 cm³ N₂ (26°, 757 mm.)

C₁₁H₈ON₂ Calculé N 15,22 Trouvé N 14,89%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

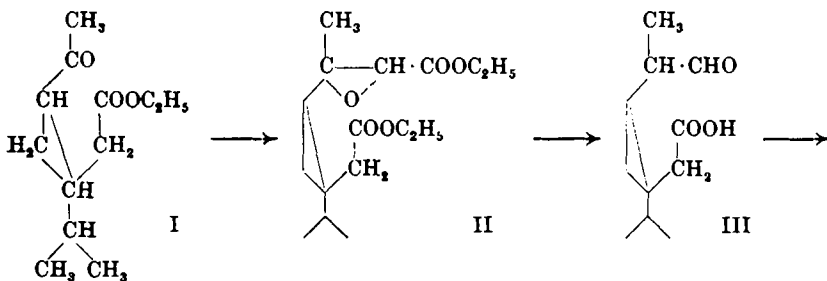
Partielle Synthese des Thujons (Tanaceton)

von L. Ruzicka und D. R. Koolhaas.

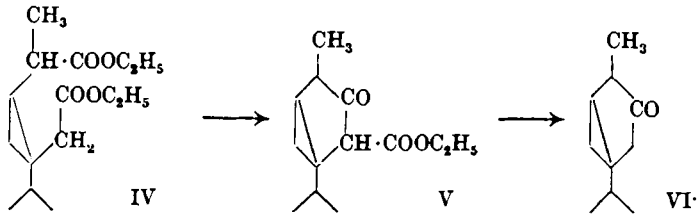
(30. V. 32.)

Die wichtigste Stütze für die *Semmler'sche* Formel (VI) des Thujons (Tanaceton) bildet der weitere Abbau der durch Oxydation mit Permanganat entstehenden α -Thujaketosäure (Formel des Esters = I). Da sowohl das optisch negativ drehende α -Thujon, wie das positive β -Thujon (= Tanaceton) eine α -Thujaketosäure von gleicher spezifischer Drehung liefern, so folgt klar, dass der Unterschied zwischen den beiden Ketonen in einer optischen Isomerie an dem der Ketogruppe benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatome besteht. Damit im Einklang steht auch die Beobachtung *Wallach's*, dass sich die beiden Thujone mit alkoholischer Lauge teilweise ineinander umwandeln lassen¹⁾.

Da es bisher noch nicht gelungen ist, α -Thujaketosäure oder Thujon synthetisch zu bereiten, waren wir bestrebt, ausgehend von der α -Thujaketosäure, das Keton zurückzubilden, wodurch man einen weiteren wesentlichen Beitrag für den Konstitutionsbeweis des Thujons gewinnen würde. In analoger Weise haben *Ruzicka* und *Trebler*²⁾, durch Umwandlung der Pinonsäure in Pinocamphon und α -Pinen, die bekannte *Wagner'sche* Formel für dieses Terpen durch eine weitere Stütze festigen können. Wir haben uns für die partielle Synthese des Thujons aus der Thujaketosäure der gleichen Methode bedient, die *Ruzicka* und *Trebler* die Gewinnung des Pinocamphons aus Pinonsäure erlaubte. Schwierigkeiten ergaben sich dabei nur insofern, als sich in verschiedenen Phasen des Synthesenganges die Thujonderivate als wesentlich empfindlicher erwiesen und daher eine gelindere Arbeitsweise eingehalten werden musste. Wegen dieser Einzelheiten verweisen wir auf den experimentellen Teil. Hier seien nur die hauptsächlichsten Punkte hervorgehoben.



¹⁾ Vgl. die Literaturangaben und weitere Einzelheiten bei *Semmler*, Ätherische Öle, Band III, 579ff, Leipzig 1906. ²⁾ Helv. 4, 666 (1921).



Der Ester der Thujaketosäure (I) lieferte nach dem Verfahren von *Darzens* mit Chloressigester und Natriumäthylat den Glycid-dicarbonester II, woraus nach Verseifung und Destillation der rohen Dicarbonsäure die Homothujacampher-aldehydsäure (III) zu erwarten war. Diese oxydierten wir mit Kaliumpermanganat zur Homothujacamphersäure, die nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden konnte. Deren Diäthylester (IV) wurde mit Natrium in Benzollösung kondensiert und der entstandene Ketoester (V) mit Bariumhydroxyd verseift. Das dabei isolierte Keton besteht hauptsächlich aus β -Thujon. Durch einmaliges Umkrystallisieren des rohen Semicarbazon wurde sofort reines β -Thujon-semicarbazon von richtiger Drehung erhalten. Um einen genaueren Vergleich des synthetischen Produkts mit dem β -Thujon durchführen zu können, stellten wir aus beiden noch das p-Nitro-phenylhydrazon und das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon her. Alle diese krystallisierten Derivate waren nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch.

Experimenteller Teil.

Bereitung des Äthylesters der α -Thujaketosäure (I).

Das angewandte Thujon war von der Firma *Schimmel & Co.* bezogen worden und besass $d_4^{17} = 0,923$ und $[\alpha]_D = +25,5^\circ$, bestand also zu etwa 60% aus α -Thujon. Die daraus durch Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung nach den bekannten Vorschriften hergestellte α -Thujaketosäure wurde aus der nur ganz schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Extraktion mit Äther gewonnen. Gereinigt wurde sie durch Umkrystallisieren aus Äther, wonach sie bei 75° schmolz. $[\alpha]_D = +195$ bis 197° (in ätherischer Lösung) zeigte an, dass das Präparat frei von der durch Ringsprengung sich ableitenden β -Thujaketosäure war. Aus 100 g Thujon wurden im Durchschnitt 70 g Ketosäure erhalten.

Das Silbersalz der α -Thujaketosäure wurde bei 12 mm und 40° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann in ätherischer Suspension 6 Stunden mit Äthyljodid gekocht. Aus 110 g Säure erhielt man 108 g destillierten Äthylester vom Sdp. $83,5-84^\circ$ (0,2 mm). $d_4^{16} = 0,9932$, $n_D^{16} = 1,4534$, M_D Ber. für $C_{12}H_{20}O_3 = 57,78^1$, Gef. = 57,74, $[\alpha]_D = +162,6^\circ$

¹⁾ Für den Dreiring wurden 0,7 Einheiten in Rechnung gestellt.

Glycid-dicarbon säure-diäthylester (II) aus α -Thujaketosäure-äthylester.

Die Ausbeuten waren geringer als bei der analogen Umwandlung des Pinonsäure-esters. Gearbeitet wurde nach der genau gleichen Vorschrift. Das angewandte Natriumäthylat war am Tage der Verarbeitung frisch hergestellt. Man erhielt so, ausgehend von 40 g α -Thujaketosäure-äthylester, 26 g Chloressigester und 15 g Natriumäthylat nach zweimaliger Fraktionierung der neutralen Kondensationsprodukte bei 0,2 mm Druck, neben etwa 10 g unverändertem Ketoester 18 g einer bei 129—139° siedenden Fraktion, die der Analyse nach aus annähernd reinem Glycid-diester bestand.

0,1192 g Subst. gaben	0,2783 g CO ₂	und	0,0974 g H ₂ O
C ₁₆ H ₂₆ O ₃	Ber. C 64,4	H	8,8%
	Gef. „ 63,8	„	9,2%

Homothujacampher-aldehydsäure (III).

Die Verseifung des Glycid-dicarbonesters nach der gewöhnlich gebräuchlichen Vorschrift in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd, die sich auch bei der Verseifung des Glycidesters aus Pinonsäure-ester gut bewährt hatte, lieferte in unserem Falle ganz unbrauchbare Resultate. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde schliesslich folgende Arbeitsweise gewählt.

20 g des Glycid-dicarbonesters wurden über Nacht mit 60,5 cm³ einer 1,48-n. Kaliumhydroxydlösung geschüttelt, dann nach nochmaligem Zusatz derselben Menge Lauge das Schütteln 24 Stunden fortgesetzt. Die trübe, schwach rote Lösung wurde durch Äther von geringen Mengen neutraler Produkte befreit und mit Salzsäure angesäuert, wobei eine halbfeste Masse ausfiel, die in Essigester aufgenommen wurde. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Produkt im Hochvakuum auf etwa 130—140° erhitzt, wobei längere Zeit eine heftige Gasentwicklung statthatte. Von den Zersetzungsprodukten war nur etwa die Hälfte im Hochvakuum destillierbar. Das Destillat wurde mit Lauge und Äther in saure und neutrale Anteile getrennt. Letztere sotten bei 105—110° (0,1 mm). Die Analysenwerte (C 68,9 und H 10,0%) gaben uns keinen Anhaltspunkt über die Natur dieses Körpers. Vom sauren Teil (= 6,3 g) sotten 4,1 g bei 138—146° (0,16 mm) als gelbes dickflüssiges Öl.

0,1597 g Subst. gaben	0,3904 g CO ₂	und	0,1300 g H ₂ O
C ₁₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C 66,7	H	9,1%
	Gef. „ 66,7	„	9,1%

$d_4^{14} = 1,0469$, $n_D^{15} = 1,4741$, M_D Ber. für C₁₁H₁₈O₃ = 53,14¹⁾, Gef. = 53,17

Das Semicarbazon schmolz bei 178°

¹⁾ Für den Dreiring wurden 0,7 Einheiten in Rechnung gestellt.

Diäthylester der Homothujacamphersäure (IV).

9 g der Aldehydsäure wurden in verdünnter Lauge gelöst und dazu unter Eiskühlung und Rühren etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung zutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen wurden die letzten Spuren von Kaliumpermanganat durch einige Tropfen Methylalkohol verbraucht. Nach dem Filtrieren und Ansäuern mit einem geringen Überschuss von Salzsäure wurde mit Ammonsulfat gesättigt und im Extraktionsapparate mit Äther ausgezogen. Der Extrakt war eine helle harzige Masse, die bei mehrwöchigem Stehen nicht krystallisierte.

Das daraus hergestellte Silbersalz lieferte nach der Umsetzung mit Äthyljodid 7 g neutraler Produkte, wovon 5,6 g bei 103—107° (0,1 mm) sotten.

0,1258 g Subst. gaben 0,3080 g CO₂ und 0,1128 g H₂O

C ₁₅ H ₂₈ O ₄	Ber. C 66,7	H 9,6%
	Gef. „ 66,9	„ 10,0%

$d_4^{15} = 0,9943$, $n_D^{17} = 1,4486$, M_D Ber. für C₁₅H₂₈O₄ (mit Dreiring) = 73,27, Gef. = 72,84

Überführung des Diäthylesters der Homothujacamphersäure in β-Thujon (VI).

Die Kondensation mit Natrium in Xylol war hier im Gegensatz zu der analogen Umsetzung des Homopino-camphersäure-diäthylesters unbrauchbar. Besser geeignet war Benzol als Lösungsmittel, wobei man aber auch nur kurze Zeit erhitzen durfte.

2,7 g des Diäthylesters wurden mit 0,3 g gepulvertem Natrium (1,3 Atom) und 5 cm³ Benzol eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt. Das Natrium löste sich dabei unter Braunfärbung vollständig auf. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Äther ausgezogen und bei 0,1 mm Druck destilliert. Die Hauptmenge (= 1,3 g) sott bei 85—95° und gab auch noch in stark verdünnter ätherischer Lösung eine Schwarzfärbung mit Ferrichlorid. Zur Ketonspaltung wurden die 1,3 g mit einer Lösung von 1,7 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 17 cm³ Wasser 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nun fügte man 9 cm³ Wasser zu, destillierte durch Erhitzen in einem Ölbad das gleiche Flüssigkeitsvolumen ab und wiederholte diese Operation nach einem nochmaligen Zusatz von 9 cm³ Wasser. Das aus dem Destillat durch Äther gesammelte Keton (= 0,4 g) gab ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 170—172° schmolz und mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Semicarbazon des β-Thujons keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Aus den Mutterlaugen wurden amorphe Fällungen erhalten, woraus sich kein gut charakterisiertes Produkt abtrennen liess.

3,18 mg Subst. gaben 0,536 cm³ N₂ (17°, 761 mm)

C ₁₁ H ₁₉ ON ₃	Ber. N 20,1	Gef. 19,7%
---	-------------	------------

$[\alpha]_D = + 215^\circ$ (in etwa 2-proz. methylalkoholischer Lösung)

Aus dem Semicarbazon wurde durch halbstündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge fein gepulvertem Phtalsäure-anhydrid und Wasser das Keton regeneriert. Die Hälfte davon wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 50-proz. Eisessig versetzt. Das erhaltene p-Nitrophenylhydrazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 148—150° und gab mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Derivat von β -Thujon keine Schmelzpunktsdepression.

2,39 mg Subst. gaben 0,299 cm³ N₂ (18°, 759 mm)

C₁₄H₂₁O₂N₃ Ber. N 14,6, Gef. 14,7%

Die andere Hälfte des regenerierten Ketons behandelte man in Eisessiglösung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten orangefarbenen Blättchen lag bei 113—114° und erlitt bei Zusatz vom 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des β -Thujons vom Smp. 114—115° keine Depression des Schmelzpunktes.

5,68 mg Subst. gaben 0,823 cm³ N₂ (18°, 760 mm)

C₁₄H₂₀O₄N₄ Ber. N 16,9 Gef. 17,0%

Zur Orientierung über das Verhalten bei den Bedingungen der Ketonspaltung wurde reines β -Thujon, das ein $[\alpha]_D = +70^\circ$ aufwies, 3 Stunden mit einer Bariumhydroxydlösung der oben angegebenen Konzentration gekocht. Das regenerierte Keton zeigte nun $[\alpha]_D = +44^\circ$, woraus deutlich zu entnehmen ist, dass unser synthetisches Rohketon nicht aus reinem β -Thujon bestanden haben kann. In diesem Zusammenhange sei noch erwähnt, dass nach der Behandlung von β -Thujon mit Natriumamid in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur ein Keton regeneriert wurde, das ein $[\alpha]_D = +41^\circ$ besass.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht.

Sur la configuration de la d-quercite¹⁾

par Théodore Posternak.

(30. V. 32.)

La structure dans l'espace de la d-quercite n'a pas encore été déterminée. En 1885 déjà, *Kanonikoff*²⁾ avait reconnu au « sucre de glands » la constitution d'un cyclohexane-pentol; or un tel composé est susceptible de 16 formes stéréoisomères, parmi lesquelles il en est quatre qui admettent un plan de symétrie; les 12 autres

¹⁾ Communication préliminaire: C. R. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève, séance du 17 mars 1932. ²⁾ J. pr. [2] 32, 503 (1885).

Aus dem Semicarbazon wurde durch halbstündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge fein gepulvertem Phtalsäure-anhydrid und Wasser das Keton regeneriert. Die Hälfte davon wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 50-proz. Eisessig versetzt. Das erhaltene p-Nitrophenylhydrazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 148—150° und gab mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Derivat von β -Thujon keine Schmelzpunktsdepression.

2,39 mg Subst. gaben 0,299 cm³ N₂ (18°, 759 mm)

C₁₄H₂₁O₂N₃ Ber. N 14,6, Gef. 14,7%

Die andere Hälfte des regenerierten Ketons behandelte man in Eisessiglösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten orangefarbenen Blättchen lag bei 113—114° und erlitt bei Zusatz vom 2,4-Dinitrophenylhydrazon des β -Thujons vom Smp. 114—115° keine Depression des Schmelzpunktes.

5,68 mg Subst. gaben 0,823 cm³ N₂ (18°, 760 mm)

C₁₄H₂₀O₄N₄ Ber. N 16,9 Gef. 17,0%

Zur Orientierung über das Verhalten bei den Bedingungen der Ketonspaltung wurde reines β -Thujon, das ein $[\alpha]_D = +70^\circ$ aufwies, 3 Stunden mit einer Bariumhydroxydlösung der oben angegebenen Konzentration gekocht. Das regenerierte Keton zeigte nun $[\alpha]_D = +44^\circ$, woraus deutlich zu entnehmen ist, dass unser synthetisches Rohketon nicht aus reinem β -Thujon bestanden haben kann. In diesem Zusammenhange sei noch erwähnt, dass nach der Behandlung von β -Thujon mit Natriumamid in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur ein Keton regeneriert wurde, das ein $[\alpha]_D = +41^\circ$ besass.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht.

Sur la configuration de la d-quercite¹⁾

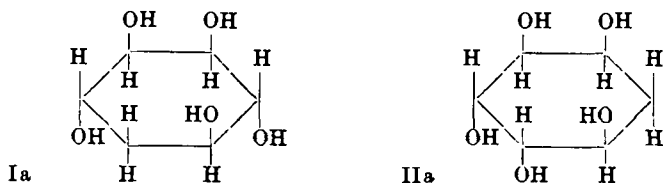
par Théodore Posternak.

(30. V. 32.)

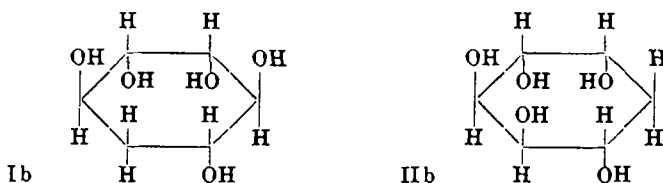
La structure dans l'espace de la d-quercite n'a pas encore été déterminée. En 1885 déjà, *Kanonikoff*²⁾ avait reconnu au « sucre de glands » la constitution d'un cyclohexane-pentol; or un tel composé est susceptible de 16 formes stéréoisomères, parmi lesquelles il en est quatre qui admettent un plan de symétrie; les 12 autres

¹⁾ Communication préliminaire: C. R. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève, séance du 17 mars 1932. ²⁾ J. pr. [2] 32, 503 (1885).

sont asymétriques et représentent six paires d'antipodes optiques. En 1926, *Karrer*¹⁾ montra que le nombre de configurations entrant en ligne de compte se laisse considérablement réduire: en effet, les formules symétriques sont à exclure en raison de l'activité optique de la d-quercite; parmi les asymétriques, seules les suivantes

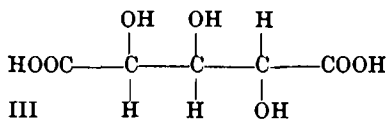


ainsi, bien entendu, que leurs inverses optiques

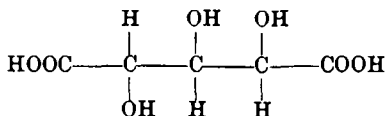


rendent compte de la formation d'acide mucique²⁾ à partir de la quercite sous l'action de l'acide nitrique, à chaud. Il reste donc à trancher entre ces quatre configurations.

L'acide mucique s'accompagne parmi les produits d'oxydation nitrique d'une quantité notable d'acide l-trioxy-glutarique



Kiliani a admis récemment³⁾ que ce dernier résulte d'une rupture simultanée du cycle de chaque côté du groupe $-\text{CH}_2-$. Ne considérant d'autre part que les formules Ia et IIa, il se prononce pour la première qui seule, d'après lui, puisse, suivant ce mécanisme, donner naissance à l'acide lévogyre. C'est en réalité l'acide d-trioxy-glutarique



qui devrait se former à partir de Ia, comme on s'en rend facilement compte à l'aide d'un modèle. La définition qu'*Emile Fischer*⁴⁾ a donnée de ses formules de projection exige en effet que les centres des carbones asymétriques ayant été disposés préalablement sur

¹⁾ Helv. 9, 116 (1926).

³⁾ B. 64, 2474 (1931).

²⁾ *Kiliani*, B. 22, 517 (1889).

⁴⁾ B. 24, 2683 (1891).

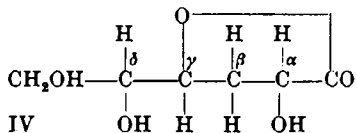
une droite du plan du papier, les hydroxyles et hydrogènes à projeter soient tous situés *au-dessus* de ce plan. D'autre part, la conclusion à laquelle arrive *Kiliani* est erronée, car il n'a pas tenu compte des formules Ib et IIb dont la deuxième pourrait fournir le même acide trioxy-glutarique que Ia. La question restait donc ouverte et, pour la résoudre, il était indispensable d'obtenir aux dépens de la quercite de nouveaux produits d'oxydation de configuration bien définie.

Je n'ai guère eu plus de succès que *Kiliani*¹⁾ dans la recherche, parmi les produits d'oxydation nitrique, des acides saccharique ou mannosaccharique dont la formation, à partir de Ia et Ib ou IIa et IIb, est cependant à prévoir²⁾.

Par oxydation ménagée de la quercite au moyen du permanganate alcalin (à 0°, 3 at. O), j'ai obtenu, par contre, avec un rendement de 19% rapporté à la quercite effectivement oxydée, un acide trioxy-adipique identique à l'acide métrasaccharonique (α -galacto-métrasaccharonique). Celui-ci est un produit d'oxydation nitrique de la métrasaccharine³⁾.

Il se forme en outre en petite quantité un deuxième acide bibasique (en $C_5H_8O_6$?; dioxy-glutarique; p. de f. 162—164°) qui devient à côté d'acide oxalique le principal produit d'oxydation cristallisé, lorsque la quantité de permanganate employée s'élève à 5 at. O actif. Ce composé n'a pas encore été identifié avec certitude à un des acides dioxy-glutariques connus, au sujet desquels se trouvent d'ailleurs dans la littérature des données contradictoires.

La métrasaccharine s'obtient par action des alcalis sur le galactose ou le lactose. En 1910, *Nef*⁴⁾ lui attribua la configuration exprimée par la formule



Sa constitution (la position du groupe CH_2 en particulier) avait été mise auparavant hors de doute par *Kiliani*⁵⁾. *Nef* déduisit la configuration des carbones γ et δ (identique à celle des carbones correspondants du galactose) de sa théorie de formation des saccharines à partir des aldoses; celle-ci admet comme produit intermédiaire une ortho-osone



¹⁾ B. 64, 2474 (1931).

²⁾ Lors d'une expérience d'oxydation nitrique, j'ai obtenu en petite quantité un acide cristallisé, p. de f. 158—160°, qui fut identifié, par le point de fusion du mélange, avec l'acide métrasaccharonique. Mais ce résultat ne put être reproduit lors d'une seconde expérience. ³⁾ *Kiliani*, B. 18, 1555 (1885).

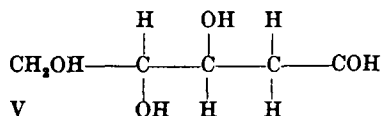
⁴⁾ A. 376, 86 (1910).

⁵⁾ B. 18, 642 (1885); 35, 3528 (1902); 38, 2667 (1908).

dans laquelle les trois carbones terminaux de l'aldose primitif subsisteraient inaltérés. Pour établir la configuration du carbone α , *Nef* compara entre elles les rotations spécifiques des sels de sodium de divers acides bibasiques: métrasaccharonique, tartrique, α, α' -dioxyl-glutarique, parasaccharonique, α - et β -dextro-métrasaccharoniques.

Comme tout ce mode de raisonnement n'est pas très rigoureux, je crois devoir apporter à l'appui de IV les arguments suivants:

En dégradant la métrasaccharine d'après la méthode de *Ruff*, *Kiliani*¹⁾ a obtenu un 2-désoxypentose, qu'il nomma le métrasaccharopentose; or ce sucre doit, d'après IV, être identique au d-2-xylo-désose que *Levene* et *Mori*²⁾ ont préparé récemment à partir du d-xylose.

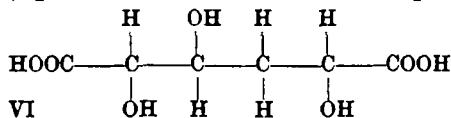


Le tableau suivant, où figurent également les constantes du deuxième 2-désoxypentose prévu par la théorie, montre que tel est bien le cas, ce qui détermine les configurations des carbones γ et δ .

	P. de f.	$[\alpha]_D$ final dans l'eau	P. de f. de la benzyl-phénylhydrazone
Métrasaccharopentose ¹⁾ . . .	95°	inactif ou très faiblement actif	117—118°
d-2-xylo-désose ²⁾	92—96°	- 2,0°	116—118°
2-ribodésose ³⁾	80°	± 50,0°	125—128°
(2-arabodésose) (thyminoase)			

La configuration du carbone α se déduit de la règle de *Hudson*⁴⁾ sur le sens de rotation des phénylhydrazides des acides aldoniques. Le phénylhydrazide de la métrasaccharine est dextrogyre: $[\alpha]_D = + 34,38^\circ$ (*Nef*⁵⁾); celui de la parasaccharine (épimère de la métrasaccharine) est, conformément à la règle de *Hudson*, lévogyre par contre: $[\alpha]_D = - 1,92^\circ$ ⁶⁾. Ceci est en accord avec la formule IV qui se trouve ainsi bien établie.

Il en résulte, pour l'acide métrasaccharonique la configuration



¹⁾ B. 35, 3528 (1902); 38, 2667 (1908).

²⁾ J. biol. Chem. 83, 803 (1929).

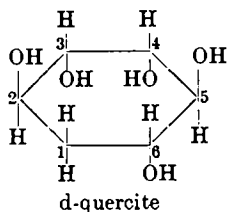
³⁾ *Levene, Mikeska et Mori*, J. biol. Chem. 85, 785 (1930).

⁴⁾ Am. Soc. 39, 462 (1917); 40, 813 (1918); 41, 1141 (1919).

⁵⁾ A. 376, 72 (1910).

⁶⁾ A. 376, 78 (1910).

Sa formation aux dépens de la d-quercite n'est compatible qu'avec la formule Ib



et résulte d'une rupture du cycle entre les carbones 3 et 4 ou 4 et 5.

Je remercie vivement M. le Prof. V. Deulojeu, de Buenos Aires, pour l'envoi d'un échantillon de quercite pure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Oxydation par le permanganate de potassium (3 atomes d'oxygène actif).

2 gr. de quercite sont dissous dans 200 cm³ d'eau. On refroidit par un mélange réfrigérant jusqu'à début de formation de glace, ajoute 0,5 cm³ de potasse caustique à 50%, puis introduit goutte à goutte, en agitant mécaniquement, 110 cm³ de permanganate de potassium à 3,2% (2,8 at. O). L'oxydant est rapidement réduit.

Après une heure de repos, le bioxyde de manganèse se coagule; il est essoré et lavé. On réunit alors les filtrats de trois opérations semblables, acidifie à l'acide acétique, ajoute 75 cm³ d'acétate de plomb à 25%, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline. On essore et lave très soigneusement le précipité formé.

Le filtrat est acidifié à l'acide acétique, puis débarrassé de Pb⁺⁺ par un courant d'hydrogène sulfuré. La solution est évaporée à sec dans le vide; on reprend le résidu par de l'alcool à 96% chaud. La liqueur alcoolique filtrée dépose après un repos prolongé 1,3 gr. de quercite (p. de f. 220°), soit 22% de la quercite mise en œuvre.

Le précipité plombique est d'autre part décomposé par l'hydrogène sulfuré; le filtrat du sulfure de plomb évaporé à sec dans le vide laisse un résidu en grande partie cristallisé. On l'épuise d'abord à l'éther froid, puis, pour terminer, à l'éther bouillant.

a) La fraction non dissoute est reprise par un peu d'eau; on filtre, concentre la solution presque à sec dans le vide sulfurique, puis reprend par l'alcool à 96% qui dissout le sirop, mais non la substance cristallisée. Celle-ci est essorée, puis lavée à l'alcool et à l'éther: 0,890 gr. à partir de 4,7 gr. de quercite effectivement oxydée, soit 19%. P. de f. 140—150°. Par recristallisation dans un peu d'eau, on obtient de beaux prismes, mais le point de fusion reste peu net; en outre le produit laisse des cendres sur la lame de platine. Il se laisse par contre purifier aisément par l'intermédiaire

de son sel de calcium. On dissout l'acide dans 100 parties d'eau, introduit un léger excès de chlorure de calcium, sépare par filtrage des traces d'oxalate de calcium éventuellement présentes, puis ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline. Cristallisation rapide de prismes centrés qui se laissent purifier par dissolution dans l'acide chlorhydrique dilué suivie de neutralisation à l'ammoniaque.

Séché à l'air, le sel a la composition $C_6H_8O_7Ca + 5 H_2O$. Après séjour à l'étuve à 105° , il retient encore 1 mol. d'eau de cristallisation (*Kiliani* observa les mêmes propriétés chez le métasaccharonate de calcium obtenu à partir de la métasaccharine¹⁾).

0,2390 gr. de subst. ont perdu à l'étuve à 105°	0,0540 gr. H_2O
$C_6H_8O_7Ca + 5 H_2O$	Calculé pour 4 mol. H_2O 22,36%
	Trouvé „ 22,50%
21,0 mgr. subst. séchés à 105° ont donné	11,40 mgr. $CaSO_4$
20,03 mgr. subst. séchés à 105° ont donné	11,00 mgr. $CaSO_4$
$C_6H_8O_7Ca + H_2O$	Calculé Ca 16,00%
	Trouvé „ 15,98; 16,16%

Le sel suspendu dans l'eau est décomposé par la quantité strictement nécessaire d'acide oxalique. Après filtrage, on évapore à sec dans le vide; le résidu est lavé à l'alcool, puis recristallisé dans un peu d'eau. P. de f. 162° (décomp.).

5,021 mgr. subst. ont donné	6,810 mgr. CO_2 et 2,38 mgr. H_2O
$C_6H_{10}O_7$	Calculé C 37,11 H 5,15%
	Trouvé „ 37,00 „ 5,30%

10,40 mgr. subst. ont neutralisé (phénolphtaléine)	2,07 cm ³ NaOH 0,05-n.
$C_6H_{10}O_7$ (bibasique)	Calculé poids équiv. 97
	Trouvé „ „ 100

$$t = 15^\circ \quad l = 1 \text{ dm} \quad C = 3,504\% \quad \alpha^{15} = + 0,81^\circ \quad [\alpha]_D^{15} = + 23,11^\circ$$

Kiliani observa d'abord pour l'acide métasaccharonique un point de fusion de 146° ²⁾; *Nef* indique 155° ³⁾. En purifiant par l'intermédiaire de son sel calcique un échantillon d'acide métasaccharonique préparé par oxydation nitrique de la métasaccharine⁴⁾, j'ai pu en élever le p. de f. à 162° . $[\alpha]_D = + 22,5^\circ$ pour l'acide libre et $19,4^\circ$ pour le sel sodique neutre (*Nef* indique resp. $+ 22,25^\circ$ et $+ 19,1^\circ$). P. de f. du mélange avec l'acide provenant de la quercite 162° .

b) La solution étherée est évaporée à sec. On reprend par 50 cm³ d'eau et maintient 10 minutes à l'ébullition en présence d'un excès de carbonate de calcium, puis on essore à chaud le mélange d'oxalate et de carbonate en excès, concentre fortement le filtrat dans le vide et précipite par quelques volumes d'alcool. Obtenu 0,450 gr.

¹⁾ B. 41, 2658 (1908).

²⁾ B. 18, 1555 (1885).

³⁾ A. 376, 83 (1910); ceci fut confirmé ensuite par *Kiliani*, B. 44, 111 (1911).

⁴⁾ Celle-ci fut préparée d'après *Kiliani* B. 42, 3903 (1909).

(séché à l'air) de sels calciques dont on détermine par microdosage la teneur en Ca (environ 18%). On traite par la quantité calculée d'acide oxalique et évapore la solution acide à sec dans le vide. Le résidu cristallise en partie; il est étendu sur une plaque poreuse. Les cristaux (37 mgr.) sont lavés à l'acétone froid, puis recristallisés d'abord dans l'acétone bouillant, pour terminer dans l'éther (par extraction au moyen d'un petit *Soxhlet*). P. de f. 162—164° (décomp.). Mélangée à l'acide métrasaccharonique, la substance fond à 150°.

4,250 mgr. subst. ont donné 5,720 mgr. CO₂ et 1,850 mgr. H₂O

C ₅ H ₈ O ₆	Calculé C	36,58	H	4,88%
Trouvé „	„	36,71	„	4,87%

5,47 mgr. subst. ont neutralisé (phénolphtaléine) 1,28 cm³ NaOH 0,05-n.

C ₃ H ₈ O ₆ (bibasique)	Calculé poids équiv.	82
Trouvé „ „	„	85

Oxydation par 5 atomes d'oxygène actif.

2 gr. de quercite ont été oxydés par 180 cm³ de permanganate de potassium à 3,2%, les autres conditions restant les mêmes que précédemment. Les produits d'oxydation acides séparés comme sels de plomb ont été extraits à l'éther; de la fraction non soluble on n'a pu isoler que 20 mgr. d'acide métrasaccharonique; la solution étherée a fourni par contre 35 mgr. d'acide en C₅H₈O₆, ce qui représente un rendement notablement plus élevé que dans les expériences d'oxydation par 3 at. O.

Oxydation nitrique.

Elle a été effectuée dans les conditions indiquées par *Kiliani*¹⁾: 5 gr. de quercite finement pulvérisée ont été suspendus dans 11 cm³ d'acide nitrique D. 1,4. On maintient la température à 20° durant 12 heures, puis à 30° durant 36 heures. Après refroidissement et repos d'une nuit, l'acide mucique séparé a été essoré et séché: 240 mgr.; p. de f. 208—210°. Les eaux-mères, diluées à 50 cm³, ont été examinées dans un tube de 5 dm.

$$\alpha^{15} = -2,75^{\circ}$$

On dilue d'encore 25 cm³, ajoute avec précaution 12 gr. de carbonate de calcium et maintient 20 minutes à l'ébullition. Après essorage du précipité, la liqueur colorée en rouge foncé est fortement concentrée dans le vide, puis additionnée de plusieurs volumes d'alcool. Il se sépare 3,15 gr. de sels calciques (séchés à l'air).

Le premier précipité contenant principalement l'excès de carbonate ainsi que de l'oxalate de calcium, a été traité par un excès d'acide acétique à 10% bouillant. L'oxalate insoluble a été essoré; son filtrat, après neutralisation à l'ammoniaque, est dilué de deux

¹⁾ B. 22, 517 (1889).

volumes d'alcool. On précipite ainsi une nouvelle portion de sels calciques (1,0 gr.) qu'on réunit aux 3,15 gr. obtenus précédemment et le tout est traité à l'ébullition par 35 cm³ de carbonate de potassium normal. Après filtrage sur de la norite, la solution brune est concentrée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, puis reprise par un peu d'alcool à 96%. Le l-trioxy-glutarate de potassium ne tarde pas à cristalliser; on le sépare du sirop qui l'accompagne en le pressant sur une plaque poreuse. Après recristallisation dans un peu d'eau alcoolisée on obtient 1,5 gr. correspondant à 1,05 gr. d'acide libre.

La plaque poreuse contenant les eaux-mères du trioxy-glutarate est pulvérisée; on l'extrait à plusieurs reprises à l'eau bouillante. La solution ainsi obtenue, qui réduit la liqueur de *Fehling*, n'est plus que très faiblement active (dextrogyre); elle est concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, puis additionnée d'acide acétique concentré. Même après un repos prolongé, il ne s'est pas séparé de saccharate acide de potassium.

D'autre part, la rotation des eaux-mères de l'acide mucique correspondait environ à la quantité d'acide l-trioxy-glutarique ($[\alpha]_D = -22,7^\circ$) effectivement isolée: calculé 1,2 gr.; obtenu 1,05 gr. Ceci exclut la présence de quantité notable de double lactone mannosaccharique dont la rotation spécifique particulièrement élevée ($[\alpha]_D = \pm 200^\circ$) n'aurait pas manqué d'influer sur la rotation globale de la solution nitrique.

La solution des sels acides de potassium a été ensuite neutralisée à l'ammoniaque, puis additionnée d'acétate de plomb. Après essorage du précipité plombique, puis décomposition de celui-ci par l'hydrogène sulfuré et filtrage du sulfure, la liqueur qui est optiquement inactive a été concentrée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. Après un certain temps, des prismes se sont séparés; on les débarrasse du sirop qui les contient par lavage à l'alcool et obtient ainsi quelques milligrammes de cristaux fondant à 160° et qui par point de fusion du mélange ont été identifiés à l'acide méta-saccharonique.

Lors d'un autre essai d'oxydation nitrique effectué dans les mêmes conditions apparentes, l'acide méta-saccharonique ne put être isolé.

Laboratoire privé du Dr. *S. Posternak*,
Chêne-Bougeries, Genève.

Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole¹⁾.

Über die Frage der thermischen Analyse.

Erwiderung zur Bemerkung T. v. d. Linden's

von Otto Wyler.

(31. V. 32.)

Zu den Bemerkungen T. v. d. Linden's²⁾ sei mir gestattet, folgendes zu erwidern:

1. Meine Arbeit spricht nie von einer idealen Schmelzpunktsfigur, sondern von idealer Löslichkeit. Daraus ist zu folgern, dass unter Umständen die Erstarrungspunktsfigur ideal sein kann (nicht aber sein muss). Da aber im allgemeinen, und im besondern bei den isomeren Dinitrobenzolen, Erstarrungs- und Schmelzpunkte nicht miteinander übereinstimmen, gilt obige Folgerung nicht für die Schmelzpunkte, auch wenn sie, wie in unserem Falle, im *Berl-Kullmann'schen* Kupferblock bestimmt werden, der erwiesenermassen einwandfreie Resultate liefert.

Wenn Herr v. d. Linden als Beweis seiner Auffassung die Werte von 90% m- und 10% o- bzw. p-Dinitrobenzol aus der Arbeit von *Andrews* herausgreift, so ist zu sagen, dass diese in der ganzen Arbeit die einzigen untereinander und mit dem Idealwert übereinstimmenden Resultate sind. Andere Erstarrungspunkte könnten gerade das Gegenteil beweisen (was der Schreibende aber für den Erst.-P. nicht behaupten will). So differieren u. a. die Werte für 20% p- und 80% o-Dinitrobenzol um volle 6,6° C vom Idealwert, woraus selbst *Andrews* den Schluss zieht, dass insbesondere das (p-, o-)System möglicherweise nicht ideal verläuft³⁾.

2. Die Replik v. d. Linden's berücksichtigt keine praktischen Erfahrungen, sondern geht nur von theoretischen Erwägungen aus. — In meiner Arbeit wurde genau der Weg meines praktischen Vorgehens beschrieben und auch Belege für die Richtigkeit der Analysenmethode gegeben, welche die theoretischen Einwände entkräften dürften.

3. Meine Arbeit soll vor allem der Technik die Möglichkeit geben, auf raschem und billigem Wege Analysen auszuführen. — Die *Linden'sche*⁴⁾ scheint mir, obwohl ich sie selbst nicht praktisch erprobt habe, für die Technik weniger brauchbar, da zu kompliziert, und vor allem zu teuer (Preis des reinen o- und p-Dinitrobenzols, zur Regulierung des 2. Erstarrungspunktes, vgl. *Helv.* 15, 27, Anmerkung). Im weiteren fallen bei der v. d. Linden'schen Methode geringe Verunreinigungen viel stärker ins Gewicht, als bei meiner gemischt chemisch-physikalischen Methode (Erst.-P.-Depressionen!).

4. Im übrigen sei es mir gestattet, in Ergänzung zu meiner Arbeit folgende Erweiterung der thermischen Analyse für Gemische der Dinitrobenzole zu erwähnen:

Ermittelt man auf chemischem Wege in einem Gemische der drei Dinitrobenzole von maximal 59,3% (Eutekt. Punkt), in sehr vielen Fällen bis maximal 83,2% m-Gehalt die Menge an m-Dinitrobenzol, so kann man auf dieselbe Weise, wie vom Schreibenden in *Helv.* 15, 23/24, gezeigt wurde, aus dem ersten Erstarrungspunkte auf Grund des (idealen) Erstarrungspunktsdiagrammes der drei Dinitrobenzole direkt den Gehalt an o- und p-Dinitrobenzol ermitteln. Dies zugleich als Ergänzung, Verbilligung und Vereinfachung der Methode v. d. Linden's⁵⁾.

Zürich, Organisch-techn.-chemisches Laboratorium der E.T.H., Mai 1932.

¹⁾ Vgl. *Helv.* 15, 23 (1932).

³⁾ *J. Phys. Chem.* 29, 1044 (1925).

²⁾ *Helv.* 15, 591 (1932).

⁴⁾ *J. chim. phys.* 10, 454—466.

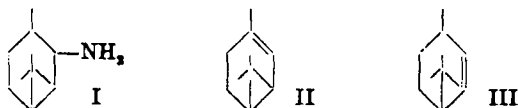
⁵⁾ Die Redaktion erklärt hiermit die Diskussion für geschlossen.

Über den Versuch einer Synthese des Δ 4-Carens

von L. Ruzicka.

(31. V. 32.)

Die in verschiedenen Terpentinölen nachgewiesenen Carene¹⁾ waren bisher nicht mit Sicherheit synthetisch zugänglich. *Menon* und *Simonsen*²⁾ haben einen Versuch zur Darstellung des Δ 4-Carens (II) durch Überführung des Carylamins (I) mit salpetriger Säure in Carol und Wasserabspaltung aus dem letzteren bei der Destillation des Xanthogensäure-methylesters beschrieben. Dabei wurde ein Kohlenwasserstoff isoliert, der nach seinen Daten mit dem natürlichen Δ 4-Caren gut übereinstimmt, aber infolge der geringen vorhandenen Menge nicht genauer identifiziert werden konnte. Die Behandlung des Carols mit Methylmagnesiumjodid lieferte dagegen den beiden Autoren ein Gemisch von monocyclischen Terpenen.



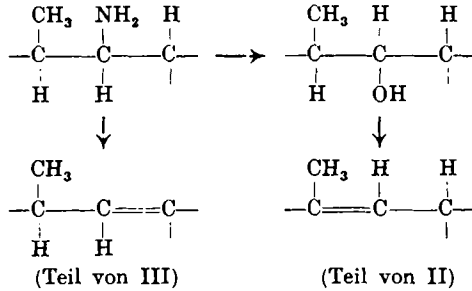
Da erfahrungsgemäss³⁾ zur Einführung einer Doppelbindung in Ringsysteme, die stark zu Umlagerungen neigen, die Destillation von quaternären Ammoniumbasen glatter die normalen Produkte liefert als die Xanthogenatmethode, versuchten wir durch erschöpfende Methylierung des Carylamins zunächst das Caryl-trimethyl-ammoniumjodid zu gewinnen. Sowohl in der Kälte wie in der Wärme durchgeführte Versuche erlaubten jedoch nicht, ein kristallisiertes Produkt zu isolieren. Die Methylierung in kochender alkoholischer Lösung, also die sonst auch bei empfindlichen Aminen übliche Vorschrift, führte direkt zur Bildung eines monocyclischen Kohlenwasserstoffs. Die Behandlung des in der Kälte hergestellten öligen Methylierungsproduktes mit Silberoxyd und Destillation des gewonnenen Umsetzungsproduktes im Hochvakuum ergab auch nur monocyclische Kohlenwasserstoffe. Es scheint also, dass die Zersetzung der Ammoniumbase zunächst zur Bildung eines Kohlenwasserstoffs der Formel III führt, der unbeständig ist und sofort Sprengung des Dreiringes erleidet. Wenn bei der Xanthogenatmethode tatsächlich Δ 4-Caren entstanden sein sollte, so könnte die Erklärung für diesen überraschenden Reaktionsverlauf in der räumlichen Lagerung der bei der Bildung der Doppelbindung beteiligten Atome bzw. Gruppen

¹⁾ Vgl. besonders verschiedene Arbeiten von *Simonsen* und seinen Mitarbeitern.

²⁾ *J. Ind. Inst. Science* **10**, A. 1 (C. 1927, II, 1473).

³⁾ Vgl. z. B. die Bornylenbildung, *Helv.* **3**, 748 (1920).

liegen, indem die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Carylamin Strukturwechsel zur Folge hätte:



Erschöpfende Methylierung des Carylamins.

a) In der Hitze. (Bearbeitet von *J. Zeper*). Das nach *A. v. Baeyer*¹⁾ gewonnene Carylamin wurde durch viermaliges abwechselndes Zufügen von je 1 Mol Methyljodid und Natriumäthylat in siedender alkoholischer Lösung methyliert. Aufgearbeitet wurde durch Abdestillieren des Alkohols und dann Entfernen der letzten Reste desselben im Vakuum, wobei für die Kondensierung aller flüchtigen Anteile gesorgt wurde. Der Rückstand nach dem Verdampfen des Alkohols wurde mit Chloroform ausgezogen. Aus dem Extrakt konnte kein krystallisiertes Produkt isoliert werden. Das alkoholische Destillat wurde mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt, wobei sich ein leichtes Öl abschied, das in Äther aufgenommen wurde. Der Siedepunkt desselben liegt nach dem Destillieren über Natrium bei 65—67° (12 mm). Optisch inaktiv.

Gef. C 88,0 H 11,7% Ber. für C₁₀H₁₆ C 88,17 H 11,83%
 $d_4^{18} = 0,845$, $n_D^{18} = 1,4876$, M_D Ber. für C₁₀H₁₆ $\bar{\bar{2}} = 45,25$, Gef. = 46,37.

b) In der Kälte (bearbeitet von *P. Nebbeling*). Die Methylierung wurde durchgeführt durch Versetzen des Carylamins in methylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur mit 1 Mol Methyljodid, 8-tägiges Stehenlassen, Zusatz einer Lösung von 1 Atom Natrium in Methylalkohol und noch dreimaliges Wiederholen dieser Operationen. Darauf wurde das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum abgedampft. Aus dem vom Rückstand bereiteten Chloroformauszug war kein krystallisiertes Umsetzungsprodukt zu isolieren. Das ölige Produkt wurde daher mit Wasser und Silberoxyd geschüttelt, bis in der Lösung kein Halogen mehr nachzuweisen war. Nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur wurde der ölige Rückstand im Hochvakuum allmählich bis auf 100° erhitzt und die flüchtigen Produkte aufgefangen. Schliesslich steigerte man die Badtemperatur bis auf 200°

¹⁾ *B. 27, 3486* (1894).

und fing das dabei übergehende Öl gesondert auf. Da aus beiden Anteilen praktisch die gleichen Resultate erhalten wurden, seien hier nur die Mittelwerte angegeben.

Sdp. 178—182° (755 mm) Gef. C 88,0 H 12,0%

$$d_4^{16} = 0,850, n_D^{16} = 1,4916, M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{16} \bar{z} = 45,25, \text{ Gef.} = 46,42$$

Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Essigester wurden bei Zimmertemperatur rasch 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Die Daten des destillierten Produkts stimmten für einen gesättigten monocyclischen Kohlenwasserstoff:

$$d_4^{21} = 0,810, n_D^{21} = 1,4470, M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{20} = 46,18, \text{ Gef.} 46,20$$

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht.

**Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VI.
Influence de la nature des électrodes sur la fixation d'azote sous
forme d'oxyde, d'ammoniac et d'acide cyanhydrique.**

Mesure des facteurs de puissance de l'arc.

par E. Briner et Ch. H. Wakker.

(1. VI. 32.)

Dans deux des mémoires précédents¹⁾, on a étudié la production de l'oxyde d'azote par l'arc jaillissant entre électrodes formées par du cuivre ou de l'argent alliés à de faibles proportions de métaux alcalins (Li) ou alcalino-terreux (Ca) (Ba). Ces métaux ont été choisis en raison de leur faible potentiel d'ionisation et de leur pouvoir émissif électronique élevé. De ce fait, ces métaux fournissent plus facilement les électrons, dont l'action détermine, dans une mesure plus ou moins grande, l'action chimique des décharges électriques. Les améliorations de rendement ainsi réalisées ayant été très marquées (50 à 60%), nous avons poursuivi méthodiquement nos recherches dans cette direction en vue d'accroître encore davantage les rendements en utilisant un matériel d'électrodes de compositions appropriées.

Comme on le verra plus loin, ce but a été atteint et les accroissements de rendement ont pu être portés à plus de 150% par l'emploi d'électrodes de cuivre contenant 3% de lithium.

Ces bons résultats nous ont engagés à étudier ces mêmes alliages comme matériel d'électrodes pour la fixation d'azote sous forme

¹⁾ Helv. 12, 881 (1929) et 14, 1307 (1931).

und fing das dabei übergehende Öl gesondert auf. Da aus beiden Anteilen praktisch die gleichen Resultate erhalten wurden, seien hier nur die Mittelwerte angegeben.

Sdp. 178—182° (755 mm) Gef. C 88,0 H 12,0%

$$d_4^{16} = 0,850, n_D^{16} = 1,4916, M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{16} \bar{z} = 45,25, \text{ Gef.} = 46,42$$

Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Essigester wurden bei Zimmertemperatur rasch 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Die Daten des destillierten Produkts stimmten für einen gesättigten monocyclischen Kohlenwasserstoff:

$$d_4^{21} = 0,810, n_D^{21} = 1,4470, M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{20} = 46,18, \text{ Gef.} 46,20$$

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht.

**Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VI.
Influence de la nature des électrodes sur la fixation d'azote sous
forme d'oxyde, d'ammoniac et d'acide cyanhydrique.**

Mesure des facteurs de puissance de l'arc.

par E. Briner et Ch. H. Wakker.

(1. VI. 32.)

Dans deux des mémoires précédents¹⁾, on a étudié la production de l'oxyde d'azote par l'arc jaillissant entre électrodes formées par du cuivre ou de l'argent alliés à de faibles proportions de métaux alcalins (Li) ou alcalino-terreux (Ca) (Ba). Ces métaux ont été choisis en raison de leur faible potentiel d'ionisation et de leur pouvoir émissif électronique élevé. De ce fait, ces métaux fournissent plus facilement les électrons, dont l'action détermine, dans une mesure plus ou moins grande, l'action chimique des décharges électriques. Les améliorations de rendement ainsi réalisées ayant été très marquées (50 à 60%), nous avons poursuivi méthodiquement nos recherches dans cette direction en vue d'accroître encore davantage les rendements en utilisant un matériel d'électrodes de compositions appropriées.

Comme on le verra plus loin, ce but a été atteint et les accroissements de rendement ont pu être portés à plus de 150% par l'emploi d'électrodes de cuivre contenant 3% de lithium.

Ces bons résultats nous ont engagés à étudier ces mêmes alliages comme matériel d'électrodes pour la fixation d'azote sous forme

¹⁾ Helv. 12, 881 (1929) et 14, 1307 (1931).

d'ammoniac et d'acide cyanhydrique¹). Là encore, des améliorations nettes, quoique moins importantes, ont été enregistrées.

Dans les recherches qui font l'objet de la présente note²), nous avons encore porté notre attention sur une donnée: le facteur de puissance, utile à connaître pour l'établissement des rendements énergétiques réels. Le facteur de puissance d'un appareil consommateur de courant alternatif est, comme on le sait, le coefficient par lequel il faut multiplier le produit de la tension e (mesurée au voltmètre) par l'intensité i (mesurée à l'ampèremètre), pour obtenir l'énergie réellement consommée; il est mesuré par le cosinus des angles φ de décalage du courant sur la tension (circuit avec self-induction) ou de la tension sur le courant (circuit avec capacité). L'arc comportant une certaine self-induction, nous aurons, pour l'énergie qu'il consomme réellement, la valeur

$$w = ei \cos \varphi.$$

Comme nous avons évalué les rendements et leurs améliorations en les rapportant au produit ei , il convenait d'examiner si ces améliorations, ainsi mesurées, n'étaient pas dues, pour une certaine part, à une action du métal additionnel de l'électrode sur le facteur de puissance.

Pour examiner ce point, nous avons procédé à des mesures du cosinus φ par deux méthodes: une méthode oscillographique et une méthode calorimétrique, cette dernière utilisée à titre de contrôle.

A la suite de ces mesures, il a été reconnu que le facteur de puissance des arcs avec lesquels nous avons opéré, facteur d'ailleurs toujours assez voisin de l'unité, n'était pas sensiblement modifié par l'addition aux électrodes de métaux alcalins et alcalino-terreux. Nous exposons ci-après les résultats que nous avons obtenus, résultats dont nous déduisons quelques remarques de portée générale sur l'action chimique des décharges électriques.

Nouveaux résultats relatifs à l'obtention de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc électrique.

Dans les tableaux qui suivent, les lettres ont les mêmes significations que celles indiquées dans le mémoire précédent, soit: d , débit de l'air en litres/heure; V , tension en volts entre les deux électrodes;

¹) Ces deux autres modes de fixation ont été l'objet de recherches antérieures faites dans le Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève, v. *Briner* et *Baerfuss*, *Helv.* 11, 95, et 663 (1919). La fixation d'azote sous forme d'acide cyanhydrique a fait l'objet de réalisations industrielles importantes en Pologne et en Suisse, par le procédé *Ciba-Andriessens* pratiqué dans l'usine de Monthey de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle.

²) Pour de plus amples détails, consulter la thèse publiée sur ce sujet par *Ch. H. Wakker*, Genève, 1932.

C_{NO} , concentration de l'oxyde d'azote en % du volume; *Rdt*, rendement énergétique, soit nombre de grammes de NO_3H correspondant à la quantité de NO formé par kilovolt-ampère-heure; *Rq* désigne la quantité de NO_3H correspondant à NO formé par le passage d'une ampère-heure. Connaissant *Rdt* et *Rq*, on peut se rendre compte de la part qui, dans l'amélioration du rendement énergétique, revient à l'abaissement de tension et à l'accroissement de la production de NO rapporté à la quantité d'électricité ayant circulé. Les dernières colonnes donnent les gains réalisés par l'addition aux électrodes de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les résultats se rapportent à l'air circulant dans le tube laboratoire à une pression voisine de la pression atmosphérique.

Tableau I.

Arc d'une intensité de 140 milliampères jaillissant entre électrodes distantes de 10 mm.
Durée 1 heure.

Nature des électrodes	<i>d</i>	<i>V</i>	C_{NO}	<i>Rdt</i>	<i>Rq</i>	Gains en % sur		
						<i>V</i>	<i>Rdt</i>	<i>Rq</i>
Cu	25	957	2,25	10,45	10	—	—	—
CuLi ¹⁾ (à 0,8% Li) . .	25	805	2,83	16,53	13,3	15,9	58,0	33
CuLi (à 1,7% Li) . . .	25	590	2,75	20,60	12,2	38,2	97	21
CuLi (à 3% Li)	25	495	2,8	26,4	13,1	48	152	31
CuCaLi (à 1% Li et 1% Ca). Exemple d'alliage ternaire	25	480	2,44	228	10,9	41,1	116,1	9
CuCa (à 3,8% Ca) . . .	25	860	2,60	13,25	11,5	10	26,8	15
CuBa (à 1,2% Ba) . . .	25	840	3,65	19,3	16,2	12,3	85	62
CuBa (à 3,2% Ba) . . .	25	800	3,40	18,8	15,0	16,4	80	50
CuBa (à 9% Ba)	25	602	2,80	20,5	12,4	36	87	24
Ag	40	687	1,35	14,37	9,8	—	—	—
AgLi (à 4% Li)	40	610	1,85	21,8	13,3	11,2	51,7	34,6
CuAgLi (Cu 86,6%; Ag 9,8% et Li 3,8%) . . .	25	380	2,36	27,6	10,5	53,5	120	5

On voit que, pour le lithium par exemple, en portant la teneur à 1,7% et à 3%, on réalise des améliorations de rendement énergétique qui sont respectivement de 97 et de 152%, alors que, à la teneur plus faible de 0,8%, l'amélioration n'est que de 58% (chiffre déjà communiqué dans la précédente note). L'alliage ternaire à 1% de Ca et 1% de Li a donné lieu aussi à une forte amélioration du rendement (116%).

¹⁾ Les alliages CuLi et l'alliage ternaire CuCaLi nous ont été gracieusement fournis par la *Metallgesellschaft*, de Francfort, que nous désirons remercier ici de sa très grande obligeance. Les alliages CuCa, CuBa et CuAgLi ont été préparés par M. le Dr. A. Borloz, de l'*Usine de Dégrossissage d'Or* de Genève; nous lui exprimons, ainsi qu'à la direction de l'*Usine Genevoise de Dégrossissage d'Or*, toute notre reconnaissance pour leur bienveillant concours.

Nous avons déjà signalé dans la précédente note que les électrodes d'argent se signalaient, toutes autres choses égales, par des tensions inférieures à celles réalisées entre les électrodes de cuivre. L'alliage ternaire, cuivre-argent-lithium, a fourni, comme le montre le dernier résultat inscrit dans le tableau, une amélioration du rendement énergétique de 120% par rapport à un alliage cuivre-argent correspondant. Les abaissements de tension que l'on peut réaliser en se servant d'argent comme matériel d'électrodes ont d'ailleurs déjà été reconnus par un autre auteur qui recommande l'emploi d'argent pur comme matériel d'électrodes¹⁾.

Il convient de souligner particulièrement que les fortes améliorations de rendement obtenues par l'addition aux électrodes de métaux alcalins ou alcalino-terreux ne proviennent que pour une partie seulement de l'abaissement de tension; l'autre partie est due à une production plus grande d'oxyde d'azote, laquelle se manifeste par l'accroissement de la teneur des gaz de l'arc en NO.

Fixation de l'azote sous forme d'ammoniac au moyen de l'arc.

Tenant compte des indications fournies par les recherches précédentes signalées plus haut²⁾, les essais ont été effectués à la pression de 100 mm. La présence de lithium ou de calcium dans les électrodes a bien contribué à abaisser la tension, surtout au début; dans un cas de 320 à 115 volts, soit du 65%. Mais dans un mélange azote et hydrogène, la nitruration relativement rapide du lithium et du calcium des électrodes amène des perturbations qui nuisent à l'obtention de résultats suffisamment constants et exacts pour être communiqués.

Fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique au moyen de l'arc.

Dans une première série d'essais, on a fait circuler le mélange de méthane et d'azote à la pression de 100 mm.³⁾ sur l'arc jaillissant entre électrodes de cuivre, de cuivre-calcium (Ca 1,5%), de cuivre-lithium (Li 0,8%), d'argent et d'argent-lithium (Li 4%). La présence de lithium et de calcium a donné lieu à des améliorations de rendement allant jusqu'à 25%. Une deuxième série d'essais a été faite en faisant jaillir l'arc dans le mélange d'azote et de vapeur d'essence à la pression de 730 mm. Pour les résultats obtenus, voir page 963.

On constate que la présence de lithium à 1,7% dans le cuivre a permis de réaliser un gain de 65% sur le rendement. Ce gain ne résulte que pour une part seulement de l'abaissement de tension.

¹⁾ E. F. Halvorsen, brevet américain, 1517527 (1924).

²⁾ Briner et Baerfuss, loc. cit.

³⁾ Il a été reconnu que la dépression, qui agit favorablement sur le rendement, permet en outre d'éviter le dépôt de charbon sur les électrodes. Voir Briner et Baerfuss, loc. cit.

Tableau II.
Intensité du courant 140 milliampères.

Nature des électrodes	d	V	Rdt	Rq	Gains en % sur		
					V	Rdt	Rq
Cu 100%	10	680	7,45	5,1	—	—	—
CuLi (à 0,8% Li)	10	650	8,85	5,75	4,3	18,8	12,7
CuLi (à 1,7% Li)	10	450	12,30	5,55	33,9	65	8,8

Mesure du facteur de puissance de l'arc.

Nous n'avons pu nous servir de la méthode classique des trois ampèremètres¹⁾ parce qu'il a été impossible de stabiliser suffisamment l'arc shunté par une résistance sans self tel que la méthode l'exige. Ne disposant pas non plus d'un wattmètre approprié à des arcs de faible puissance, nous avons eu recours à deux autres méthodes: la méthode oscillographique et la méthode calorimétrique, qui furent appliquées à l'arc jaillissant dans l'air entre électrodes de cuivre, ou d'alliages cuivre-lithium et cuivre-calcium.

Pour la première de ces méthodes, nous avons utilisé un double oscillographe, instrument que M. le Prof. Weigle, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Université de Genève, a eu la grande obligeance de nous prêter. La méthode consiste à connecter un des oscillographes sur le circuit du courant, à la manière d'un ampèremètre et le second oscillographe sur l'arc, à la manière d'un voltmètre. On a pu obtenir ainsi simultanément et sur les mêmes clichés les oscillogrammes de la tension et de l'intensité; ces oscillogrammes ont été mesurés sur le comparateur de l'Observatoire de Genève, appareil que M. le Prof. Tiercy, Directeur de l'Observatoire, a bien voulu mettre à notre disposition. Ces données, reportées sur le graphique à une échelle agrandie, ont fourni le facteur de puissance cherché.

On peut se rendre compte de l'allure caractéristique de ces oscillogrammes par la photographie figurant sur la planche insérée dans le mémoire suivant; elle se rapporte à un arc jaillissant dans l'air à la pression ordinaire entre électrodes de cuivre-lithium à 1,7% de lithium. Comme on le voit, l'oscillogramme de l'intensité est une sinusoïde presque parfaite; celui de la tension, au contraire, montre à chaque demi-période, un accroissement brusque du potentiel, correspondant à l'allumage de l'arc.

Les facteurs de puissance ($\cos \varphi$) trouvés pour le cuivre seul, le cuivre-lithium à 1,7% Li, le cuivre-calcium à 3,8% Ca, sont respectivement de 0,95, 0,96 et 0,92. On constate donc que l'addition au cuivre de quelques % de métaux alcalins ou alcalino-terreux n'a pas modifié sensiblement le facteur de puissance. Les gains réalisés dans le rendement énergétique sont donc bien réels, et pas attribuables à des fortes variations dans le facteur de puissance.

¹⁾ Cette méthode a été utilisée avec succès dans ce laboratoire pour la détermination de l'énergie réellement consommée dans les effluveurs. *Briner et Susz, Helv. 13, 678 (1930).*

La méthode calorimétrique a été appliquée selon le mode déjà décrit dans une note précédente¹⁾ à propos de la détermination de facteurs de puissance du courant alimentant un effluveur.

Le tube laboratoire a été placé dans un grand récipient *Dewar* rempli d'huile de paraffine. A ses côtés est disposé un fil de nickel-chrome, qui servira de résistance pour l'étalonnage du calorimètre. Un courant d'air, de vitesse mesurée, entre dans le four et en sort par un serpentín, afin qu'il ait le temps d'abandonner au liquide calorimétrique la chaleur acquise durant le passage dans le four.

Par quelques essais préliminaires, on s'arrange à produire dans le même temps la même élévation de température par l'arc et par un courant continu d'intensité connue passant dans le fil de nickel-chrome. Le facteur de puissance peut être alors facilement déduit par la relation :

$$ei \cos \varphi = w$$

dans laquelle e et i sont respectivement les tensions et l'intensité du courant alternatif circulant dans le four, et w l'énergie telle qu'elle résulte de la mesure calorimétrique.

Les valeurs trouvées ainsi²⁾ sont de 1 à 2% plus faibles que celles fournies par la méthode oscillographique. Les différences étant de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences, on peut considérer comme exactes à 1 ou 2% près les valeurs indiquées plus haut pour le facteur de puissance.

Aspect des arcs jaillissant dans l'air entre électrodes de cuivre ou de cuivre-lithium ou de cuivre-calcium.

La présence de lithium ou de calcium en petites quantités contribue à augmenter le développement de l'arc. Puis, avec la teneur croissante en ces métaux, la longueur diminue au point que l'arc finit par passer presque directement, sans incurvation, d'une électrode à l'autre; ce fait s'est produit pour les électrodes cuivre-lithium à 3% de Li et pour les électrodes cuivre-calcium à 4,4% de Ca.

REMARQUES GÉNÉRALES.

Faisant suite aux quelques observations présentées sur ce sujet dans les notes précédentes, il y a lieu de rechercher d'un peu plus près, sur les bases des nouveaux résultats qui viennent d'être communiqués, l'origine d'une amélioration du rendement d'utilisation de l'arc, telle qu'elle a pu être réalisée en ajoutant aux électrodes de faibles proportions de métaux alcalins et alcalino-terreux.

Les deux effets qui s'associent pour procurer les améliorations de rendement sont, pour une même intensité du courant : 1^o l'abaissement de la tension sous laquelle jaillit l'arc, 2^o l'augmentation de la production de NO. Examinons ces deux effets successivement.

¹⁾ *E. Briner et B. Susz, Helv. 13, 681 (1930).*

²⁾ Pour des mesures très rigoureuses, il y aurait lieu de tenir compte de l'énergie mise en jeu dans la formation de l'oxyde d'azote. Mais si l'oxyde d'azote produit sort du serpentín après avoir été complètement peroxydé, la correction doit être relativement faible, car la chaleur de formation du peroxyde est de -4 Cal. à l'état NO₂ et de +12 Cal. à l'état N₂O₄.

Le point de départ de nos recherches sur l'influence des électrodes dans l'action chimique de l'arc électrique a été exposé dans deux des notes précédentes¹⁾. Il réside dans le pouvoir émissif électronique élevé et les bas potentiels d'ionisation des métaux alcalins et alcalino-terreux. Comme l'ont démontré depuis longtemps déjà les physiciens par leurs études sur l'émission thermionique, le travail d'arrachement des électrons est plus faible pour les métaux ou les composés des métaux alcalins ou alcalino-terreux²⁾. On connaît notamment les hauts pouvoirs émissifs électroniques présentés par les oxydes alcalino-terreux³⁾. Cette propriété de ces oxydes a été observée déjà anciennement par *Wehnelt*⁴⁾ et mise à profit dans la suite pour la construction des cathodes de lampes de T.S.F.⁵⁾. Le corps actif dans ces oxydes est d'ailleurs bien le métal, comme cela a été démontré récemment⁶⁾. Au surplus, on emploie aussi des cathodes recouvertes d'éléments alcalino-terreux par divers procédés⁷⁾.

Pour juger comparativement de la facilité d'émission d'électrons on peut considérer, au lieu des pouvoirs émissifs thermioniques des métaux, leurs potentiels d'ionisation⁸⁾; le départ des électrons exige évidemment d'autant moins d'énergie que le potentiel d'ionisation est plus bas. Comme on le sait et conformément à la structure électronique des atomes, le potentiel d'ionisation croît d'un groupe à l'autre du système périodique des éléments, et, dans un même groupe, il décroît avec l'augmentation du nombre atomique. Le césium possède le potentiel d'ionisation le plus faible (3,88 volts)

¹⁾ *Briner et Rivier*, loc. cit.; *Briner, Corbaz et Wakker*, loc. cit.

²⁾ Rappelons ici le mémoire de *Spanner*, déjà signalé dans les notes précédentes (*Ann. Physik* **75**, 614 (1924)). *Spanner* s'est appuyé, dans ses recherches, sur la formule bien connue de *Richardson*, qui donne l'ionisation, mesurée par l'intensité du courant de saturation, en fonction de la température et du potentiel d'arrachement des électrons. Sur le calcul du travail d'arrachement des électrons basé sur les théories électroniques (théorie de *Richardson*, théorie de *Sommerfeld-Fermi*) consulter les ouvrages de physique moderne, notamment le *Handbuch der Experimental-Physik*, volume intitulé: „Glüh-elektroden und technische Elektronenröhre“, par *Schottky, Rothe et Simon*, Leipzig 1928. Pour le calcul fondé sur l'énergie du réseau métallique, voir aussi *Schottky*, *Z. Physik* **34**, 645 (1925), et *J. J. Weigle*, *Z. Physik* **40**, 539 (1926).

³⁾ Ces pouvoirs ont été mesurés par *Spanner*, loc. cit.

⁴⁾ *Ann. Physik* **14**, 400 (1904).

⁵⁾ et tout récemment pour la fabrication de tubes lumineux et de bougies d'allumage de moteurs à explosions.

⁶⁾ *Reimann et Treloar* (*Phil. Mag.* **12**, 1074—1088 (1931)) concluent de leurs essais que le courant thermionique est émis à la surface de séparation entre le filament métallique et son revêtement d'oxyde, qu'il est ensuite transporté presque exclusivement par des ions baryum à travers la couche d'oxyde, puis qu'il est émis à nouveau sous forme thermionique à la surface extérieure de l'ensemble.

⁷⁾ Voir à ce sujet notamment *Dejardin*, *Arch. Gen.* (Supp.) **11**, 30 (1929).

⁸⁾ *Schottky* (*Ann. Physik* **62**, 142 (1920)) a proposé une formule reliant ce travail d'arrachement au potentiel d'ionisation et à la chaleur de vaporisation du métal.

du groupe des alcalins (lithium 5,37 volts); le baryum le plus faible potentiel d'ionisation du groupe des alcalino-terreux (Ba 5,19 volts, Ca 5,8 volts).

Mais les gains réalisés en passant du cuivre (potentiel d'ionisation 7,69 volts) au lithium, au baryum ou au calcium, ne sont que de quelques volts. Dès lors, si cet abaissement de tension ne produisait son effet que sur le départ des électrons sur l'électrode même, il n'expliquerait pas les forts abaissements de tension (jusqu'à 50% sur 1000 volts, soit 500 volts) réalisés dans nos essais par l'addition, à raison de quelques %, des métaux alcalins ou alcalino-terreux au cuivre. Remarquons ici que la dilution du métal alcalin ou alcalino-terreux n'entraîne pas forcément une diminution de l'effet, car on peut admettre que, lors de l'application de différences de potentiels croissantes aux électrodes, ce seront les atomes des éléments alcalins ou alcalino-terreux, plutôt que les atomes de cuivre, qui seront le point de départ des électrons.

Pour essayer d'interpréter les abaissements de tension très marqués qui ont été enregistrés, il nous paraît utile de considérer les effets qui peuvent se produire, non seulement aux électrodes, mais sur tout le parcours de l'arc. D'ailleurs, comme on le verra par les résultats exposés dans la note suivante, les abaissements de tension qui, dans les tableaux précédents se rapportent à des longueurs d'arc de 10 mm., se sont reproduits d'une manière aussi forte pour des arcs de 40 à 60 cm. de long.

Sur tout le trajet de l'arc, nous trouvons, (les observations spectroscopiques le prouvent¹⁾), des atomes plus ou moins ionisés des métaux contenus dans l'électrode. A ce sujet, les températures d'ébullition relativement basses des métaux alcalins et alcalino-terreux faciliteront la vaporisation de ces métaux. Dès lors, il est bien certain que l'atmosphère entre les électrodes sera d'autant plus aisément ionisable qu'elle renfermera des proportions plus fortes d'atomes à faible potentiel d'ionisation. Envisageons par exemple un électron, ceci pour simplifier, car les ions de nature variée²⁾ pourront exercer des effets analogues; sa rencontre avec un atome de lithium déterminera l'ionisation de cet atome si sa vitesse (mesurée comme on fait d'habitude en volts) est de 5,37 volts, alors que l'ionisation du cuivre nécessite un potentiel de 7,69 volts. On conçoit donc que des gains de ce genre puissent, par leur multiplication sur tout le parcours de l'arc, conduire à de fortes réductions de la tension.

¹⁾ Elles ont été faites sur l'arc plus puissant dont il sera question dans la note suivante.

²⁾ On a d'ailleurs insisté, dans les précédentes publications, sur la complexité due à la grande variété des particules chargées ou non d'un milieu gazeux traversé par les décharges électriques.

Il faut encore tenir compte du fait que l'arc est alimenté par le courant alternatif, qu'il comporte par conséquent à chaque alternance une période d'allumage et une période d'extinction¹⁾. La stabilité de l'arc dépendra donc de la facilité d'ionisation du milieu. Comme cause favorable à cette stabilité, il faut mentionner le maintien à l'incandescence des électrodes. Le refroidissement plus grand que subira une électrode en métal à forte chaleur spécifique nuira à la stabilité de l'arc²⁾. *Ch.-E. Guye* trouve, en partant de cette circonstance, une explication du fait que l'arc jaillissant entre métaux de poids atomique élevé (donc de chaleur spécifique faible) sont en général moins stables. De ce point de vue, la présence de métaux à bas poids atomique comme le lithium serait donc favorable. Mais cet effet est sans doute peu important dans nos essais, vu les faibles teneurs des métaux d'addition, la chaleur spécifique de l'alliage à faible teneur de lithium, par exemple, n'étant pas sensiblement différente de celle du métal de base (cuivre ou argent dans nos essais). D'ailleurs, des abaissements très importants³⁾ de tension ont été obtenus en ajoutant à l'électrode des métaux ou des composés de métaux de poids atomique plutôt élevé, comme le césium et le baryum.

Pour l'établissement et le maintien de l'arc, le facteur déterminant semble donc bien être le faible potentiel d'ionisation. Celui-ci exercera en effet une action favorable, en permettant le rallumage à un potentiel plus bas, ce qui diminuera la période d'extinction.

La superposition de ces différentes actions favorisant toutes l'ionisation, qui sont dues à la présence de métaux alcalins ou alcalino-terreux dans l'électrode, nous paraît rendre compte, d'une manière satisfaisante, des forts abaissements de tension réalisés par l'addition de ces métaux, même en faibles proportions, aux électrodes entre lesquelles jaillit l'arc. Autrement exprimée, la résultante de ces actions est une augmentation de la conductibilité du milieu gazeux interposé entre les électrodes et par ce fait une diminution de la tension nécessaire pour faire passer un courant d'intensité donnée. *Ph.-A. Guye* avait bien vu juste lorsqu'il écrivait⁴⁾, bien avant que l'on connût les conditions d'ionisation des atomes telles qu'elles sont représentées par leurs différents potentiels d'ionisation :

« D'une façon générale, toute cause tendant à faciliter l'ionisation dans le milieu gazeux qui sépare les électrodes facilitera en même temps l'établissement et le maintien

¹⁾ Voir sur ce sujet: *Ph.-A. Guye*, L'acide nitrique synthétique par combustion électrique de l'azote, 3e partie des Principes et Applications de l'Electrochimie par *Dony-Hénault* et *Ph.-A. Guye*, Paris 1914, p. 614.

²⁾ Voir les mémoires publiés sur ce sujet par *Ch.-E. Guye* et ses collaborateurs. *Ch.-E. Guye* et *Zebrikoff*, *Arch. Gen.*, 1907, et *Ch.-E. Guye* et *A. Bron*, *ibid.*, 1908.

³⁾ Voir les notes précédentes *Briner* et *Rivier* et *Briner*, *Corbaz* et *Wakker* (*loc. cit.*).

⁴⁾ L'acide nitrique synthétique par combustion électrique de l'azote, par *Ph.-A. Guye*, *loc. cit.*, p. 614.

de l'arc. C'est pourquoi la présence, dans son voisinage, de corps portés à une haute température émettant des électrons constituera une condition favorable à la stabilité de l'arc. Il en sera de même des décharges disruptives, étincelles ou aigrettes, des rayons ultra-violets, des rayons de *Becquerel*, des rayons X, des flammes de toute espèce et, d'une façon générale, de toutes les causes ionisantes.»

Les considérations développées plus haut s'appliqueraient aussi à des électrodes entièrement en métaux alcalins et alcalino-terreux. Mais l'altération de ces électrodes vis-à-vis de l'oxygène et de l'azote rend leur emploi pratiquement impossible; au contraire les alliages de cuivre-lithium et de cuivre-calcium à faible teneur en ces deux métaux, sont moins altérés lors du passage de l'arc que le cuivre pur lui-même¹⁾. C'est une oxydabilité plus grande qui explique la constatation (déjà signalée dans la précédente note) relative à l'abaissement de tension enregistré lorsqu'on passe du cuivre à l'argent. Cet abaissement très marqué²⁾ ne peut s'expliquer par la faible différence de potentiel d'ionisation entre le cuivre (7,69 volts) et l'argent (7,54 volts).

Reste à expliquer l'action favorable exercée par la présence de métaux alcalins ou alcalino-terreux sur la production des corps formés dans l'arc, action qui contribue quelquefois, pour une part plus grande que l'abaissement de la tension, à l'accroissement du rendement énergétique de l'arc.

Deux effets nous paraissent devoir être envisagés, qui dérivent tous deux de l'ionisation facilitée, pour les raisons indiquées ci-dessus, par l'addition de métaux alcalins ou alcalino-terreux aux électrodes.

En premier lieu, en se bornant toujours à considérer les électrons (des effets semblables peuvent être exercés par les ions), ceux-ci disposant d'un potentiel accélérateur plus élevé, seront capables d'exercer des actions chimiques plus marquées. Ainsi, par exemple, pour la formation de l'oxyde d'azote, il a été établi dernièrement³⁾ que cet oxyde est produit abondamment par un flux d'électrons lorsque le potentiel accélérateur dépasse 23,1 volts, ce qui correspond à la production d'ions atomiques d'azote (N^+). Par conséquent, tout gain réalisé sur le potentiel sera profitable à l'activation des particules, c'est-à-dire à la réaction chimique. On trouvera là une preuve de plus en faveur du rôle important joué par les actions électroniques dans les réactions chimiques.

D'autre part, les actions destructives des hautes températures seront atténués si l'ionisation est favorisée. En effet, des corps tels

¹⁾ *Briner, Corbaz et Wakker*, loc. cit.

²⁾ L'altérabilité chimique doit ici masquer complètement l'effet que pourraient exercer les chaleurs spécifiques, car la chaleur spécifique de l'argent est sensiblement plus faible que celle du cuivre.

³⁾ *L. A. M. Henry*, B. Soc. Chim. Belg. **40**, 371 (1931); voir aussi *O. H. Wansbrough-Jones*, Proc. Roy. Soc. [A] **127**, 511 (1930).

que NO, NH₃, CNH, engendrés par la décharge dans certaines conditions, sont détruits dans les régions suffisamment chaudes, phénomène que l'on appelle rétrogradation. Pour échapper à cette destruction, il est nécessaire que les molécules de ces corps traversent rapidement ces zones néfastes. Or l'amélioration de la conductibilité du milieu traversé par les décharges procure, à intensité égale du courant, une diminution d'énergie mise en liberté, autrement dit, l'effet joule sera moins intense et les températures moins élevées, d'où une rétrogradation affaiblie. On aurait atteint ainsi un des résultats cherchés comme favorables à la synthèse chimique, soit une intensification des actions électroniques, sans accroissement par trop grand de la température.

En terminant ces remarques, nous ne nous dissimulons pas qu'elles ne portent que sur quelques-uns des aspects de ce vaste problème qu'est l'action chimique des décharges électriques. Il faut donc retenir surtout de nos recherches les résultats expérimentaux. D'ailleurs, dans ce domaine, en raison même de la complexité des systèmes parcourus par les décharges électriques, les faits expérimentaux resteront encore pendant longtemps au premier plan, comme base de discussion et facteur de progrès.

Dans la note suivante, la portée pratique¹⁾ de ces résultats sera envisagée d'après les essais effectués avec un appareil fonctionnant sous des puissances beaucoup plus élevées.

RÉSUMÉ.

Ces nouvelles recherches ont mis en évidence la possibilité de réaliser des améliorations encore plus marquées dans le rendement énergétique de production de divers corps (NO, NH₃, CNH) au moyen de l'arc électrique jaillissant entre électrodes renfermant des faibles proportions de métaux alcalins et alcalino-terreux. Ces améliorations de rendement ne sont dues que pour une part seulement à l'abaissement de la tension. Une autre part résulte de l'accroissement de la production des corps synthétisés dans l'arc.

Pour la formation de l'oxyde d'azote, sur laquelle porte la plupart de ces essais, des améliorations de rendement atteignant 152% ont été enregistrées.

Des considérations ont été développées en vue de rendre compte, sur la base des théories électroniques, de ces améliorations de rendement.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de Genève.

Mai 1932.

¹⁾ Elle a été développée dans le brevet suisse N° 141011 (*E. Briner et A. Rivier*), juillet 1929, dans la demande N° 87505 (*E. Briner et C. A. Wakker*), nov. 1931, et dans la demande de brevet allemand du 9 mai 1932.

**Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VII.
Etude d'un four de 3 kilowatts fonctionnant avec des électrodes de
cuivre renfermant de faibles proportions de lithium et de calcium.**

par E. Briner, Ch.-H. Wakker et H. Paillard.

(1. VI. 32.)

Les essais relatés dans la note précédente se rapportent, comme il a été dit, à des petits fours de laboratoire fonctionnant à une puissance de 150 watts environ, l'arc ayant un développement de 10 à 20 mm. environ. C'est avec des appareils de ce type qu'ont été réalisées les améliorations de rendement d'utilisation chimique de l'arc allant jusqu'à 160% lorsqu'on remplace les électrodes de cuivre par des électrodes de cuivre renfermant, à raison de quelques %, des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Du point de vue pratique, il était nécessaire d'examiner si ces améliorations se reproduiraient dans un appareil fonctionnant à une puissance beaucoup plus élevée comportant un arc plus étendu. On sait que les fours industriels travaillent à des puissances de 1000 kilowatts et davantage, et que dans ces fours les arcs atteignent des développements de plusieurs mètres et même de plusieurs dizaines de mètres.

Une étude de ce genre était d'autant plus indiquée qu'elle était susceptible de fournir des données plus précises sur l'origine des améliorations de rendement dues à la présence dans les électrodes, d'éléments alcalins ou alcalino-terreux. En effet, si les gains, tels qu'ils sont réalisés dans les petits fours résultent de phénomènes locaux se produisant au voisinage des électrodes, il était à prévoir qu'ils apparaîtraient proportionnellement de moins en moins marqués avec l'augmentation de la longueur de l'arc.

L'interprétation de ces améliorations nous a amenés, dans la note précédente, à admettre que leur cause se trouve sur tout le parcours de l'arc. Mais ce point appelait une vérification expérimentale, et cela d'autant plus que des auteurs tels que *Pauling*, spécialisés dans le domaine de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'arc, pensent que l'influence que peut avoir le matériel constitutif des électrodes est nulle dans un grand four industriel, en raison de la grande dilution des vapeurs émises par les électrodes¹⁾.

¹⁾ *H. Pauling, Elektrische Luftverbrennung, 1929.*

En vue de procéder à cette vérification, nous avons construit un four d'un type très simple s'inspirant des caractéristiques du four genevois¹⁾. Voici une brève description de l'appareil, tel qu'il est représenté fig. 1.

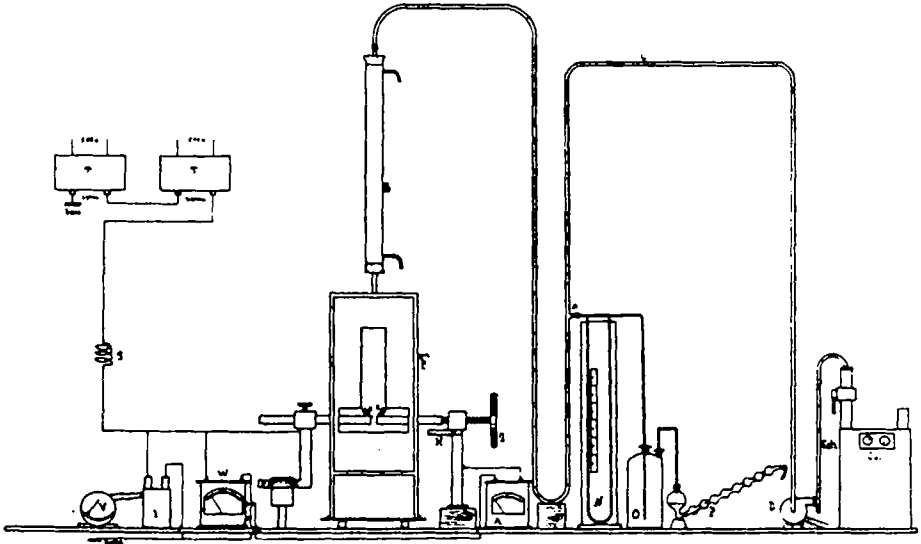


fig. 1.

La chambre à arc *F* de forme prismatique a les dimensions $22 \times 22 \times 50$ cm. Ses parois sont formées de plaques d'amiante maintenues par des lames de tôle. L'air est aspiré par le bas qui est ouvert. Il est dirigé ensuite sur une cheminée *B* constituée par un tube de quartz réfrigéré par un courant d'eau circulant dans le manchon qui l'entoure. A la sortie du tube de quartz, l'air passe dans un long tube en verre *C* aboutissant au ventilateur *D*, lequel règle le courant gazeux qui s'échappe dans la canalisation *Ech*. Sur celle-ci sont disposés les appareils (manomètre, anémomètre, compteur à gaz, *Co*), permettant d'apprécier le débit.

L'arc jaillit entre deux électrodes placées en *E*; celles-ci sont des cylindres de 12 mm. de diamètre en cuivre ou en cuivre contenant des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Leur écartement est réglable au moyen d'une vis commandée par un tambour en matière isolante, *G*. Leur distance est mesurée sur la règle disposée en *H*. Les électrodes étant visées sur les porte-électrodes peuvent facilement être changées. Nous avons eu recours à deux dispositions:

a) les électrodes sont placées dans le prolongement l'une de l'autre; leur distance peut alors être très exactement mesurée. Dans ce cas, pour maintenir les points d'attache de l'arc à l'extrémité des électrodes, on entoure celles-ci d'une chemise d'alundum arrivant jusqu'à quelques mm. des pointes.

b) Les électrodes sont en forme de cornes; c'est cette disposition qui est figurée dans le croquis. Elle permet, comme cela est réalisé dans les fours genevois ou dans les

¹⁾ C'est le four établi selon les brevets *Naville, Ph.-A. Guye et Ch.-Eug. Guye*, décrit p. 652 dans l'ouvrage (déjà cité dans la note précédente): *Ph.-A. Guye, L'acide nitrique synthétique par combustion électrique de l'azote. 3e partie des Principes et applications de l'Electrochimie par Dony-Hénault, Gall et Ph.-A. Guye*, Paris 1914. Ce type de four a fait l'objet des brevets: *Naville, Ph.-A. Guye et Ch.-E. Guye* (Brevets allemand 187585 de 1903 et français 350120 de 1904).

fours *Pauling*¹⁾ de donner à l'arc un plus grand développement. Dans nos essais, l'arc a atteint quelquefois des longueurs allant jusqu'à 60 cm. L'aspect de l'arc peut être observé par des regards pratiqués dans les parois et fermés par des lames de mica.

Pour déterminer la production de l'oxyde d'azote et sa concentration dans les gaz, nous aspirons, au moyen d'une trompe, par la dérivation *M* une partie du courant gazeux; celui-ci circule dans l'anémomètre *N*, puis dans le récipient *O* servant de chambre d'oxydation, puis dans le barboteur à acide sulfurique *P*. L'analyse de l'acide sulfurique au nitromètre donne la concentration des gaz en NO; celle-ci, moyennant la connaissance du débit total, fournira la production globale du four en oxyde d'azote.

Voici la disposition des appareils électriques: Un groupe de deux transformateurs *T* porte le courant de 550 volts à 5800 volts²⁾. Le courant à haute tension passe ensuite dans une self sans fer *S* comportant un très grand nombre d'enroulements. Cette self, établie pour des fours de plus grand modèle, fonctionne comme un parfait régulateur et stabilisateur du courant. On sait en effet, depuis les recherches de *Ch.-Eug. Guye*³⁾, combien l'interposition de cette sorte de selfs est favorable à la stabilité de l'arc. En effet, avec la self sans fer, la force électromotrice de self induction, dont dépend la stabilité de l'arc, sera la plus grande pendant la période de décroissance de l'intensité (période défavorable à la stabilité de l'arc), alors que, dans cette même période, elle sera la plus faible pour la self avec fer. De fait, la self utilisée a permis de maintenir dans le circuit un courant constant variant seulement de quelques centièmes d'ampères.

L'intensité du courant est mesurée par l'ampèremètre *A*, la tension aux bornes de l'arc est donnée par un électromètre de *Braun* ou bien par un voltmètre thermique *V* branché sur un petit transformateur de mesure *t*. L'énergie réellement consommée par l'arc est fournie par un wattmètre électrodynamique *W* de *Hartmann* et *Braun*. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant, dans lequel les lettres ont les mêmes significations que dans les tableaux de la note précédente, soit: *d*, distance des électrodes; *V*, tension de l'arc en volts; *I* intensité du courant en ampères; *C*_{NO}, concentration du gaz NO en %; dans les trois dernières colonnes, on donne les gains réalisés sur le courant, sur la concentration en NO et sur le rendement énergétique de production de NO.

Tableau I.

Nature des électrodes	<i>d</i>	Débit en m ³ /heure	<i>V</i>	<i>I</i>	<i>C</i> _{NO}	Gains en % sur		
						<i>V</i>	<i>C</i> _{NO}	<i>Rdt</i>
Cu	4 cm.	5,7	1070	2,95	1,03	—	—	—
CuLi (à 1,7% Li).	4 „	5,7	750	3,00	1,28	29,9	23,8	78
CuLi (à 3% Li) .	4 „	5,7	650	3,00	1,32	39,3	27,6	108
Cu	3,5 „	5,7	650	3,10				
CuCaLi (à 1% Ca et 1% Li) . . .	3,5 „	5,7	450	3,20		30,7	4,5	48,4
Cu	4 „	0,675	900	3,00	1,05	—	—	—
CuLi (à 3% Li) .	4 „	0,600	580	3,00	1,41	36	35	75

Comme on le voit, les chiffres enregistrés confirment entièrement les résultats obtenus dans les essais avec les petits fours dont

¹⁾ *Ph.-A. Guye*, loc. cit., et *Pauling*, loc. cit.

²⁾ Ces transformateurs nous ont été obligeamment prêtés par la Direction des Ateliers de Sécheron à Genève. Nous tenons à la remercier ici très vivement pour le grand service qu'elle nous a rendu.

³⁾ Ces recherches ont fait l'objet du brevet français Nitrogène n° 438783, du 8 janvier 1912; voir aussi sur ce sujet *Ph.-A. Guye*, loc. cit. p. 615.

il a été question dans la note précédente. La tension est abaissée très fortement lorsqu'on passe des électrodes de cuivre aux électrodes de cuivre-lithium et aux électrodes de cuivre-lithium-calcium. A cette cause d'augmentation du rendement s'ajoute encore l'accroissement de la production qui se manifeste par l'élévation de la concentration en oxyde d'azote. Au débit de 5,7 m³/h., celle-ci a passé, par exemple, de 1,03% pour les électrodes de cuivre à 1,32% pour celles de cuivre à 3% Li. C'est donc une augmentation de la concentration de près de 30%. Au débit de 0,6 à 0,7 m³/h., l'accroissement de la concentration a été de 35%. Au total, l'amélioration de rendement énergétique réalisée en se servant des électrodes à 3% de Li atteint 108% pour le débit de 5,7 m³/h. et 75% pour le débit de 0,6—0,7 m³/h.

Il faut remarquer ici que les améliorations, telles qu'elles viennent d'être indiquées, sont données avec une certaine exactitude, du fait que les essais ont été conduits dans des conditions identiques. En revanche, les valeurs absolues du rendement énergétique ne peuvent être fournies avec autant de garantie; leur exactitude dépend en effet de celle des instruments, voltmètre, ampèremètre, wattmètre et appareils mesureurs de débits. Or les indications fournies par ces instruments ou dispositifs sont loin d'offrir une précision absolue. Cette réserve porte particulièrement sur le débit de 5,7 m³/h., qui est le plus fort débit auquel nous ayons opéré. Nous l'avons choisi à dessein pour bien montrer que, tout au moins jusqu'aux puissances de 2 à 3 kilowatts, la dilution des particules émises par les électrodes n'annule pas leur influence¹⁾. Or ce débit a été estimé sur la base d'un contrôle manométrique qui ne peut donner qu'une indication approximative. Cette approximation affecte ainsi la production de l'oxyde d'azote, puisque celle-ci s'obtient en multipliant le débit par la concentration en NO qui, elle, est déterminée exactement. Dès lors, les rendements énergétiques absolus de production de NO, pour lesquels le calcul donne respectivement 40 et 89 gr. d'acide nitrique au kilowattheure, pour les électrodes de cuivre et les électrodes de cuivre-lithium, le débit étant 5,7 m³/h., ne peuvent être donnés que sous réserves; alors que l'accroissement de 108% réalisé sur le rendement énergétique par le remplacement des électrodes de cuivre par des électrodes de cuivre-lithium, est exact à quelques % près. Les débits inférieurs (0,6 à 0,7 m³/h.) ont pu être déterminés plus exactement avec un compteur à gaz²⁾. Mais les rendements absolus sont notablement plus faibles par suite probablement d'une forte rétrogradation de l'oxyde d'azote.

¹⁾ Il faut remarquer d'ailleurs que l'émission des particules est fonction de la puissance dépensé dans l'arc.

²⁾ Cet appareil a été mis à notre disposition par M. le Dr. *Habel*, Directeur de l'Usine à Gaz de Genève, que nous remercions ici de son obligeance.

Facteur de puissance. La tension V donnée par le voltmètre, l'intensité I donnée par l'ampèremètre et l'énergie consommée W donnée par le wattmètre, nous fournissent le moyen de calculer le facteur de puissance $\cos \varphi$ par la relation:

$$W = VI \cos \varphi$$

Ce facteur de puissance a peu varié lorsqu'on remplace les électrodes de cuivre par des électrodes de cuivre-lithium ou de cuivre-lithium-calcium. Les variations, de quelques %, sont de l'ordre des erreurs. La valeur moyenne du $\cos \varphi$ est de 0,90; elle est un peu inférieure à celle trouvée pour les petits fours. Il semblerait donc, ce qui est d'ailleurs compréhensible, que la self-induction créée par l'arc augmente avec sa longueur et la puissance qu'il consomme.

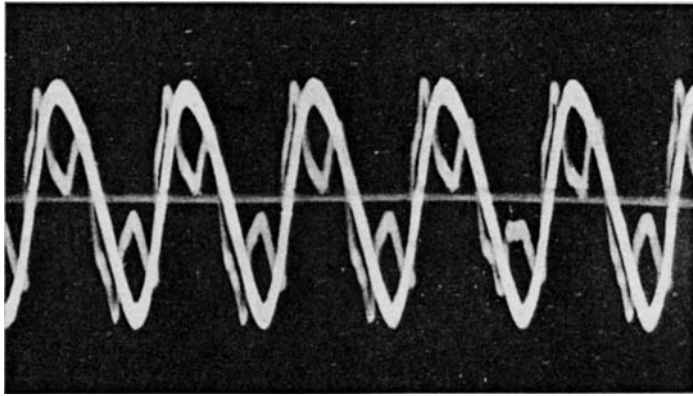
Aspect et stabilité de l'arc. L'introduction du lithium dans le cuivre donne à l'arc le bel éclat rosé dû au spectre du lithium. La présence du calcium rend l'arc extrêmement lumineux. Comme cela était à prévoir, par l'ionisation facilitée qui en résulte, l'addition au cuivre de métaux alcalins et alcalino-terreux améliore notablement la stabilité de l'arc et facilite son amorçage.

Spectre de l'arc. Il était intéressant d'examiner et de photographier les spectres des arcs jaillissant entre électrodes de cuivre ou entre électrodes de cuivre allié aux métaux alcalins ou alcalino-terreux, afin d'y rechercher, dans les diverses régions, la présence des métaux additionnés au cuivre. Effectivement, comme on l'a exposé dans la note précédente, la présence de ces atomes des éléments alcalins et alcalino-terreux dans toutes les régions de l'arc doit entraîner, par la multiplication des gains de tension, une ionisation plus facile, ce qui expliquerait que l'abaissement de tension enregistré pour les petits arcs se retrouve proportionnellement à peu près le même pour les arcs de 40 à 60 cm. Nous avons établi¹⁾ (au moyen d'un spectroscopie-spectrographe de *Zeiss*), pour le visible et l'ultra-violet, les spectrogrammes des arcs jaillissant entre les électrodes de cuivre, de cuivre-lithium et de cuivre-lithium-calcium. Ces spectrogrammes sont reproduits dans la planche insérée dans ce mémoire, à côté du spectrogramme d'un petit arc de cuivre servant de référence.

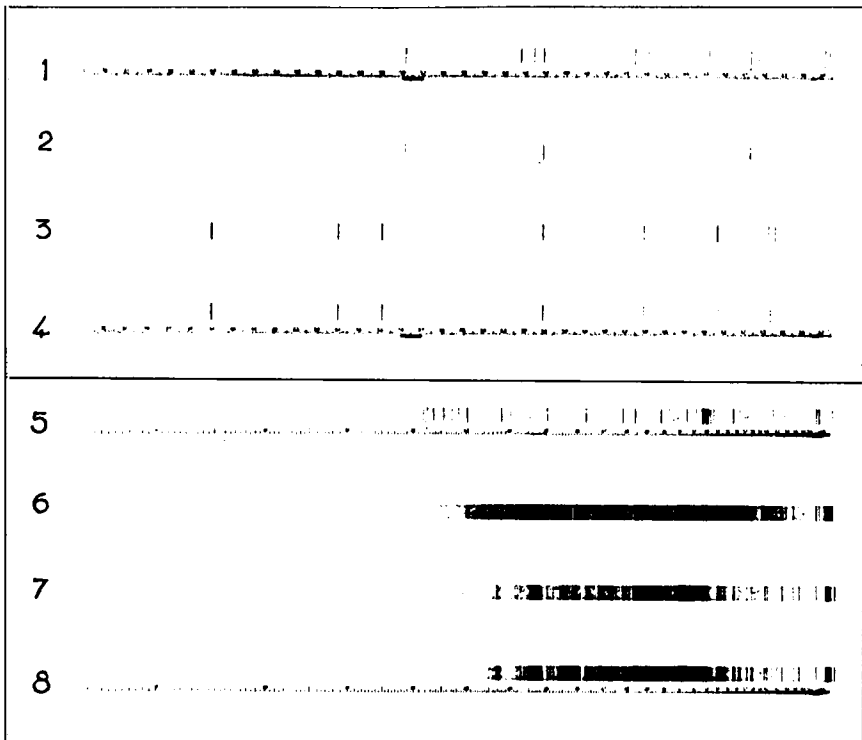
Ces spectres se rapportent aux régions les plus éloignées des électrodes. Pour les électrodes renfermant du lithium, on reconnaît que les spectres comportent, dans le visible et l'ultra-violet, toutes les raies du lithium classées comme raies d'arc, raies qui proviennent de l'excitation du lithium atomique.

Nous avons déjà noté dans le mémoire précédent la facilité d'ionisation, et par conséquent la facilité d'excitation, qui caracté-

¹⁾ Ces observations ont été faites avec le concours de M. P. Bolle, assistant de Chimie théorique.



Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VI. Oscillogramme.



Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VII.

Spectrogrammes dans le visible :

1. Petit arc de référence, électrodes de cuivre.
2. Arc jaillissant dans le four, électrodes de cuivre.
3. Arc jaillissant dans le four, électrodes de cuivre-lithium.
4. Arc jaillissant dans le four, électrodes de cuivre-lithium-calcium.

Spectrogrammes dans l'ultraviolet :

5. Petit arc de référence, électrodes de cuivre.
6. Arc jaillissant dans le four, électrodes de cuivre.
7. Arc jaillissant dans le four, électrodes de cuivre-lithium.
8. Arc jaillissant dans le four, électrodes de cuivre-lithium-calcium.

rise l'atome de lithium. En revanche, nous n'avons pu déceler les quelques raies signalées dans l'ultra-violet comme appartenant au lithium ionisé. Ceci peut s'expliquer, soit par le fait que ces raies sont difficiles à discerner (avec notre spectroscopie, dont la dispersion est faible) par suite de la multitude des raies dues au cuivre et à l'azote, soit plutôt par le fait que les potentiels nécessités par l'excitation des ions lithium sont élevés¹⁾. Ce qui vient d'être dit pour le lithium peut être répété pour le calcium.

Dans les spectrogrammes relatifs à l'ultra-violet, on notera le spectre de bandes caractéristique de l'azote²⁾.

REMARQUES GÉNÉRALES.

Dans ces considérations, nous examinerons jusqu'à quel point les résultats obtenus, en ajoutant aux électrodes de cuivre de faibles proportions de métaux alcalins ou alcalino-terreux, peuvent présenter de l'intérêt pour le problème technique de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'arc.

Il faut rappeler ici que l'influence de la nature du matériel des électrodes sur les rendements de production de l'oxyde d'azote a déjà fait l'objet d'études de caractère industriel. Parmi celles-ci, il convient de citer le brevet pris par *Rossi*³⁾ (déjà signalé dans les notes précédentes), qui a trait précisément à l'addition, aux électrodes, de divers métaux, métaux alcalins et alcalino-terreux, thorium, cérium, etc. Mais l'auteur préconise l'addition de ces métaux exclusivement à un matériel d'électrodes constitué par de l'aluminium, du silicium ou des alliages de ces métaux⁴⁾. Le texte du brevet ne donne aucun résultat et n'invoque, comme explication du rôle des métaux d'addition, qu'une action catalytique favorable qui serait exercée par les oxydes de ces métaux sur la formation de l'oxyde d'azote. Or, ainsi que nos recherches l'ont démontré, le rôle spécialement actif joué par les métaux alcalins et alcalino-terreux provient du potentiel d'ionisation peu élevé qui est une caractéristique de ces groupes d'éléments. Ces métaux agissent d'ailleurs en étant alliés à n'importe quel autre métal. Nous avons utilisé le cuivre comme matériel d'électrodes parce que c'est le métal le plus couramment utilisé. Mais, ainsi que nous l'avons noté, des effets favorables ont aussi

¹⁾ L'énergie d'ionisation de l'ion lithium est en effet mesurée par le potentiel 75 volts (*Hylleraas, Z. Physik* **65**, 209 (1930)), alors que le potentiel d'ionisation de l'atome de lithium est de 5,4 volts.

²⁾ Nous nous proposons d'étudier ultérieurement plus en détail ces spectres en vue d'examiner si certaines de leurs particularités peuvent être rattachées au mécanisme de la production de l'oxyde d'azote.

³⁾ Brevet français 463821 et brevet allemand 321287, 1913.

⁴⁾ Dans les revendications du br. all. de *Rossi*, telles qu'elles ont été reproduites dans le *Zentralblatt, C.* **1920**, IV, 245, il n'est même question que de l'aluminium et du silicium; les métaux alcalins et alcalino-terreux ne sont pas mentionnés.

été constatés en alliant les métaux alcalins et alcalino-terreux à l'argent.

En commentant les résultats de nos essais, nous avons précisé que les améliorations de rendement résultaient à la fois de l'abaissement de la tension de l'arc et de l'accroissement de la production de l'oxyde d'azote, tel que cet accroissement se manifeste par l'augmentation de la concentration de ce gaz. Ces améliorations de rendement, observées d'abord pour de petits arcs de 10 à 20 mm. et de 150 watts environ, étudiés dans la note précédente, se sont reproduites à peu près au même degré pour les arcs de 40 à 60 cm. et de 2 à 4 kilowatts, dont il a été question ci-dessus.

Pour mettre en évidence la portée pratique de ces résultats, il serait nécessaire d'établir que ces améliorations se maintiennent aussi pour les fours industriels. Nous espérons qu'une telle démonstration pourra être tentée; elle ne présenterait pas de difficulté spéciale pour sa réalisation, qui ne comporte qu'un remplacement d'électrodes de cuivre par des électrodes en alliages de cuivre-lithium ou cuivre-calcium, lesquels sont d'ailleurs préparés actuellement dans l'industrie¹).

La présence des métaux alcalins et alcalino-terreux, en petites proportions, dans les électrodes de cuivre ne paraît pas offrir d'inconvénients spéciaux. Nous avons même constaté que, loin de favoriser l'usure de l'électrode, la présence de faibles teneurs de métaux alcalins ou alcalino-terreux lui conférait une résistance accrue vis-à-vis de l'action de l'arc. Dans cet ordre d'idées, un autre point d'intérêt pratique a retenu notre attention. On sait que les électrodes sont généralement des tubes parcourus par un courant d'eau destiné à les réfrigérer. Il était donc important de se rendre compte de leur résistance contre l'attaque par l'eau. Un échantillon de cuivre-lithium à 3% de Li a été maintenu dans l'eau à 50° pendant une semaine. Il n'a pas été altéré, sauf, et cela faiblement, sur les petites surfaces qui avaient été rayées à la lime.

Au cas où les essais effectués sur des grands fours donneraient des résultats semblables à ceux qui ont été signalés dans cette note, le procédé de fixation de l'azote en oxyde d'azote au moyen de l'arc offrirait probablement à nouveau un certain intérêt. Si l'amélioration de rendement se maintenait à l'échelle industrielle au degré que nous avons reconnu pour un petit four, le rendement énergétique de production de l'oxyde d'azote, qui est actuellement de 600 à 700 kilos d'acide nitrique au kilowatt-an, pourrait être porté à 1200—1400 kilos. De plus, autre avantage, on bénéficierait de l'accroissement de la concentration en oxyde d'azote; on sait en

¹) Les électrodes de cuivre-lithium et de cuivre-lithium-calcium utilisées dans les essais décrits dans cette note proviennent de la *Metallgesellschaft*, à Francfort, que nous tenons à remercier encore ici d'avoir bien voulu nous les fournir à titre gracieux.

effet combien l'obtention d'un gaz plus concentré en NO est favorable à la récupération des oxydes d'azote¹).

Des améliorations de rendement de cet ordre ne sont pas telles que le procédé à l'arc puisse encore concurrencer la fixation de l'azote par synthèse de l'ammoniac, tout au moins pour le prix de revient de l'azote fixé. Mais l'emploi de l'arc reprendrait certains avantages pour l'azote fixé sous forme d'acide nitrique, cela tout spécialement si l'hydrogène servant à la synthèse de l'ammoniac est préparé par électrolyse de l'eau. En effet, cet hydrogène, dont la préparation entre pour une bonne part dans le coût de la synthèse de l'ammoniac, se trouve, lors de l'oxydation catalytique de l'ammoniac, de nouveau brûlé et retransformé en la quantité d'eau dont on est parti pour le préparer; c'est là, à proprement parler, une opération peu rationnelle²).

D'un point de vue général, par la simplicité des installations qu'il comporte, le procédé à l'arc mérite d'ailleurs toujours de conserver de l'intérêt pour les pays bien dotés en forces naturelles. Cet intérêt serait naturellement accru si l'on parvenait à élever encore davantage le rendement d'utilisation chimique des décharges électriques. Les recherches visant ce but seront notablement facilitées si l'on se laisse diriger, comme nous avons essayé de le faire, par les progrès accomplis récemment dans la connaissance du mécanisme de l'action chimique des décharges électriques.

RÉSUMÉ.

Les essais faits sur un four fonctionnant à une puissance de 2 à 4 kilowatts avec des longueurs d'arcs de 40 à 60 cm. ont confirmé les résultats obtenus avec des petits fours de 150 watts et de 10 à 20 mm. de longueur d'arcs.

Les fortes améliorations de rendement constatées résultent à la fois de l'abaissement de tension de l'arc et des accroissements de la concentration de l'oxyde d'azote produit.

L'examen spectroscopique et spectrographique de l'arc a démontré l'existence, dans ses différentes régions, des atomes des métaux additionnés aux électrodes, ce qui milite en faveur d'une ionisation plus facile comme cause des améliorations de rendement.

Des considérations sont développées sur la portée pratique que pourrait présenter l'addition, aux électrodes de fours à arc, de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève. Mai 1932.

¹) La vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote, qui règle la récupération, est en effet à peu près proportionnelle à la concentration; voir pour les calculs de ces vitesses de peroxydation dans les gaz d'arc, *Briner, Pfeiffer et Mallet*, J. chim. phys. 21, 25 (1924).

²) Voir sur ce sujet, « La fixation de l'azote sous forme d'oxyde par les décharges électriques; son avenir industriel », par *E. Briner*, B. Soc. Chim. Belg. 37, 169 (1928).

Remarques sur le crotonoside

par Emile Cherbuliez et Karl Bernhard.

(1. VI. 32.)

Nous avons décrit récemment un nouveau glucoside purique retiré de la graine de croton, le crotonoside¹⁾. Nous apportons aujourd'hui encore quelques compléments à l'étude des produits d'hydrolyse de ce glucoside pour lequel nous avons établi la formule d'un 2-oxy-6-amino-purine-d-riboseide.

I. Le sucre.

L'identité du sucre de notre glucoside avec le d-ribose paraissait très probable, mais elle n'était pas encore absolument certaine. Grâce à l'obligeance de M. P. A. Levene, qui nous a envoyé un échantillon de d-ribose et auquel nous tenons à renouveler ici l'expression de toute notre reconnaissance, nous avons pu identifier définitivement le sucre du crotonoside avec le d-ribose.

Comme nous ne disposions plus de notre sucre libre, l'identification a été faite par comparaison des p-bromo-phényl-hydrazone et phényl-osazone, déjà décrits dans notre précédente communication, aux dérivés obtenus à partir du d-ribose. La phényl-osazone de ce dernier a été préparée avec une très petite quantité de sucre et n'a pas pu être recristallisée jusqu'à point de fusion constant.

	Sucre du crotonoside	d-Ribose	Mélange
p-Bromophényl-hydrazone, p. de f.	164°	164°	164°
Phényl-osazone, p. de f. .	159—160°	154°	158°

II. L'isoguanine (du crotonoside) et l'oxy-adénine (du sang de porc) sont-elles identiques?

Lors de la rédaction de notre première communication, il nous avait échappé que Mary-V. Buell et Marie-E. Perkins²⁾ ont déjà décrit un isomère de la guanine, isolé du sang de porc. A cet isomère, appelé oxy-adénine, ces auteurs assignent la formule de la 2-oxy-6-amino-purine que nous avons établie pour notre base purique, obtenue à partir du crotonoside et désignée par iso-guanine; en d'autres termes, l'isoguanine devrait être identique à l'oxy-adénine. Or, comme le montre la comparaison des propriétés des deux bases et de quelques-uns de leurs sels, ceci n'est pas tout-à-fait le cas.

¹⁾ Helv. 15, 464 (1932).

²⁾ J. biol. Chem. 72, 745 (1927).

	Isoguanine	Oxy-adénine
Base	par NH_3 sur les sol. du chlorhydrate ou du sulfate: ppté amorphe; n'est pas obtenu par action de l'eau sur le picrate.	par NH_3 sur les sol. du sulfate: ppté semi-crist.; en cristaux par hydrolyse du picrate dans l'eau chaude.
Chlorhydrate	aiguilles anhydres ¹⁾ .	aiguilles contenant 2 mol. H_2O .
Picrate	ppté amorphe; par recrist. dans de l'eau chaude flocons à peine crist. au microscope; pas hydrolysé par eau chaude.	ppté cristallin (aiguilles); peut être recrist. dans de l'eau chaude seulement en présence d'acide picr., hydrolysé par eau chaude pure.

Pour expliquer ces divergences, il y a deux possibilités: ou bien les deux produits (ou l'un des deux) n'étaient pas tout à fait purs, ou bien les formules assignées à ces deux corps n'ont pas été établies avec une rigueur suffisante.

Les propriétés de notre base et de ses sels se sont montrées tout à fait constantes toutes les fois que nous les avons préparés; la quantité totale de base dont nous avons disposé (environ 1 gr.) était du reste suffisante pour une purification assez complète. Les auteurs américains n'ont pu disposer que de très petites quantités d'oxy-adénine, 10 litres de sang de porc ne fournissant qu'environ 50 mgr. de chlorhydrate brut. Néanmoins, nous ne pensons pas que les divergences entre les constatations de *Buell* et *Perkins* et les nôtres puissent s'expliquer par un manque de pureté des produits, très bien cristallisés, des auteurs américains.

Si nous écartons ainsi l'argument de l'impureté, il nous reste à examiner encore celui de l'établissement des formules des deux corps. Nous croyons avoir montré d'une manière rigoureuse que la base purique du crotonoside est bien la 2-oxy-6-amino-purine. La constitution de l'oxy-adénine par contre nous semble moins bien établie. Voici comment *Buell* et *Perkins* ont raisonné.

On connaît trois des six oxy-amino-purines substituées au carbone qui peuvent exister. Ces trois oxy-amino-purines ne sont guère à distinguer les unes des autres si ce n'est par leurs sulfates: le sel de la guanine (2-amino-6-oxy) a deux molécules d'eau qui sont

¹⁾ Pour confirmer les indications données dans notre première communication au sujet de ce sel (pas de perte à 110° dans le vide, teneur en ClH et en base), nous avons fait un dosage d'azote qui a donné le résultat prévu: 3,150 mgr. de subst. ont donné 1,040 cm^3 N_2 (21° , 748 mm.); trouvé 37,72%, calculé pour $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}_5\text{ClH}$ 37,34%, calculé pour un hydrate avec deux molécules d'eau 31,4% N.

éliminées dans le vide au-dessus de 100°¹); le sulfate de la 6-amino-8-oxy-purine est anhydre²); celui de la 2-oxy-6-amino-purine cristallise avec une molécule d'eau qu'on ne peut pas éliminer même à 130° dans le vide¹).

D'après le dosage du soufre dans le sulfate de l'oxy-adénine du sang de porc, *Buell* et *Perkins* ont constaté que ce sel contenait une molécule d'eau, qui ne se laisse pas éliminer. Ecartant *a priori* la possibilité d'avoir rencontré un des trois isomères encore inconnus (6-oxy-8-amino-, 2-oxy-8-amino- et 2-amino-8-oxy-purine), *Buell* et *Perkins* arrivent alors à la conclusion que la base retirée du sang de porc doit être la 2-oxy-6-amino-purine dont le sulfate cristallise avec une molécule d'eau retenue très énergiquement.

Cette argumentation ne nous paraît pas concluante.

En attendant d'avoir pu nous procurer l'oxy-adénine du sang de porc, nous nous contentons aujourd'hui de publier ces remarques pour signaler que la constitution de l'oxy-adénine n'est pas encore établie avec suffisamment de rigueur et qu'elle nous semble devoir être différente de celle qu'on a proposée pour ce corps.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Über die Analyse von Lösungen aus basischem Aluminiumchlorid

von W. D. Treadwell und M. Zürcher.

(I. VI. 32.)

In der Gruppe der basischen Salze lassen sich zwei Typen unterscheiden:

1. Die Salze, in welchen nach *A. Werner*³) ein zentrales Kation gemäss seiner Koordinationszahl Nebenvalenzen gegen die Hydroxylgruppen von Metallhydroxyd betätigt. Es sind dies also mehrkernige Verbindungen, in welchen die charakteristische Gruppe —OH...., welche von *Werner* als Ol-Gruppe bezeichnet wird, die Brücken herstellt zwischen dem Metallhydroxyd und dem zentralen Kation. Dieses letztere betätigt dann ferner ionisierbare Hauptvalenzen gegen die Anionen der Lösung.

2. Daneben sind die Hydroxosalze zu unterscheiden, in welchen das Zentralatom nicht ionisierende Hydroxylgruppen trägt. Derartige Hydroxylgruppen, von *P. Pfeiffer*⁴) Hydroxogruppen genannt, sollen nach *R. Weinland*⁵) im Vergleich zu den Ol-Gruppen eine erhöhte Säureempfindlichkeit aufweisen. Auf jeden Fall soll beim

¹) *E. Fischer*, B. 30, 2245 (1897). ²) *E. Fischer*, B. 30, 2215 (1897).

³) Neuere Anschauungen der anorganischen Chemie, S. 208 (1923).

⁴) Z. anorg. Ch. 53, 285 (1908).

⁵) Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, S. 54 (1924).

éliminées dans le vide au-dessus de 100⁰¹⁾; le sulfate de la 6-amino-8-oxy-purine est anhydre²⁾; celui de la 2-oxy-6-amino-purine cristallise avec une molécule d'eau qu'on ne peut pas éliminer même à 130⁰ dans le vide¹⁾.

D'après le dosage du soufre dans le sulfate de l'oxy-adénine du sang de porc, *Buell* et *Perkins* ont constaté que ce sel contenait une molécule d'eau, qui ne se laisse pas éliminer. Ecartant *a priori* la possibilité d'avoir rencontré un des trois isomères encore inconnus (6-oxy-8-amino-, 2-oxy-8-amino- et 2-amino-8-oxy-purine), *Buell* et *Perkins* arrivent alors à la conclusion que la base retirée du sang de porc doit être la 2-oxy-6-amino-purine dont le sulfate cristallise avec une molécule d'eau retenue très énergiquement.

Cette argumentation ne nous paraît pas concluante.

En attendant d'avoir pu nous procurer l'oxy-adénine du sang de porc, nous nous contentons aujourd'hui de publier ces remarques pour signaler que la constitution de l'oxy-adénine n'est pas encore établie avec suffisamment de rigueur et qu'elle nous semble devoir être différente de celle qu'on a proposée pour ce corps.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Über die Analyse von Lösungen aus basischem Aluminiumchlorid

von W. D. Treadwell und M. Zürcher.

(I. VI. 32.)

In der Gruppe der basischen Salze lassen sich zwei Typen unterscheiden:

1. Die Salze, in welchen nach *A. Werner*³⁾ ein zentrales Kation gemäss seiner Koordinationszahl Nebenvalenzen gegen die Hydroxylgruppen von Metallhydroxyd betätigt. Es sind dies also mehrkernige Verbindungen, in welchen die charakteristische Gruppe —OH...., welche von *Werner* als Ol-Gruppe bezeichnet wird, die Brücken herstellt zwischen dem Metallhydroxyd und dem zentralen Kation. Dieses letztere betätigt dann ferner ionisierbare Hauptvalenzen gegen die Anionen der Lösung.

2. Daneben sind die Hydroxosalze zu unterscheiden, in welchen das Zentralatom nicht ionisierende Hydroxylgruppen trägt. Derartige Hydroxylgruppen, von *P. Pfeiffer*⁴⁾ Hydroxogruppen genannt, sollen nach *R. Weinland*⁵⁾ im Vergleich zu den Ol-Gruppen eine erhöhte Säureempfindlichkeit aufweisen. Auf jeden Fall soll beim

¹⁾ *E. Fischer*, B. 30, 2245 (1897). ²⁾ *E. Fischer*, B. 30, 2215 (1897).

³⁾ Neuere Anschauungen der anorganischen Chemie, S. 208 (1923).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. 53, 285 (1908).

⁵⁾ Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, S. 54 (1924).

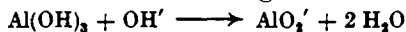
Übergang einer Hydroxogruppe in eine Ol-Gruppe ihre Empfindlichkeit gegen Säure abnehmen.

Welche der beiden Typen in der Lösung eines basischen Salzes vorhanden sind, lässt sich analytisch nicht ohne weiteres feststellen, da die Unterschiede in der Säureempfindlichkeit, auf welche *Weinland* hinweist, für eine Unterscheidung zu wenig charakteristisch sind.

Versuche mit *O. T. Lien*¹⁾ hatten ergeben, dass sich Aluminium in verdünnter Salzsäure noch klar auflöst, wenn auf 1 Mol Aluminium 1 Mol Salzsäure angewendet wird. Solche Lösungen sind bis zu molarer Konzentration leicht herzustellen. Auch mit andern Säuren können auf diese Weise basische Lösungen des Aluminiums hergestellt werden, deren Stabilität jedoch empfindlich von der Natur des Anions abhängt. Entfernt man die vorhandenen Anionen durch Dialyse, so hinterbleibt bekanntlich kolloides Tonerdehydrat. Es schien uns nun von Interesse, die Eigenschaften basischer Aluminiumchloridlösungen und speziell ihre analytische Bestimmung genauer zu studieren.

Unter den massanalytischen Methoden zur Bestimmung des Aluminiums ist vor allem die Fällung als Hydroxyd mit elektrometrischer Endpunktsbestimmung zu erwähnen²⁾. Der Endpunkt dieser Titration wird durch einen scharfen Potentialsprung, der sich von $p_H = 4$ bis $p_H = 9,5$ erstreckt, und dessen steilste Stelle bei $p_H = 7$ bis $7,5$ liegt, angezeigt. Zu diesen Werten kommt man auch, wenn man die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds in reinem Wasser gemäss der Literatur zu 10^{-5} Mol pro Liter ansetzt, und für das Hydroxyd das Dissoziationsschema einer schwachen einwertigen Base annimmt, deren Dissoziationskonstante in Anlehnung an Borsäure zu 10^{-10} geschätzt wird. Bei der Fällung des Hydroxyds ist stets damit zu rechnen, dass einige Prozente basischen Salzes mit in den Niederschlag gehen³⁾. Deshalb legt man bei der Titration den Laugeverbrauch bis zu $p_H = 8,5$ für die Berechnung des Aluminiumgehaltes zugrunde. Bis zu dieser Acidität ist der Niederschlag praktisch vollständig in das Hydroxyd umgewandelt.

Die Lage des Potentialsprunges, welcher die vollendete Aluminatbildung anzeigt, ist deutlich veränderlich mit der Konzentration der Lösung. Gemäss der Aluminatbildung nach der Gleichung:



gilt:

$$(\text{AlO}_2')/(\text{OH}') = \text{konst. oder } (\text{AlO}_2')(\text{H}') = \text{konst.} = 10^{-12,064}$$

Beträgt der Laugeverbrauch einer neutralen Aluminiumchloridlösung bis zum Hydroxydsprung $t \text{ cm}^3$ 0,2-n. Lauge und ist V das

¹⁾ *Helv.* **14**, 473 (1931).

²⁾ Vgl. hierzu: *Britton*, *Soc.* **127**, 2110 (1925); *Hildebrand*, *Am. Soc.* **35**, 847 (1913). *Atkins*, *Faraday* **18**, 310 (1923); *Blum*, *Am. Soc.* **38**, 515 (1916); *Drossbach*, *Z. anorg. Ch.* **166**, 225 (1927).

³⁾ Vgl. z. B. *Schw. Ch. Z.* **2**, 1 (1918).

⁴⁾ *W. D. Treadwell*, *Helv.* **13**, 501 (1930).

Volumen der Lösung nach vollständiger Aluminatbildung, so findet man die Lage des Aluminatsprunges bei:

$$(H^+) = \frac{1,5 \times 10^{-9} \cdot V}{t}$$

Zu beachten ist ferner, dass der Aluminatsprung leicht etwas zu früh erscheint, wenn zu rasch titriert wird, indem ein kleiner Teil des gefällten Hydroxyds von der Lauge nur peptisiert, aber nicht vollständig in das Aluminat umgewandelt wird.

Etwas weniger empfindlich ist die Titration mit Fluorion, welche auf der Bildung des Kryolithkomplexes $[AlF_6]'''$ beruht. Zur Bestimmung des Endpunktes eignet sich eine Ferro-Ferri-Elektrode mit Platinsonde, welche den Endpunkt der Titration durch einen scharfen Sprung nach der negativen Seite hin anzeigt¹⁾.

Von besonderem Interesse sind solche Methoden, welche die Bestimmung des Aluminiums in neutraler bis saurer Lösung gestatten, wie zum Beispiel die Fällung mit Oxychinolin nach *R. Berg*²⁾ und nach *F. L. Hahn*³⁾ mit Wägung des Niederschlages oder seiner bromometrischen Titration nach *I. M. Kolthoff*⁴⁾.

Bei allen diesen Methoden wird vorausgesetzt, dass das Aluminium als normales 3-wertiges Kation in der Lösung vorhanden ist. Basisches Salz muss durch längeres Behandeln mit Säure erst in normales Salz umgewandelt werden.

Für die Bestimmung der Basizität und Acidität von Aluminiumsalzen ist von *F. Feigl* und *G. Krauss*⁵⁾ eine Methode beschrieben worden, die gestattet, sowohl basisches Salz wie auch überschüssige Säure in Aluminiumsalzlösungen von starken Säuren quantitativ zu bestimmen. Diese beruht darauf, das Aluminium durch Zusatz von überschüssigem Oxalat in das Trioxalatosalz, $[Al(C_2O_4)_3]'''$, überzuführen, welches praktisch neutral reagiert. In der Lösung vorhandene überschüssige Säure lässt sich dann nach bekannten Methoden bestimmen. *Feigl* und *Krauss* verwenden dazu die Jodid-Jodatmethode. Sie bestimmen also das durch die Säure freigesetzte Jod mit Thiosulfat. Bei diesem Verfahren wird die Lösung bis zu einer Acidität von $p_H = 5,5$ bis $p_H = 6,5$ neutralisiert. Um mit dieser Methode richtige Resultate zu bekommen, ist es nötig, den Oxalatzusatz so zu bemessen, dass die Bildung des Aluminiumtrioxalato-komplexes praktisch vollständig erfolgt, die vorhandene Säure aber durch das Oxalat nicht soweit gepuffert wird, dass sie nicht mehr rasch genug auf das Jodid-Jodatgemisch einwirkt. Um die Basizität einer Aluminiumsalzlösung zu bestimmen, versetzen sie *Feigl* und *Krauss* mit einem mässigen Überschuss an Salzsäure, um die Überführung in das normale Chlorid zu erreichen, und titrieren dann

¹⁾ Helv. 13, 500 (1930).

³⁾ Z. anal. Ch. 71, 125 (1927).

²⁾ Z. anal. Ch. 71, 369 (1927).

⁴⁾ *J. M. Kolthoff*, Die Massanalyse, S. 459 (1928).

⁵⁾ Ber. 58, 398 (1925).

den noch verbleibenden Überschuss an Säure nach dem oben beschriebenen Verfahren zurück.

Sehr schön lässt sich die Anwesenheit von basischem Salz bei der elektrometrischen Titration mit Lauge erkennen. Abweichend vom normalen Chlorid findet man in diesem Fall dem Hydroxydsprung einen weniger scharf ausgeprägten Potentialsprung vorgelagert.

Dieser Potentialsprung liegt etwa bei $p_H = 4,5$ bis $p_H = 5,5$. Da basisches Aluminiumchlorid nur sehr langsam mit Salzsäure reagiert, kann die Lösung des basischen Salzes auch noch grössere Mengen von freier Säure enthalten. Diese letztere zeigt sich dann bei der Titration durch einen scharf markierten Potentialsprung an, der von $p_H = 2,5$ bis $p_H = 3,5$ reicht, und dessen Mitte etwa bei $p_H = 3$ liegt.

Herstellung der Lösungen von basischem Aluminiumchlorid.

Klare Lösungen von basischem Aluminiumchlorid können hergestellt werden durch Auflösen des Metalls in unzureichender Menge Salzsäure, oder in der Lösung des normalen Chlorids. Lösungen von denselben Eigenschaften ergeben sich auch beim Auflösen des frisch gefällten Aluminiumhydroxyds in einer unzureichenden Menge von Salzsäure oder in einer Lösung des normalen Chlorids. Bei der letzteren Darstellungsart werden indessen viel leichter trübe Lösungen erhalten, sodass wir es vorgezogen haben, unsere Lösungen von basischem Aluminiumchlorid durch Auflösen von reinstem Metall in einer unzureichenden Menge Salzsäure oder in der Lösung des normalen Chlorids herzustellen.

Um das Aluminium in möglichst reiner und für die Auflösung geeigneter Form zu gewinnen, wurde eine Alkalichlorid-Aluminiumchloridschmelze ($6 \text{ AlCl}_3 + 2 \text{ NaCl} + 1 \text{ KCl}$) bei ca. 200° mit 3—5 Amp/dm² zwischen Aluminiumelektroden in einem vertikalen Zylinder elektrolysiert, wobei die untere Elektrode, wie bei der Herstellung unserer Cadmiumflitter für die Reduktionsanalyse¹⁾, als Kathode geschaltet wurde. So wird das Metall als äusserst dünne Blättchen abgeschieden, die sich durch grosse Reinheit auszeichnen. Um Kurzschluss zu vermeiden, wird der Niederschlag von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab gegen die Kathode gedrückt. Der Niederschlag wird nach dem Entfernen der Anode sorgfältig herausgehoben, durch Waschen in kaltem Wasser von anhaftendem Elektrolyten befreit, und mit Alkohol und Äther getrocknet. Diese Aluminiumflitter eignen sich wegen ihrer grossen Oberfläche besonders gut zur Herstellung der basischen Salze. Um ihre Auflösung zu beschleunigen, wurde die Lösung noch mit einer Spur Mercurichlorid versetzt, was auch schon von *W. Pauli*²⁾ vorgeschlagen worden ist. Wir gingen

¹⁾ Helv. 4, 558 (1921), ferner ibid. 7, 635 (1924).

²⁾ Z. physikal. Ch. 129, 199 (1927).

aus von 100 cm³ 0,33-molarer Aluminiumchloridlösung (entsprechend $\frac{1}{30}$ Mol Aluminium), in welche $\frac{2}{30}$ Mol Aluminiumflitter eingetragen wurden. Nach zweitägigem Erhitzen auf dem Wasserbad war alles Metall gelöst. Die kalte Lösung wurde unter stetem Umschwenken auf 1 Liter verdünnt, wobei sie vollkommen klar blieb. In Übereinstimmung mit den Versuchen mit *O. T. Lien* (l. c.) wurde gefunden, dass sich auf diese Art klare und haltbare Lösungen herstellen lassen bis zu dem Verhältnis Al : Cl = 1. Versucht man noch mehr Metall zu lösen, so erhält man trübe Lösungen, aus denen sich langsam ein Niederschlag von basischem Salz absetzt.

Merkliche Mengen von löslichem, basischem Salz entstehen auch, wenn man das wasserfreie Aluminiumchlorid an feuchter Luft stehen lässt; ebenso beim raschen Eintragen des wasserfreien Chlorids in Wasser, wobei infolge der heftigen Reaktion Salzsäure abgespalten wird. Dieser Umstand ist zu beachten, wenn Aluminiumchlorid-Alkalichloridschmelzen, welche für die Elektrolyse gedient hatten, auf ihren Oxychloridgehalt untersucht werden sollen. Die Schmelze wird zu dem Zweck nach dem vollständigen Erkalten in Eiswasser gelöst und hierauf elektrometrisch titriert, wie weiter unten angegeben.

Elektrometrische Titration des basischen Aluminiumchlorids mit Lauge.

Um genaue Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, mit kohlen-säurefreier Lauge unter Ausschluss der Luft zu arbeiten. Wir benutzten daher stets eine Lauge, die aus Natrium hergestellt war und führten die Titration in einem verschlossenen Becher in einer Atmosphäre von strömendem Wasserstoff aus, der zugleich zur Aktivierung der Platinsonde diente. Als Vergleichselektrode wurde eine 0,1-n. Calomelektrode durch einen Heber, der mit 0,1-n. Kaliumchloridlösung beschickt war, mit der Titrierflüssigkeit verbunden. Bequemer, aber nicht ganz so genau, ist das Arbeiten mit der Silberchloridelektrode ohne Zwischenelektrolyt. Ausserdem wurde die Lösung während der Titration durch einen mechanischen Rührer intensiv gerührt, um die Einstellung des Gleichgewichtes, von dem Moment an, wo die Fällung beginnt, zu beschleunigen. Die Potentiale stellen sich rasch ein bis zum Beginn des Hydroxydsprungs; während des Hydroxydsprungs ist die Einstellung der Sondenpotentiale wesentlich verlangsamt. Mit der Wasserstoffelektrode setzt man die Titration bis zu $p_H = 11,5$ fort, um einen allfälligen Aluminatsprung noch zu bestimmen. Sehr bequem für analytische Zwecke ist auch die Chinhydronelektrode unter Verwendung einer 1 cm² grossen Potentialsonde aus blankem Platinblech. In diesem Fall ist die Titration nur bis zu $p_H = 8,5$ auszudehnen; man erfasst auf diese Weise den Oxychlorid- und Hydroxydsprung, während

der Aluminatsprung nicht mehr angezeigt wird. Für die Potentialmessungen benutzten wir die *Poggendorf'sche* Kompensationsschaltung mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument. Die Titrations wurden im Volumen von 30—50 cm³ mit 0,2-n. Natronlauge ausgeführt.

Reine Lösungen von basischem Chlorid, welche durch Auflösen von 1 Grammatom Aluminium in 1 Mol Salzsäure nach einer der oben angegebenen Methoden erhalten worden waren, ergaben im Bereich von $p_H = 4,5$ bis 5,5 einen deutlichen Potentialsprung, wobei auf 2 Atome Aluminium 1 Äquivalent Lauge verbraucht wurde. Bis zu dem eben erwähnten Potentialsprung zeigt die Lösung nur eine Trübung, die Fällung tritt erst beim Hydroxydsprung auf.

Titration des Chloridgehaltes mit Silbernitrat.

Je 20 cm³ der 0,1-m. Lösung des basischen Chlorids wurde für die folgenden Titrations verwendet: Eine erste Probe wurde mit einem kleinen Überschuss an Salpetersäure aufgeköcht, dann 15 Stunden stehen gelassen, um das basische Chlorid in normales Salz überzuführen, und dann elektrometrisch mit 0,1-n. Silbernitrat titriert. Eine zweite Probe des basischen Salzes wurde direkt titriert. Eine dritte Probe wurde nach erfolgter Neutralisation mit Lauge bis zum basischen Sprunge mit Silbernitrat titriert. In allen diesen drei Titrations wurden genau 20 cm³ 0,1-n. Silbernitratlösung verbraucht, wobei der normale Verlauf der Silberchloridkurven erhalten wurde. Das basische Chlorid enthält also das gesamte Chlor in derselben Bindungsart wie das normale Chlorid. Bei der Neutralisation bis zum Oxychloridsprung findet keine komplexe Bildung der vorhandenen Chlorionen statt.

Es liegt somit der Titration bis zum Oxychloridsprung die Reaktion:



zugrunde¹⁾.

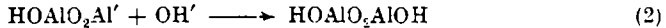
Die Hydroxylgruppen der basischen Chloride besitzen demnach die bemerkenswerte Eigenschaft, unter Wasserabspaltung eine Sauerstoffbrücke zwischen zwei Aluminiumatomen zu bilden. Die Lauge wirkt also zunächst auf das Kation des basischen Chlorids ein, und bildet neutrales Hydroxyd. Dieses hat nun als neutraler Körper die Möglichkeit, sich einem weiteren Kation des basischen Salzes zu nähern und mit demselben unter Wasseraustritt zu reagieren. Aus den Beobachtungen von *R. E. Slade*²⁾, dass die gefällten Tonerdehydrate verschiedenster Alterung im lufttrockenen Zustande die

¹⁾ Vgl. hierzu die ähnlichen Ergebnisse von *G. Jander* und *A. Winkel*, *Z. anorg. Ch.* **200**, 270 (1913); ferner *J. Böhm*, *Z. anorg. Ch.* **149**, 203 (1925).

²⁾ *Z. El. Ch.* **18**, 1 (1912).

Bruttozusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aufweisen, scheint hervorzu-
gehen, dass die Wassermolekeln, welche bei der Bildung der Sauer-
stoffbrücken in unserem Hydrat abgespalten werden, als „Krystall-
wasser“ in der Molekel verbleiben.

Dies gilt jedoch nicht ganz allgemein. Das von *Crum*¹⁾ aus
dem Acetat gewonnene Gel von Aluminiumhydrat ergab bei der
Trocknung bei 100° die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Das so
gebildete dimere Kation ist noch zum grössten Teil in gelöstem
Zustand vorhanden, und wird erst nach vollständiger Umwandlung
ins Oxydhydrat²⁾ vollständig ausgefällt nach:



Dieser Vorgang wird bei der Titration durch einen grossen
Potentialsprung angezeigt, der mit dem Hydroxydsprung des nor-
malen Chlorids zusammenfällt. Beim basischen Chlorid erscheint in-
dessen der Hydroxydsprung um etwa eine Zehnerpotenz nach der
basischen Seite hin verschoben; die Mitte des Sprunges liegt in
diesem Falle bei $p_{\text{H}} = 8,5$, während sie beim normalen Chlorid bei
 $p_{\text{H}} = 7,5$ angetroffen wird.

Im Verlauf der weitem Titration zeigt sich deutlich, dass der
aus dem basischen Chlorid erhaltene Hydroxydniederschlag mit dem
Hydroxyd aus dem normalen Chlorid nicht identisch ist. Das
erstere zeigt nämlich gegenüber verdünnter Lauge keinen nennens-
wert amphoterer Charakter und ist bis zu $p_{\text{H}} = 12$ nicht imstande,
merkliche Mengen Lauge zu neutralisieren (Fehlen des Aluminat-
sprungs), während das normale Hydroxyd oberhalb von $p_{\text{H}} = 9$
schon merkliche Mengen Lauge verbraucht, und bei $p_{\text{H}} = 11$ den
Aluminatsprung liefert. Das aus dem basischen Chlorid erhaltene
Oxydhydrat ist somit eine schwerer lösliche und deutlich weniger
saure Form. Nach den Titrationskurven muss die Löslichkeit des
Hydroxyds in Lauge, das durch die Neutralisation von AlO' erhalten
wird, etwa ein Viertel von derjenigen des normalen Hydroxyds sein.
Ähnliche Löslichkeitsunterschiede sind von *R. Fricke*³⁾ an verschieden
gealterten Tonerdehydraten beobachtet worden.

Wenn wir das dimere Hydroxyd von Gleichung (2) als Ol-
Verbindung mit koordinativ vierwertigem Aluminium auffassen, also
annehmen, dass die Brückensauerstoffe je noch eine Nebenvalenz
gegen das Aluminium betätigen, so wäre damit die Unfähigkeit
dieses Hydroxyds zur Aluminatbildung durch die Konstitution
erklärt.

In Fig. 1 ist der charakteristische Verlauf der Titrationskurve
der Neutralisation des basischen Chlorids dargestellt.

¹⁾ *A.* **89**, 172 (1854); siehe ferner *J. Böhm*, *Z. anorg. Ch.* **149**, 209 (1925).

²⁾ Vgl. hierzu *F. G. Hüttig* und *E. v. Wittgenstein*, *Z. anorg. Ch.* **171**, 331 (1923).
ferner *W. Biltz* und *G. A. Lehrer*, *Z. anorg. Ch.* **172**, 307 (1928).

³⁾ *Z. El. Ch.* **26**, 141 (1920).

Wie weiter unten noch näher ausgeführt werden soll, erfolgt die Rückverwandlung des basischen Chlorids in das normale Salz durch die Einwirkung von Säure so langsam, dass sehr wohl Lösungen zur Titration gelangen können, welche neben freier Salzsäure im wesentlichen noch basisches Chlorid enthalten. Bei der Titration geht dann dem Oxychloridsprung ein deutlicher Salzsäuresprung im Bereich von $p_H = 2,7$ bis $3,2$ voraus.

Die Lauge Titration eines Gemisches von normalem und basischem Chlorid beginnt mit einer partiellen Neutralisation des normalen Chlorids. In diesem Bereich steigt das Potential nur langsam und stetig an; dann folgt, oft etwas verschwommen, der Oxychloridsprung, dem grossen Hydroxydsprung direkt vorgelagert. Bei der weitem Titration mit der Wasserstoffelektrode wird nun auch der Aluminatsprung des normalen Chlorids sichtbar. Am deutlichsten aber erkennt man die Anwesenheit des normalen Chlorids in der Ausgangslösung daran, dass der Oxychloridsprung nicht in der Mitte zwischen dem Anfang der Titration und dem Hydroxydsprung, sondern nach dem letzteren zu verschoben erscheint.

Endlich ist auch das Vorhandensein eines Gemisches von Oxychlorid, Chlorid und freier Salzsäure aus der Titrationskurve zu erkennen, wobei die Merkmale der oben beschriebenen Titrationskurven kombiniert erscheinen.

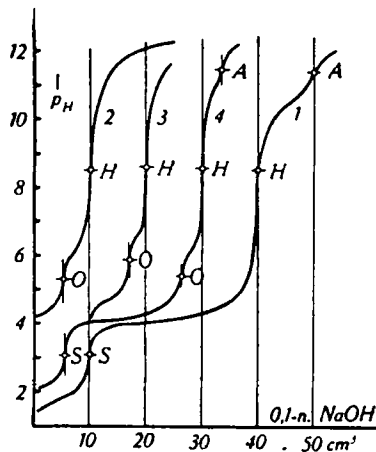


Fig. 1.

Kurve 1: Titration von normalem Aluminiumchlorid + $\frac{1}{4}$ freie Salzsäure.

Kurve 2: Titration von reinem Oxychlorid $AlOCl$.

Kurve 3: Titration von gleichen Teilen Oxychlorid und normalem Chlorid.

Kurve 4: Titration einer Lösung, welche freie Säure und normales Aluminiumchlorid, daneben aber auch noch unverändertes Oxychlorid enthält.

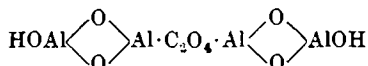
S = Säuresprung, O = Oxychloridsprung, H = Hydroxydsprung, A = Aluminatsprung.

Reaktionen mit Oxalat.

Bei der Ausführung der oben erwähnten Bestimmung der Basicität nach *Feigl* und *Krauss* wurde beobachtet, dass basisches Aluminiumchlorid mit Natrium- oder Ammoniumoxalat einen kristallinen, leicht filtrierbaren Niederschlag liefert, der sich nach kurzem Stehen absetzt, während bei Zusatz von Oxalat zu normalem Chlorid keine Fällung auftritt, sondern der lösliche Trioxalato-komplex entsteht.

Um den Einfluss des Oxalats auf die Menge des Niederschlags zu studieren, wurden 10 cm³ der basischen Aluminiumsalzlösung (Al:Cl = 1) mit je 10 cm³ Ammoniumoxalatlösung von verschiedenen Konzentrationen zusammengegeben. Es zeigte sich, dass bis zu einer Verdünnung der Ammoniumoxalatlösung von 0,05-m. die Menge des Niederschlags konstant war. Hierauf wurde aus 70 cm³ der basischen Aluminiumchloridlösung mit 70 cm³ Ammoniumoxalat 0,0625-m. eine grössere Menge des Niederschlags hergestellt, der sich nach viertelstündigem Stehen absetzte.

Nach dem Abgiessen der Lösung wurde der Niederschlag durch dreimalige Dekantation mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf auf einer Tonplatte trocken gepresst. In der einen Hälfte des Niederschlags wurde der Aluminiumgehalt durch Verglühen, in der andern der Oxalatgehalt durch Permanganattitration bestimmt. Es wurde gefunden, dass im Niederschlag auf 4 Atom Aluminium 1,18 Mol Oxalat vorhanden waren. Im Filtrat des Oxalatniederschlags konnte durch Titration mit Silbernitrat das gesamte Chlor des angewandten basischen Chlorids festgestellt werden. In dem Oxalatniederschlag liessen sich mit *Nessler*-Reagens nur Spuren von Ammoniak nachweisen. Für die Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlags ergab sich somit die Formel:



Die formale Ähnlichkeit mit dem, räumlich verschieden gebauten, basischen Berylliumsalz $\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_2\text{R})_6$ ist bemerkenswert.

Ultrafiltrationen.

Der Umstand, dass Lösungen von basischem Aluminiumchlorid, in welchen weniger als 1 Mol Salzsäure zur Auflösung von 1 Gramm-atom Aluminium verwendet wurden, zur Trübung neigende, unbeständige Systeme darstellen, ergab die Frage, ob in solchen Lösungen das Aluminium im wesentlichen als kolloides Hydroxyd vorliegt. Bei der Dialyse erfolgt jedenfalls ein allmählicher Übergang des basischen Salzes in das kolloide Hydroxyd. Um zu prüfen, ob unsere Lösungen von basischem Salz bereits merkliche Mengen von kolloider Tonerde enthielten, wurden eine Reihe von Ultrafiltrationen ausgeführt. Die Ultrafilter wurden in folgender Weise her-

gestellt: Ein *Schott'scher* Glasfiltertiegel von der Porengrösse 3 G 3 wurde mit 4-proz. Kollodiumlösung ausgegossen. Nach dem Abfließenlassen des überflüssigen Kollodiums wurde der Äther während etwa 10 Minuten verdampfen gelassen und hierauf das Filter mit destilliertem Wasser benetzt. Es wurde darauf geachtet, dass der Zusatz des Wassers erst in dem Zeitpunkt erfolgte, wo keine Trübung der Kolloidmembran mehr eintrat. Sämtliche Filter wurden vor dem Gebrauch mit einem roten Goldsol (Tanningold) auf ihre Undurchlässigkeit für Kolloide geprüft. Filtriert wurde am Vakuum der Wasserstrahlpumpe, wo 50 cm³ der Lösung etwa eine Stunde zum Durchlaufen benötigten. Das dabei verdampfende Wasser (höchstens ½ cm³) wurde nach der Filtration wieder zugesetzt. In der ursprünglichen Lösung und im Filtrat wurde das Aluminium gravimetrisch bestimmt. Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich, dass in der Lösung Al:Cl = 0,5 bis zu 3%, in einer Lösung Al:Cl = 1 bis zu 6% vom Kolloidfilter zurückgehalten worden waren. Die Filtrationen wurden mit Lösungen ausgeführt, die etwa sechs Monate alt waren. In frisch bereiteten Lösungen, die unter vorsichtigem Erwärmen hergestellt werden, ist der kolloide Anteil an Aluminium noch geringer. Die alkalimetrische Titration der ursprünglichen Lösungen und der Ultrafiltrate zeigte genau denselben Verlauf.

10 cm³ einer 0,1-m. Lösung Al:Cl = 0,5 brauchten bis zum basischen Sprung: 2,84 cm³ Lauge, entspr. 7,43 cm³ 0,1-n. NaOH, nach der Ultra-Filtration: 2,82 cm³ Lauge entspr. 7,38 cm³ 0,1-n. NaOH; bis zum Hydroxydsprung: 3,81 cm³ entspr. 9,96 cm³ 0,1-n. NaOH, nach der Ultrafiltration: 3,82 cm³ entspr. 9,99 cm³ 0,1-n. NaOH.

10 cm³ einer 0,1-m. Lösung Al:Cl = 1 brauchten bis zum Oxychloridsprung: 1,88 cm³ Lauge, entspr. 4,92 cm³ 0,1-n. NaOH. Nach der Ultrafiltration: 1,89 cm³ Lauge, entspr. 4,95 cm³ 0,1-n. NaOH. Bis zum Hydroxydsprung: 3,82 cm³ Lauge, entspr. 9,99 cm³ 0,1-n. NaOH, nach der Ultrafiltration: 3,83 cm³ Lauge, entsprechend 10,0 cm³ 0,1-n. NaOH.

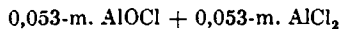
Bestimmung der Gefrierpunktsdepression.

Um weitere Anhaltspunkte über die Molekulargrösse unserer basischen Chloride des Aluminiums zu gewinnen, wurden eine Anzahl Gefrierpunktsbestimmungen ausgeführt. Anfangs mit der üblichen *Beckmann'schen* Apparatur, später nach einer modifizierten Methode, die darin bestand, dass fein verteiltes Eis in die genau auf 0° gekühlte Lösung des Elektrolyten eingetragen wurde. Es zeigte sich, dass bei verdünnten Lösungen die Konzentrationsänderung, welche das schmelzende Eis bei der Abkühlung der Lösung verursacht, zu vernachlässigen ist. Die Methode hat den Vorteil gegenüber der *Beckmann'schen* Methode, dass keine Korrektur für die Unterkühlung gemacht werden muss. Die Temperaturdepression stellt sich in 1—2 Minuten ein¹⁾.

¹⁾ Eine genaue Beschreibung der Methode soll demnächst in dieser Zeitschrift mitgeteilt werden.

Mit dem basischen Chlorid $\text{Al}:\text{Cl} = 1$ in 0,1-m. Lösung wurde eine Depression von $0,206^{\circ}$ gefunden, einem Aktivitätskoeffizienten von 0,56 entsprechend. Dieser hohe Aktivitätskoeffizient bestätigt unsere aus den Titrationen geschlossene Annahme, dass die Lösung das basische Chlorid in Form eines 1,1-wertigen Elektrolyten enthält ($\text{AlO}^{\cdot} + \text{Cl}'$).

Mit dem basischen Chlorid $\text{Al}:\text{Cl} = 0,5$ wurde in einer Lösung, welche 0,106 Grammatom Al und 0,212 Grammatom Cl im Liter enthielt, eine Depression von $0,405^{\circ}$ gefunden. Bei der alkalimetrischen Titration von 10 cm^3 0,1-m. Lösung des basischen Chlorids $\text{Al}:\text{Cl} = 0,5$ zeigte die Lösung nach Zusatz von $7,43 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Natronlauge einen Oxychloridsprung und zum Schluss einen etwas verschwommenen Aluminatsprung. Die Lösung enthielt also offenbar neben basischem Salz noch normales Aluminiumchlorid. Grössere Mengen freier Salzsäure waren nicht vorhanden, da die Lösung mit der platinieren Platinsonde eine Acidität von $p_{\text{H}} = 4$ anzeigte. Nach der Bruttozusammensetzung der Lösung kam ein Gemisch von



in Betracht. Setzt man für das vorhandene Aluminiumchlorid auf Grund der Bestimmungen von Jones¹⁾ $\Delta t/C = 5,8^{\circ}$, und für die Ionen des Oxychlorids in der Mischung den Aktivitätskoeffizienten 0,5, so kommt man auf eine Depression von $5,8 \times 0,053 + 0,5 \times 1,86 \times 2 \times 0,053 = 0,406^{\circ}$, während 0,103-m. AlOHCl_2 , das nach



dissoziieren würde, in Analogie zum Magnesiumchlorid eine Depression von etwa $0,49^{\circ}$ ergeben müsste. Die Gefrierpunktsbestimmungen bestätigen somit die Annahme von AlO^{\cdot} als Kation des basischen Salzes, und zwar in Lösungen, in welchen die Bildung von $\text{OHAl}^{\cdot\cdot}$ hätte erwartet werden müssen. Polymere Formen des Kations AlO^{\cdot} werden von G. Jander und A. Winkel angenommen²⁾.

Umwandlung des basischen Chlorids in normales Salz.

Die Umwandlung von basischem Chlorid in das normale Salz durch Behandlung mit Salzsäure verläuft langsam. Es wurde versucht, die Umwandlung titrimetrisch mit der Wasserstoffelektrode zu verfolgen. Bei der Titration von 10 cm^3 der Lösung $\text{Al}:\text{Cl} = 1$ mit 0,1-n. Salzsäure wies die Titrationskurve keinen Sprung auf, sie stimmte im wesentlichen überein mit der Acidität, welche lediglich aus der Verdünnung der zugefügten Salzsäure berechnet werden konnte. Dieses Ergebnis wurde bestätigt durch die alkalimetrische Titration von Lösungen des basischen Chlorids $\text{Al}:\text{Cl} = 1$, denen Salzsäure zugefügt worden war. Selbst nach längerem Stehen wird

¹⁾ Jones and Pearce, Am. 38, 643 (1907).

²⁾ Z. anorg. Ch. 200, 257 (1931).

von der Titration die Anwesenheit von freier Säure angezeigt (Säuresprung bei $p_H = 3,4$). Wurde die 0,1-m. Lösung des Chlorids mit der zur Umwandlung nötigen 0,1-n. Salzsäure versetzt und etwa eine Viertelstunde später die Titration ausgeführt, so wurden noch 95% der Salzsäure als solche bestimmt. Ein Gemisch von 10 cm³ desselben basischen Salzes mit 30 cm³ Salzsäure, welches kurz aufgekocht wurde, enthielt bei der Titration immer noch 30% freie Salzsäure, die von dem Oxychlorid hätte verbraucht werden sollen. Erst nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, war das Oxychlorid vollständig in das normale Salz übergeführt (vollständiges Verschwinden des Oxychloridsprunges).

Analytischer Nachweis von basischem Salz.

Fällungen mit Oxalat. Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Oxalatfällungen wurde eine Reihe von Lösungen mit verschiedenen Gehalten an basischem Salz wie folgt dargestellt: In je 100 cm³ 1-m. Aluminiumchlorid wurden wechselnde Mengen ausgewalzten Reinaluminiumdrahtes aufgelöst. Nach der vollständigen Auflösung, die in 1—2 Tagen vollendet war, wurde die kalte Lösung sorgfältig auf 1 Liter verdünnt. Die Basizität der Lösung wurde ausgedrückt in Prozenten Aluminiummetall, welche über den normalen Aluminiumgehalt der Aluminiumlösung hinaus zugegeben worden war. Die Empfindlichkeitsgrenze der Oxalatfällung, die mit 0,5-n. Natriumoxalat ausgeführt wurde, lag bei etwa 5% basischem Aluminiumchlorid.

Prüfung mit Natriumfluorid und Phenolphthalein.

Zur Ausführung der Probe wurde eine gesättigte Natriumfluoridlösung mit Phenolphthalein versetzt und mit Lauge bis zur schwachen Rötung neutralisiert. Mit basischem Aluminiumchlorid erhielt man sofort eine intensive Rotfärbung infolge der Freisetzung der Hydroxylionen des basischen Salzes. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 3% basischem Aluminiumchlorid. Die Fluoridprobe ist somit noch etwas empfindlicher als die Fällung mit Oxalat.

Eine Reihe von Bestimmungen des Oxychloridgehaltes in unsern Aluminiumchloridlösungen führten wir aus:

1. Nach der Oxalatmethode von *Feigl* und *Krauss*. Wir fanden, dass die günstigste Oxalatmenge zur Maskierung des Aluminiumions etwa das dreifache der stöchiometrisch erforderlichen Menge betragen soll. Diese Menge genügt für die vollständige komplexe Bindung des Aluminiums, ohne dass der Überschuss eine zu grosse puffernde Wirkung auf die freie Salzsäure ausübt. Mit dem fünfzehnfachen Überschuss an Oxalat wurden häufig 2—3% zu niedrige Werte erhalten. Zur Neutralisation der freien Säure wurde etwa dasselbe Volumen eines Jodid-Jodat-Gemisches (25-proz. Jodid-

lösung + gesättigte Jodatlösung) der Aluminiumlösung zugegeben. Das freigewordene Jod wurde mit einem kleinen Überschuss an Natriumthiosulfat entfärbt; sodann wurde die Lösung 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen das Natriumthiosulfat mit 0,1-n. Jodlösung zurückgemessen. Von 9,88 cm³ 0,1-n. Salzsäure, welche einer Lösung von 10 cm³ 0,1-m. Aluminiumchlorid zugegeben worden waren, wurde bei 3—5-fachem Oxalatüberschuss 9,86; 9,89 cm³ Salzsäure gefunden; bei 15-fachem Oxalatüberschuss: 9,66 cm³. Um sicher festzustellen, ob bei der Behandlung mit Salzsäure eine vollständige Umwandlung in das normale Chlorid erfolgt ist, empfiehlt es sich, Kontrollversuche auszuführen, bei welchen die angesäuerte Lösung zuvor mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt worden ist.

2. Durch elektrometrische Titration des basischen Chlorids mit kohlenstoffreier Lauge. Die Versuchsanordnung, die oben schon bei Untersuchung der Konstitution des basischen Chlorids beschrieben worden ist, bildet nach unseren Erfahrungen die zuverlässigste Methode zur Bestimmung des Oxychloridgehaltes. Zunächst titriert man die unveränderte Lösung des basischen Salzes, und zwar ein Volumen von 30—50 cm³ von solcher Konzentration, dass ca. 20—30 cm³ 0,2-n. NaOH bis zum $p_H = 12$ verbraucht werden. Ein Potentialsprung bei $p_H = 2,7—3,2$ zeigt die vollendete Neutralisation von vorhandener freier Säure an (*S* in Fig. 1). Ein ähnlicher Sprung zwischen $p_H = 4,5—5,5$ (*O* in Fig. 1) zeigt die vollendete Neutralisation des vorhandenen Oxychlorids nach Gleichung 1 an. Vorhandenes normales Chlorid wird bis zu diesem Sprung ebenfalls zum grössten Teil neutralisiert, wie der Vergleich von Kurve 1 mit 2 und 3 in Fig. 1 erkennen lässt. Man sieht daraus, dass bei $p_H = 5$ die Fällung des Hydroxyds aus dem normalen Salz schon nahezu vollendet ist.

Weiter folgt nun die Neutralisation des basischen Salzes nach Gleichung 2 bis zum grossen Hydroxydsprung (*H* in Fig. 1). Wir rechnen den Laugeverbrauch nicht bis zur Mitte dieses Sprunges, sondern etwas darüber hinaus, bis zu $p_H = 8,5$, um sicher zu sein, dass nun alles basische Salz ins Hydrat umgewandelt ist. Auf dieselbe Alkalität neutralisiert auch *Fricke*¹⁾, wenn er aus der Aluminatlösung die Tonerde zu ihrer analytischen Bestimmung durch Einleiten von Kohlendioxyd fällt. Bis an diese Stelle kann man mit der Chinhydronelektrode beobachten. Mit der Wasserstoffelektrode kann weiter noch der flache Aluminatsprung (*A* in Fig. 1) bei ca. $p_H = 11,5$ erfasst werden²⁾, der die Anwesenheit von normalem Aluminiumsalz anzeigt.

Der Laugeverbrauch bis zum Säuresprung *S* gibt ein genaues Mass für die anwesende freie Säure. Den Oxychloridgehalt berechnet

¹⁾ Z. El. Ch. 26, 141 (1920).

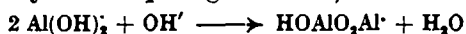
²⁾ Vgl. S. 9. 1.

man zweckmässig nach Gleichung 2, also aus dem Laugeverbrauch zwischen dem Oxychloridsprung O und dem Hydroxydsprung H .

Für eine genauere Bestimmung des Oxychlorids verwendet man indessen besser die Überschusstitation mit Säure. Zu dem Zweck versetzt man eine Probe der ursprünglichen Lösung mit 10—15 cm³ gemessener 0,5-n. HCl, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbad und titriert nach dem Erkalten den verbliebenen Überschuss der Säure mit 0,2-n. NaOH zurück. Je 2 Mole der verbrauchten Salzsäure zeigen 1 Grammatom AlO an. Zur Kontrolle setze man die Titration bis zum Hydroxydsprung H fort, um sich zu überzeugen, dass die Lösung kein basisches Salz mehr enthält (erkennbar am fehlenden Oxychloridsprung).

Wenn die Lösung neben basischem Salz grössere Mengen von kolloidalem Hydroxyd enthält, wird natürlich die Bestimmung des basischen Salzes unsicher. Die Anwesenheit von kolloidem Hydrat wird häufig durch eine spontane Flockung zwischen Oxychloridsprung O und Hydroxydsprung H angezeigt. Bei der Säuretitration des basischen Salzes wird jeweils das kolloide Hydrat mitbestimmt. Wenn jedoch eine gesonderte Bestimmung des Oxychloridions erfolgen soll, so muss die Lösung zuvor durch Ultrafiltration vom kolloiden Hydroxyd getrennt werden, wie weiter oben angegeben ist.

Neben der Reaktion, welche bei der Neutralisation des basischen Salzes bis zum Oxychloridsprung verläuft, nämlich



kommen, zumal wenn es sich um Mischungen des basischen Salzes mit dem neutralen Salz handelt, als Nebenreaktionen noch andere Neutralisationsvorgänge in Betracht. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, bei Mischungen nicht stöchiometrisch zu berechnen, sondern auf Vergleichsbestimmungen mit bekannten Lösungen zu basieren. In Fig. 2 ist der Laugeverbrauch von bekannten Mischungen von normalem und basischem Aluminiumchlorid nach Beobachtungen von *O. T. Lien* aus unserem Laboratorium dargestellt. Auf der Abszisse ist der Aluminiumüberschuss in Prozenten aufgetragen, welcher in 18,6 cm³ der angewandten 0,1-m. Salzsäure jeweils gelöst worden ist, während die Ordinate die Menge 0,2-m. Lauge angibt, welche bis zum Oxychloridsprung verbraucht worden ist. Oberhalb von 200% konnten nur noch trübe Lösungen erhalten werden; entsprechend setzt hier eine starke Streuung des Laugeverbrauchs ein. Die direkte Titration des Oxychlorids hat den Vorteil, den Oxychloridgehalt der Lösung direkt im Kurvenbild der Titration anzuzeigen. Für genaue Bestimmungen wird man indessen die Überschussmethode anwenden, und im Sinne von *Feigl* und *Krauss* das Oxychlorid durch längeres Erhitzen mit einer gemessenen Menge

Salzsäure in das normale Salz umwandeln, worauf die im Überschuss gebliebene Säure, am besten elektrometrisch, bestimmt wird, ohne Maskierung des Aluminiumions.

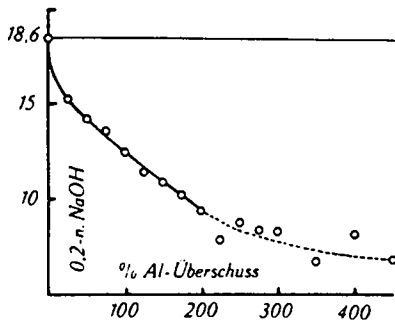


Fig. 2.

Die eben beschriebene indirekte Methode muss insbesondere auch dann verwendet werden, wenn es sich um die Bestimmung von anderen basischen Salzen des Aluminiums handelt, die in der direkten Titration weniger scharf ausgeprägte Oxychloridsprünge ergeben. So ergeben sich z. B. bei der Titration von Sulfaten wesentlich weniger scharf ausgeprägte Oxysalzsprünge, weil solche Lösungen in der Regel aus einem Gemisch von basischen und neutralen Salzen, nebst kolloider Tonerde bestehen.

Die metastabilen Gemische, welche neben dem basischen Salz auch noch freie Säure enthalten (vgl. Fig. 1, Kurve 4), können nach der Überschussmethode nicht untersucht werden; sie müssen vielmehr direkt titriert werden. Dies geschieht dann am besten mit der Wasserstoffelektrode.

Versucht man, basische Salze des Aluminiums von sauerstoffhaltigen Säuren herzustellen, auf analoge Art, wie wir die basischen Chloride dargestellt haben, so findet man zumal beim Perchlorat, dass die Stabilität einer basischen Perchloratlösung viel geringer ist, als die der entsprechenden Chloridlösung. Die basischen Lösungen des Aluminiumperchlorats, welche beim Auflösen des Metalls in 1-m. Perchlorsäure und nachherigem Verdünnen auf das zehnfache erhalten wurden, waren meistens schon von Anfang an trübe. Bei der Titration wurden zwar basische Sprünge beobachtet, diesen zeigten sich jedoch häufig typische Flockungserscheinungen überlagert, aus denen geschlossen werden konnte, dass die Lösung größere Mengen von kolloidem Hydrat enthalten hatte. Im Gegensatz zu den Chloridlösungen zeigten verschiedene Muster von basischen Perchloratlösungen, welche durch Auflösen von 1 Grammatom Aluminium in 1 Mol 2-n. Perchlorsäure hergestellt wurden, dass dem Sprung des basischen Salzes in allen Fällen nach dem beendigten

Hydroxydsprung ein mehr oder weniger deutlicher Aluminatsprung folgte (Versuche mit Herrn *J. W. Hoekstra-Klein*). Der Umstand, dass das Ion AlO^{\cdot} mit dem Perchloration als Partner viel weniger beständig ist, als das entsprechende Chlorid, muss durch die grössere Affinität des Perchlorations zum Wasser erklärt werden. Das Perchloration hat daher eine geringere Fähigkeit, koordinativ gebundenes Wasser aus dem Kation zu verdrängen. Eine Lösung von Aluminium in unzureichender Menge von Perchlorsäure enthält daher neben basischem Salz unter Umständen beträchtliche Mengen von neutralem Salz und kolloides Aluminiumhydroxyd, was in den Titrationskurven dann durch einen vorhandenen Aluminatsprung zu sehen ist. Ferner zeigt die Titration von Aluminiumsalzlösungen, die mit unzureichender Menge Perchlorsäure hergestellt wurden, häufig das Vorhandensein von freier Säure durch einen scharfen Säuresprung an.

Ähnlich wie das basische Perchlorat des Aluminiums verhält sich auch das entsprechende Nitrat, während das Sulfat eine Mittelstellung zwischen dem Chlorid und diesem ersteren annimmt.

Lösungen von Aluminium in unzureichender Menge von Essigsäure ergaben bei der Titration stets einen undeutlichen basischen Salzsprung, während der Aluminatsprung fehlte. Offenbar weisen diese Ergebnisse der Titration auf die komplexe Natur der Aluminiumacetate hin.

Bei der Ausführung unserer Versuche und zahlreicher Kontrollbestimmungen wurden wir von Herrn cand. rer. nat. *W. Weber* aufs eifrigste unterstützt.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Existenz des Kations AlO^{\cdot} in basischen Aluminiumsalzlösungen nachgewiesen durch elektrometrische Titration mit Lauge und durch Gefrierpunktsbestimmungen.

2. Es wird gezeigt, dass bei der Neutralisation von AlO^{\cdot} mit Lauge zunächst das dimere Kation $\text{OHAl}_2\text{O}_2^{\cdot}$ gebildet wird, das nun mit mehr Lauge ein Hydroxyd ergibt, welches ca. viermal schwerer in der Lauge löslich ist als gewöhnliches Aluminiumhydroxyd. Zum Unterschied von $\text{Al}^{\cdot\cdot}$ bildet $\text{OHAl}_2\text{O}_2^{\cdot}$ mit Alkalioxalat einen schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag, in welchem zwei der komplexen Kationen mit einem Oxalat verbunden sind.

3. Es werden die Methoden zur Analyse von basischen Aluminiumsalzlösungen behandelt.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg.
Technischen Hochschule Zürich.

Die Oxydation von Essigsäure und Acetat mit Persulfat

von Fr. Fichter und Leandro Panizzon¹⁾.

(24. IV. 32.)

1. Einleitung.

Den Ausgangspunkt zu der nachfolgenden Untersuchung bildete die Frage, welche Analogien zwischen der Oxydation der Fettsäuren mit Persulfat einerseits und ihrem Verhalten an der Anode andererseits bestehen. *M. A. Gordon*²⁾ oxydierte mit Essigsäure angesäuerte Acetatlösungen mit Persulfat und erhielt dabei Kohlendioxyd, Äthan, Äthylen und Methan; er hat seine Untersuchung auf die Gase beschränkt. Die Bildung von Äthan beweist, dass Persulfat imstande ist, die *Kolbe*'sche elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese auf rein chemischem Wege zu bewirken. *Fr. Fichter* und *Heinrich Lapin*³⁾ oxydierten Kaliumacetat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Kaliumpersulfat und wiesen als Oxydationsprodukt unter anderem Methylalkohol nach; sie haben damit die elektrochemische Alkoholbildung von *Hofer* und *Moest* nachgeahmt. Indes ist der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpersulfat recht verwickelt, auch bei Gegenwart von Kaliumcarbonat entsteht aus Acetat Methan, aus Propionat neben Äthylalkohol und Äthylen Äthan usw.

Methan bildet sich nun aber auch bei elektrochemischer Durchführung der *Kolbe*'schen Äthansynthese unter bestimmten Bedingungen; *E. Baur*⁴⁾ erhielt mit kommutiertem Gleichstrom etwa gleiche Raumteile Methan und Äthan nebeneinander, und *O. J. Walker* und *N. Shukla*⁵⁾ zeigten, dass mit ununterbrochenem Gleichstrom bei hoher Konzentration an Acetat und bei niedriger Stromdichte viel Methan auftritt, unter Umständen 2 und mehr Vol. Methan auf 1 Vol. Äthan.

Nach ganz anderen Gesichtspunkten und nach ganz anderen Methoden forschend fanden *E. Baur* und *A. Rebmann*⁶⁾ bei der Photolyse von angesäuertem Acetat in Gegenwart von Uranylsalzen Methan. Neuerdings ist die photochemische Zersetzung der Fettsäuren ausführlich untersucht worden von *L. Farkas* und *O. H. Wansbrough*⁷⁾. Die Bildung von Methan aus Essigsäure kann dabei formuliert werden als direkter Zerfall:



¹⁾ Auszug aus der Diss. *Leandro Panizzon*, Basel 1932.

²⁾ *J. Phys. Chem.* **18**, 56 (1914).

⁵⁾ *Faraday* **27**, 35 (1931).

³⁾ *Helv.* **12**, 993 (1929).

⁶⁾ *Helv.* **5**, 232 (1922).

⁴⁾ *Z. El. Ch.* **29**, 105 (1923).

⁷⁾ *Z. El. Ch.* **38**, 108 (1932).

doch ist eine derartige Auffassung¹⁾ kaum gerechtfertigt für die Bildung von Methan durch Elektrolyse oder durch die Einwirkung von Persulfat: denn dort handelt es sich um Oxydationen, und die Bildung von Methan aus Essigsäure durch einen Oxydationsvorgang setzt voraus, dass mit der Reduktion von Methyl zu Methan eine entsprechend weitgehende und leicht verlaufende Oxydation anderer Reaktionsteilnehmer gekoppelt ist.

Bei der Photolyse der Essigsäure verläuft bei Gegenwart von Uranylsalzen neben der Methanbildung die *Kolbe'sche Äthansynthese*, die *Baur* und *Rebmann* in voller Übereinstimmung mit unseren Anschauungen als Oxydation auffassen. Es wäre darum durchaus gerechtfertigt, auch die photochemische Methanbildung als Ergebnis einer Oxydation zu betrachten.

Um die Möglichkeit der Bildung von Methan durch Oxydation der Essigsäure nach allen Seiten zu beleuchten, haben wir schliesslich auch die Essigpersäure in den Kreis der Untersuchung einbezogen, weil nach der vielfach vorgetragenen Theorie die Peroxyde und Persäuren bei der Elektrolyse der Fettsäuren und ihrer Salze als Zwischenprodukte eine wichtige Rolle spielen.

2. Oxydation von Acetaten mit Persulfaten in alkalischer Lösung.

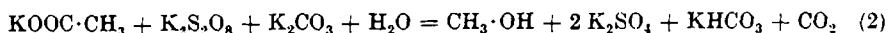
Wie eben erwähnt, ist die Oxydation von Essigsäure und von Acetat durch Persulfat schon mehrfach untersucht worden, aber nie wirklich erschöpfend, unter Bestimmung sämtlicher gasförmiger und gelöster Produkte. Um volle Klarheit über den Verlauf der Reaktion zu erlangen, haben wir eine Bilanz über sämtliche Ausgangsmaterialien und über sämtliche Endprodukte aufgestellt. Dabei war auch eine ältere Untersuchung von *C. Moritz* und *R. Wolfenstein*²⁾ zu berücksichtigen, wonach aus Essigsäure (50 g) mit Kaliumpersulfat (120 g) in wässriger Lösung (300 cm³) bei achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade Bernsteinsäure (0,8 g) entsteht. Wir haben uns zunächst überzeugt, dass in alkalischer Lösung alle von *Moritz* und *Wolfenstein*, von *M. A. Gordon* und von *Fichter* und *Lapin* beschriebenen Reaktionsprodukte stets gleichzeitig sich bilden; wir hatten somit zu bestimmen: Kohlendioxyd, Methan, Methylalkohol, Äthylen, Kohlenoxyd und Bernsteinsäure.

Als Alkali wählten wir Kaliumcarbonat; damit führt man freilich einen Bestandteil, Kohlendioxyd, in die Mischung ein, der selbst bestimmt werden soll, aber es geschieht in Form eines reinen Salzes in genau bekannter Menge; ausserdem begünstigt gerade Kaliumcarbonat erfahrungsmässig die Reaktion nach *Hofer* und *Moest*.

¹⁾ *E. Baur* und *A. Rebmann* bezeichnen die Methanbildung als eine Photokatalyse; auch *M. A. Gordon* betrachtet die Bildung von Methan durch Persulfat als eine Katalyse der Essigsäure.

²⁾ *B.* 32, 2534 (1899).

Wir legten unseren Versuchen die Gleichung der letztgenannten Reaktion



zu Grunde¹⁾ und verwendeten je $\frac{1}{40}$ Mol der 3 Salze, nämlich 2,455 (ber. 2,4532) g Kaliumacetat (geschmolzen, um es sicher wasserfrei zu haben), 6,76 (ber. 6,758 g) Kaliumpersulfat und 3,514 g (98,33-proz.) (ber. 3,4552) Kaliumcarbonat, die in 15 cm³ Wasser gelöst wurden.

Es ist nicht bequem, die 6 genannten Reaktionsprodukte in einer einzigen Portion zu bestimmen; darum wurden verschiedene Portionen immer mit denselben Mengen angesetzt, unter möglichst gleichartiger und gleichlang (4 Stunden) dauernder Erhitzung auf dem Wasserbad, wobei wir uns durch häufige Wiederholung von der Gleichmässigkeit der allerdings in gewissen Grenzen schwankenden Werte überzeugten.

a) Bestimmung des während der Reaktion entwickelten Kohlendioxyds.

Die Mischung der Salze befand sich in einem Rundkolben mit seitlichem Rohransatz am Halse; dieser trug einen Rückflusskühler, aus dem die Gase durch ein nach unten führendes, mehrfach gebogenes Glasrohr und durch ein Calciumchloridrohr in einen gewogenen Kaliapparat gelangten. Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde durch ein in den Hals des Kolbens eingeführtes Glasrohr kohlendioxydfreie Luft durchgesaugt, um die Reste von Kohlendioxyd herauszuholen.

Ergebnis von 7 Versuchen:

1,4113; 1,4631; 1,4215; 1,4120; 1,4814; 1,4334; 1,4577 g CO₂
im Mittel 1,4400 g CO₂

b) Bestimmung des als Carbonat vorhandenen Kohlendioxyds.

Bei der Reaktion zersetzt das Persulfat als Säure einen Teil des vorhandenen Carbonats; andererseits bildet sich aus dem Acetat Kohlendioxyd, so dass am Schluss eine Mischung von Carbonat und Bicarbonat neben Sulfat und nicht verbrauchtem Acetat vorliegt. Direkte Titrationen misslangen; das Methylorange wurde entfärbt. Eine Behandlung der Lösung in dem Sinne, dass durch Ansäuern und Luftdurchsaugen das Kohlendioxyd ausgetrieben wurde, während die Essigsäure zurückblieb, gab schwankende Werte. Darum wurde die Lösung (man kann die von a) stammende verwenden) mit Bariumchlorid heiss gefällt, der Niederschlag aus Bariumcarbonat und Bariumsulfat abgesaugt, ausgewaschen, in Wasser aufgeschlemmt, mit überschüssiger gemessener n. Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und endlich mit n. Natronlauge zurücktitriert.

Ergebnis von 3 Versuchen (jeweils mit der Hälfte der Gesamtlösung):

5,16; 5,19; 5,32 cm³ n. HCl (Titer 1,001)

entspricht 0,7138; 0,7180; 0,7360, im Mittel 0,7226 g Kaliumcarbonat.

Angewandt 3,4552 g K₂CO₃

noch vorhanden 0,7226

verschwunden 2,7326 g K₂CO₃, entsprechend 0,8700 g CO₂.

c) Bestimmung des unverbrauchten Acetats.

Die Reaktionsflüssigkeit wird in der Kälte mit sirupförmiger Phosphorsäure versetzt, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht, und, nach dem Vertreiben des gelösten Kohlendioxyds durch einen Luftstrom, nochmals mit Phosphorsäure versetzt; dann wurde destilliert, und die Essigsäure im Destillat titrimetrisch bestimmt.

¹⁾ In Wirklichkeit wird weniger als eine Molekel Acetat auf ein Atom Sauerstoff verbraucht.

Ergebnis von 4 Versuchen:

11,00 cm³; 11,10 cm³ n. NaOH (Titer 1,009); 10,90; 10,60 cm³ n. NaOH (Titer 1,001)
 entspricht 11,103; 11,204; 10,911; 10,611
 im Mittel 10,956 cm³ n. NaOH oder 1,0751 g Kaliumacetat.

Angewandt 2,455 g KOOC·CH₃

unverbraucht 1,0751

verbraucht also . . . 1,3799 g KOOC·CH₃ oder 56,2% der vorhandenen Menge.

Dieses Ergebnis beweist, dass bei der Oxydation mehr als 1 Sauerstoffatom auf eine Molekel Acetat verbraucht wird; ausserdem entweicht freilich auch etwas Sauerstoff unverbunden, so dass wir das Verhältnis Sauerstoff : Acetat nicht direkt bestimmen konnten.

d) Die Bestimmung des nach dem Versuch noch vorhandenen Persulfats

mit Hilfe einer titrierten Eisen(II)sulfatlösung in Kohlendioxydatmosphäre ergab, dass kein Persulfat mehr nachzuweisen ist¹⁾.

e) Bestimmung der Gase ausser Kohlendioxyd.

Unter Benützung der zweckentsprechend abgeänderten Apparatur von a) wurden die entwickelten Gase in einem kleinen, mit Kalilauge beschickten Gasometer aufgefangen und am Schluss mit Hilfe von Kohlendioxyd der Rest der Gase übergetrieben. Es wurden nun bestimmt:

Äthylen durch Absorption in der Brompipette;
 Sauerstoff durch Absorption mit alkalischem Natriumhyposulfit;
 Kohlenoxyd durch Absorption in ammoniakalischer Kupfer(I)chloridlösung;
 Methan durch Explosionsanalyse.

Äthan wurde nicht gefunden; bei der Explosion erwies sich das Volumen des entstehenden Kohlendioxyds (11,2 cm³) als gleich gross wie das des angewandten Gases (11,0 cm³), und die Kontraktion als das Doppelte (21,8 cm³) des angewandten Gases.

C ₂ H ₄	1,0	O ₂	2,0	CO	6,0	CH ₄	75,2	Gesamtvol.	84,2 cm ³
„	1,4	„	2,0	„	5,8	„	81,2	„	90,4 cm ³
Mittel (22°, 735 mm)	1,2	2,0	5,9	78,2					
umger. (0°, 760 mm)	1,09	—	5,39	71,43 cm ³					
umger. in g	0,0014	—	0,0067	0,0512 g					

f) Bestimmung von Methylalkohol.

Um den mit den Gasen während der Reaktion entweichenden Methylalkohol aufzuhalten, wurde ein mit Glasperlen gefülltes und mit etwas Wasser beschicktes Reagenzglas vorgelegt. Nach dem Schluss des Versuchs wird die Lösung im Kolben nach Zugabe des Reagenzglasinhaltes angesäuert und Portionen von 10 cm³ abdestilliert. Der Methylalkohol steckt in der ersten und zweiten Portion. Er wird kolorimetrisch nach *Denigès* und *Fellenberg*²⁾ durch Oxydation mit Permanganat und Färbung des erhaltenen Formaldehyds mit fuchsinchwefliger Säure bestimmt.

0,0340 0,0344 g CH₃·OH
 im Mittel 0,0342 g CH₃·OH

g) Bestimmung der Bernsteinsäure.

Die Reaktionsflüssigkeit wird mit Salzsäure kräftig angesäuert, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und dann im *Soxhlet*-Apparat 15 Stunden lang mit Äther extrahiert.

0,20 0,18 g C₄H₆O₄
 im Mittel 0,19 g C₄H₆O₄

¹⁾ Die Zerstörung des Methylorange (s. o.) deutet darauf, dass vielleicht doch noch ein Restchen vorhanden war. ²⁾ Mitt. 20, 42 (1929).

Auf Grund dieser Bestimmungen ergibt sich nun folgende Bilanz der Oxydationsversuche:

Verbraucht sind 1,3799 g $\text{KOO}\cdot\text{OH}_3$ (statt 2,4532 g, oder also 56,2% der ber. Menge)
 Gefunden wurden 1,4400 g CO_2
 davon stammen 0,8700 g aus den verbrauchten 2,7326 g K_2CO_3 ,
 somit 0,5700 g aus 1,3799 g $\text{KOO}\cdot\text{CH}_3$.

Diese könnten bei Abspaltung von 1 Kohlendioxyd 0,6187 g CO_2 liefern; Ausbeute 92,13%. Zählt man zu dem frei entweichenden Kohlendioxyd noch dazu die in 0,19 g Bernsteinsäure als Carboxylgruppen steckenden 0,1418 g, so erhalten wir im ganzen 0,7118 g, die Ausbeute beträgt somit 115%.

Um die Ausbeute der übrigen Produkte auszuwerten, rechnen wir sämtliche Verbindungen auf Kohlenstoff um; dann entspricht die Methylgruppe der 1,3799 g Kaliumacetat 0,1686 g C. Gefunden wurden

als C_2H_4	0,0014 g	0,0013 g C
als CO	0,0067 g	0,0028 g C
als CH_4	0,0512 g	0,0384 g C
als $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$	0,0342 g	0,0128 g C
als $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	0,19 g, aber nur 2 C-Atome gerechnet.		0,0387 g C
			<u>0,0940 g C</u>

so dass bloss 55,75% der Methylgruppen des verbrauchten Acetats nachgewiesen wären. Bezieht man indes die Ausbeute auf den Gesamtkohlenstoffgehalt des Acetats, 0,3372 g C, so beträgt sie mit 0,0940 g in Form von sauerstoffärmeren Kohlenstoffverbindungen zuzüglich 0,1941 g aus den 0,7118 g Kohlendioxyd zusammen 0,2381 g, oder 85,44% des Eingebrauchten; wenn man in die Bilanz den Höchstwert der Bestimmungen a) einsetzt, so gestaltet sich die Rechnung noch etwas günstiger, 88,8%. Angesichts des Fehlens zuverlässiger gravimetrischer Bestimmungsmethoden für die meisten Produkte ist das Ergebnis annehmbar, immerhin könnten uns noch einzelne Oxydationsprodukte¹⁾ entgangen sein. Der Überschuss der Ausbeute an Kohlendioxyd und der Minderbetrag der Ausbeute an Abkömmlingen der Methylgruppe beweist, dass ein Teil des Methyls der Essigsäure bis zu Kohlendioxyd oxydiert worden ist; man kann ihn auf ein Drittel schätzen.

Sucht man an Hand obiger Zahlen ein Bild über den Verlauf der Oxydation zu gewinnen, unter Berücksichtigung der Annahme, dass dem Methan als Reduktionsprodukt ein Oxydationsprodukt entsprechen müsse, so wären zunächst Methylalkohol und Äthylen auszuschalten; sie sind normale Produkte der Zersetzung von Essigsäure²⁾. Diese entsteht bei der Oxydation des Acetats, indem

¹⁾ *Rud. Schreiner*, Z. El. Ch. **36**, 953 (1930), bekam aus Essigsäure bei elektrolytischer Oxydation Glykolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure, Formaldehyd und Ameisensäure; *E. Baur*, Z. El. Ch. **37**, 254 (1931), wies ausserdem noch Spuren von Weinsäure (neben Bernsteinsäure) nach. Wir haben nach diesen Stoffen gefahndet, konnten sie aber nicht nachweisen.

²⁾ *Fr. Fichter* und *Werner Lindenmaier*, *Helv.* **12**, 567 (1929).

das zunächst gebildete Di-acetyl-peroxyd in alkalischer Lösung rasch verseift wird. Der wirklich gefundene Methylalkohol gibt aber nur das Minimum der auf diesem Reaktionsweg verschwundenen Essigsäure an, denn der Methylalkohol wird wohl teilweise weiterer Oxydation anheim gefallen sein. Dann fällt als möglicher Anhaltspunkt die Übereinstimmung des Kohlenstoffgehaltes des Methans mit dem des Kohlenwasserstoffes der Bernsteinsäure auf; man könnte einen Zusammenhang zwischen den beiden vermuten und eine Gleichung auf Grund der Beziehung $2 \text{CH}_4 : \text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ableiten:



Durch eine derartige Annahme würde Bernsteinsäure als Oxydationsprodukt der Essigsäure die Reduktion des Methyls zu Methan ermöglichen. Indes kommen in dieser Gleichung 4 Essigsäuremolekel auf 1 Sauerstoffatom, während in Wirklichkeit ca. 1,7 Sauerstoffatome von 1 Molekel Essigsäure verbraucht wurden. Wir werden in den nächsten Abschnitten sehen, dass sich Gleichung (3) nicht bewährt hat.

3. Oxydation von Acetaten mit Persulfat in saurer Lösung.

Die Reaktion von *C. Moritz* und *R. Wolfenstein*¹⁾ wurde für die Bestimmung der verschiedenen Produkte angesetzt mit je 3 g Essig (2 Mol), 6,76 g Kaliumpersulfat (1 Mol) und 7,5 cm³ Wasser; hiebei ist die Menge des Persulfats für die gegebene Menge von Essigsäure nur halb so gross als beim Versuch in alkalischer Lösung. Demgemäss wird von der angewandten Essigsäure ein geringerer Teil angegriffen.

Die einzelnen Bestimmungen wurden wie im Abschnitt 2 ausgeführt und ergaben für freies Kohlendioxyd 0,5066 g; bei der Essigsäurebestimmung verbrauchte die nach der Reaktion noch vorhandene, bei der Destillation mit Phosphorsäure übergehende Essigsäure 39,40 cm³ n. Natronlauge (Titer 1,001), entsprechend 2,3675 g C₂H₄O₂, wozu von den angewandten 3,0030 g 0,6355 verbraucht sind (statt 1,5011, wenn auf 1 CH₃·COOH 1 K₂S₂O₈ käme; es treffen also 2,3 Sauerstoffatome auf 1 Essigsäuremolekel unter der allerdings unzutreffenden Voraussetzung, dass kein Sauerstoff als Gas entwickelt wurde und so der Oxydation verloren ging.)

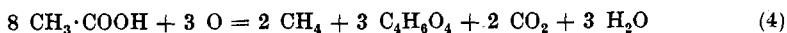
An Gasen (ohne Kohlendioxyd) wurden 52,0 cm³ entwickelt, worin 0,4 cm³ Sauerstoff und 9,4 cm³ Kohlenoxyd enthalten waren; der Rest, 42,0 cm³, war sozusagen reines Methan, dessen Bildung *C. Moritz* und *R. Wolfenstein* nicht beachtet haben. 11,4 cm³ Kohlenwasserstoff ergaben, mit Sauerstoffüberschuss explodiert, 21,8 (statt 22,8) cm³ Kontraktion und 9 (statt 11,4) cm³ Kohlendioxyd. Äthan konnten wir nicht nachweisen; *M. A. Gordon's* Versuchsansatz ist etwas verschieden von dem hier angewandten.

Bilanz:

Verbrauchte Essigsäure 0,6355 g, entsprechend . . .	0,2541 g C
Gefunden 0,5066 g CO ₂ , entsprechend	0,1382 g C
„ 42 cm ³ CH ₄ (19°, 741 mm)	0,020 g C
„ 9,4 cm ³ CO (19°, 741 mm)	0,0045 g C
„ 0,2301 g C ₄ H ₆ O ₄	0,0935 g C
	<u>0,2562 g C</u>

¹⁾ B. 32, 2534 (1899).

Die Bestimmungen ergaben demnach ganz wenig zu viel (100,8%) Produkte. Zum direkt gefundenen Kohlendioxyd kommt noch das der Bernsteinsäure entsprechende, 0,194 g, so dass sich als Gesamtmenge 0,7006 g CO₂ ergeben. Die Ausbeute an Kohlendioxyd erreicht somit 150,5% der aus der Carboxylgruppe der Essigsäure berechneten, also ist hier die Methylgruppe der Essigsäure etwa zur Hälfte in Kohlendioxyd verwandelt worden. Andererseits entspricht die Zahlenbeziehung zwischen Methan und Bernsteinsäure dem Verhältnis von 1 Methan-Kohlenstoff auf 3 Äthylenkohlenstoffatome (dabei wird nur die Hälfte von 0,1058 = 0,0529 g C gerechnet) oder 2 Methanmolekel auf 3 Bernsteinsäuremolekel, und die Gleichung (3) müsste umgeformt werden zu



Die Nichtübereinstimmung der Gleichungen (3) und (4) spricht nicht zu Gunsten der Auffassung, dass Methanbildung und Bernsteinsäurebildung miteinander verknüpft sind. Auch ist in Gleichung (4) dem wirklichen Sauerstoffverbrauch noch immer nicht genügend Rechnung getragen.

4. Oxydation von Acetaten mit Persulfaten in alkalischer Lösung mit Überschuss von Persulfat.

Wir haben durch die bisherigen Versuche festgestellt, dass sowohl in saurer als in alkalischer Lösung bei der Einwirkung von Persulfat auf Essigsäure bzw. Acetat neben anderen Produkten gleichzeitig Methan und Bernsteinsäure entstehen, und haben einen Zusammenhang in der Bildung dieser beiden Stoffe gesucht. Dabei ergaben sich allerdings für die beiden Oxydationsmethoden verschiedene Mengenverhältnisse von Methan und Bernsteinsäure.

Bei der bisherigen Versuchsanordnung fand sich am Ende der Oxydation stets noch unverbrauchte Essigsäure bzw. unverbrauchtes Acetat vor, während das Persulfat verschwunden war; es war also ein Überschuss an Essigsäure vorhanden. Wir wählten nun eine Anordnung, bei der gerade umgekehrt das Persulfat im Überschuss ist und bleibt, und bestimmten dabei das Verhältnis von Methan zu Bernsteinsäure.

Der vierfach durchbohrte Stopfen des Reaktionskolbens trug ein Gaseinleitungsrohr zum Durchleiten von Kohlendioxyd während des ganzen Versuchs, ferner zwei Tropftrichter, und ein durch einen Rückflusskühler geführtes Gasableitungsrohr, das in ein mit Kalilauge beschicktes Gasometer mündete. Nachdem die Luft völlig verdrängt war, liess man aus dem ersten Tropftrichter eine Mischung von Kaliumpersulfat- und Kaliumcarbonatlösung in den auf dem Wasserbad erhitzten Kolben fließen, während aus dem zweiten Tropftrichter eine mit Erioglaucin A gefärbte Kaliumacetatlösung hinzutrat. Das blaue Erioglaucin A wird durch Oxydationsmittel rot bzw. in verdünnter Lösung gelb gefärbt¹⁾; wenn man jede vorübergehend auftretende Blaufärbung sofort durch Zusatz von mehr Persulfatmischung entfärbt, so ist stets Persulfat im Über-

¹⁾ J. Knop, Z. analyt. Ch. 77, 111 (1929).

schluss. Man hätte sich z. B. vorstellen können, dass Acetat zu Di-acetyl-peroxyd oxydiert wird, das seinerseits in Kohlendioxyd und Methylradikale zerfiel, die nun, auf überschüssige Essigsäure einwirkend, Bernsteinsäure und Methan ergeben würden.



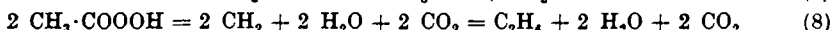
Damit wären die durch Gleichung (3) postulierten Mengenverhältnisse von Methan und Bernsteinsäure erfüllt. Bei der eben beschriebenen Versuchsanordnung trifft aber ein allfälliges aus Essigsäure entstehendes, intermediäres Oxydationsprodukt nicht mit überschüssiger unveränderter Essigsäure zusammen; so lässt sich also die der Gleichung (5) zugrunde liegende Hypothese auf ihre Brauchbarkeit prüfen.

Unter Verwendung von 2,5 g Kaliumacetat, 13,2 g Kaliumpersulfat und 7 g Kaliumcarbonat entstanden¹⁾ 112,4 cm³ Methan (20°, 750 mm) entsprechend 0,072 g Methan, und 0,055 g Bernsteinsäure; das Mengenverhältnis ist somit 9,67 Mol Methan auf 1 Mol Bernsteinsäure oder also es entstand nur $\frac{1}{5}$ der Bernsteinsäure, die bei den früheren Versuchen (Abschnitt 2) auf dieselbe Methanmenge entfiel.

Da somit je nach der Versuchsanordnung das Mengenverhältnis zwischen Methan und Bernsteinsäure innerhalb weiter Grenzen schwankt, glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Bildung des Methans und die Bildung der Bernsteinsäure voneinander unabhängig sind. Wir fühlen uns dazu umso mehr berechtigt, als *H. Wieland* kürzlich²⁾ dargetan hat, dass Hefe unter bestimmten Bedingungen befähigt werden kann, Essigsäure zu Bernsteinsäure zu dehydrieren, ohne dass dabei Methan auftritt; die Gleichung dafür lautet also auch in unserem Fall einfach



Neben dieser Oxydation verläuft eine Reaktion, die zu Äthylen und zu Methylalkohol führt; sie beruht wie oben bemerkt, auf der intermediären Bildung von Essigpersäure und deren Zersetzung nach (7) und (8):



Dazu gesellt sich nun die dritte, erst aufzuklärende Reaktion, die Bildung von Methan.

5. Versuche mit Essigpersäure.

Um die Bildung von Methan durch Oxydation der Essigsäure dem Verständnis näher zu bringen, sind wir schliesslich von einem neuen Gesichtspunkt ausgegangen, indem wir als Quelle des Methans die Essigpersäure ins Auge fassten. Bei der Oxydation von Acetat mit Persulfat in saurer Lösung ist die Bildung des Di-acetyl-peroxyds

¹⁾ Neben ca. 4 cm³ Kohlenoxyd und etwas grösseren Volumina von freiem Sauerstoff.

²⁾ *Helv.* **15**, 521 (1932). Auch andere niedere Organismen vermögen Essigsäure bzw. Acetate zu Bernsteinsäure zu oxydieren, z. B. *Rhizopus nigricans*, *Butkewitsch* und *Fedoroff*, *Bioch. Z.* **207**, 302 (1929).

wahrscheinlich gemacht durch *Gordon's* Äthansynthese; in carbonat-alkalischer Lösung wird aber das Peroxyd sofort zur Persäure verseift und liefert dann nach *Fichter* und *Lindenmaier*¹⁾ Methylalkohol und Äthylen. Die Bildung der Persäure ist übrigens auch bei der Photolyse plausibel, denn *E. Baur* und *A. Rebmann*²⁾ nehmen dort das Di-acetyl-peroxyd als Zwischenprodukt der photochemischen Äthansynthese an, und wo dieses vorkommt, ist die Bildung der Persäure durch Hydrolyse selbstverständlich möglich. Die Elektrolyse nach *S. N. Shukla* und *O. J. Walker*³⁾ mit geringer anodischer Stromdichte verläuft vermutlich so, dass das Di-acetyl-peroxyd in niedriger Konzentration auftritt und infolgedessen, ausser dem direkten Zerfall in Äthan und Kohlendioxyd, auch der Hydrolyse anheimfällt. Kurz, alle Versuchsbedingungen, unter denen Methan auftritt, lassen die Bildung von Essigpersäure als möglich erscheinen.

Es muss dabei betont werden, dass die Bildung von Methan aus Di-acetyl-peroxyd bei der Explosion und bei Belichtung⁴⁾, oder durch Elektrolyse von Acetaten bei höherer Temperatur⁵⁾ ihre Erklärung unabhängig davon in einer Zersplitterung der Äthanmolekel finden kann; andererseits wäre auch dort eine z. B. durch die hohe Temperatur wesentlich beschleunigte Hydrolyse des Di-acetyl-peroxyds denkbar, wodurch Essigpersäure und daraus Methan entstünden⁶⁾.

a) Die Darstellung von Essigpersäure erfolgte nach *d'Ans* und *Frey*⁷⁾ und nach *H. Erlenmeyer*⁸⁾. Sdp. 15 mm 22°. Zur Gehaltsbestimmung wurde sie mit 5-proz. Kaliumjodidlösung, die mit Essigsäure versetzt war, zusammengebracht.

0,0982 g Subst. verbrauchten 23,53 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titer 0,9827)

C₂H₄O₃ Ber. O 21,04 Gef. O 18,03%

Gehalt an Persäure 85,69%.

b) Thermische Zerlegung der Essigpersäure. Die thermische Zerlegung der Essigpersäure ist schon wiederholt untersucht worden, aber mit verschiedener Fagestellung. *Fr. Fichter* und *W. Lindenmaier*⁹⁾ haben dabei neben Methylalkohol und Äthylen (Reaktion von *Hofer* und *Moest*) gesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten, aber nicht näher untersucht.

¹⁾ Helv. 12, 993 (1929).

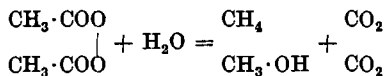
³⁾ Faraday 27, 35 (1931).

²⁾ Helv. 5, 238 (1922).

⁴⁾ O. J. Walker, Soc. 1928, 2040.

⁵⁾ Fr. Fichter, Helv. 13, 89 (1930).

⁶⁾ Es müsste noch untersucht werden, ob Di-acetyl-peroxyd vielleicht in anderer Art zerfallen kann, z. B. nach



was in Analogie stände zum Verhalten des Di-jodacetyl-peroxyds; siehe später zu veröffentlichte Abhandlung.

⁷⁾ B 45, 1848 (1912).

⁸⁾ Helv. 8, 795 (1925).

⁹⁾ loc. cit.

Wir haben in ganz ähnlicher Weise mit der kleinen Bronzebombe und mit Portionen von 0,5—0,8 g Essigpersäure gearbeitet, die Bombe vor der Explosion (im Ölbad bei 200—250°) mit Kohlendioxyd gefüllt und die Gase nach dem Abkühlen durch Kohlendioxyd vollständig in das mit Kalilauge beschickte Gasometer getrieben. Die Gasanalyse ergab die Gegenwart von Äthylen, Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff (verunreinigt mit einem Rest von Luft).

Beispielsweise enthielten 47 cm³ einer Probe 10,4 cm³ C₂H₄, 1,4 cm³ O₂ (aus Luft), 12,8 cm³ CO und 6 cm³ H₂ (in der Palladiumsolpipette absorbiert); der Rest (16,0 cm³) gab, mit überschüssigem Sauerstoff explodiert, 29 cm³ Kontraktion und 12,6 cm³ CO₂; er enthielt also 12,6 cm³ CH₄ (und 3,4 cm³ Luftstickstoff).

Ist somit Methan als Produkt der thermischen Zersetzung von Essigpersäure nunmehr sicher nachgewiesen, so deutet doch die Gegenwart von Wasserstoff auf eine starke Zersplitterung der Molekel. Zu demselben Schluss führt der verkohlte Rückstand, aus dem ausser Formaldehyd (und Methylalkohol, *Lindenmaier*) kein definierter Stoff zu isolieren war. Bernsteinsäure, auf die besonders geachtet wurde, ist nicht vorhanden.

c) Zersetzung von Essigpersäure durch ultraviolettes Licht.

Die Essigpersäure wurde in Portionen von 1 cm³ im inneren verbreiteten Rohr eines Quarzglaskühlers¹⁾ den Strahlen der Quarzglas-Quecksilberdampf-Lampe ausgesetzt. Während der fünfständigen Belichtung wurde ein Luftstrom oder ein Kohlendioxydstrom durchgesandt. Beim Arbeiten im Luftstrom lässt sich Kohlendioxyd reichlich nachweisen.

Nachweis von Methan: 1 cm³ CH₃·COOOH, 5-stündige Belichtung, CO₂-Strom.

I. Gesamtgasmenge	30 cm ³ ;	darin 1,2 cm ³ C ₂ H ₄	3,2 cm ³ O ₂	2,2 cm ³ CO	
II. „	26 cm ³ ;	„ 2,4 cm ³ „	2,2 cm ³ „	1,8 cm ³ „	
Zur Explosion	10,2	11,2	8,6	10,4 cm ³	
Kontraktion (K)	11,4	13,0	15,6	19,6	
CO ₂ (A)	5,8	6,2	6,4	9,0	
$\frac{K}{A}$	1,96	2,09	2,4	2,1	Ber. f. CH ₄ 2,0

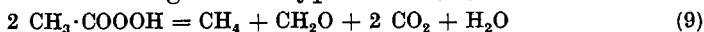
Diese Analysen beweisen, dass Methan als Produkt der Belichtung von Essigpersäure entstand, und die oben ausgesprochene Vermutung, dass bei der Photolyse von Uranylacetat Essigpersäure als Zwischenprodukt auftritt, erfährt damit eine wesentliche Stütze.

Hier zeigt sich nun mit aller Schärfe die Schwierigkeit des Verständnisses dieser Reaktion; Methan kann aus Essigpersäure nur entstehen, wenn ein gleichzeitig an anderen Reaktionsteilnehmern leicht verlaufender Oxydationsvorgang Sauerstoff bindet. Darum durchforschten wir den Rückstand der Photolyse von 52 Portionen à 1 cm³ Essigpersäure und fanden darin Methylalkohol, Essigsäure-methylester und Formaldehyd, aber weder Glykolsäure noch Glyoxylsäure. Beim Erhitzen eines beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterbleibenden Sirups (0,57 g; darin steckten aber auch Antimonverbindungen aus den vom ultravioletten Licht stark angegriffenen Gummischläuchen) mit konz. Schwefelsäure und Resorcin auf 195°

¹⁾ Apparat siehe *Fr. Fichter und Albert Schmider, Helv. 13, 1430 (1930).*

bekommt man die Succineinreaktion, doch möchten wir gar nicht darauf pochen. Auf jeden Fall war Bernsteinsäure in kristallisierter Form nicht isolierbar.

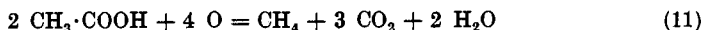
Es sind viele Stoffe als Oxydationsprodukte der Essigsäure denkbar, ausser Glykolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure auch noch Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Weinsäure. Die drei letztgenannten werden aber ihrerseits durch ultraviolettes Licht zersetzt¹⁾; wir haben uns durch eigene Versuche davon überzeugt, dass sie namentlich bei Gegenwart von Essigpersäure im Licht der Quecksilberdampflampe rasch verschwinden; ebenso verhält sich Oxalsäure. Diese Stoffe wären demnach als Oxydationsprodukte, die dem Reduktionsprodukt Methan entsprechen würden, bei Belichtungsversuchen nicht nachweisbar. Gefunden haben wir neben Methan immer nur Formaldehyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; man kommt so zu der Gleichung (9) als einer möglichen Hypothese



doch entspricht die nachgewiesene Menge Formaldehyd bei weitem nicht der geforderten. Bei der Oxydation mit Persulfat ist selbstverständlich Formaldehyd im Endprodukt nicht mehr aufzufinden. Will man die Gleichung von der Essigsäure her entwickeln, so wäre zu schreiben



wobei unter Annahme der Weiteroxydation des Formaldehyds eine Gleichung (11) herauskommt



die dem wahren Sauerstoffverbrauch²⁾ entspricht.

6. Elektrolyse von Kaliumacetat mit niedriger Stromdichte.

(nach Shukla und Walker).

Wir überzeugten uns, dass eine Lösung, die in Bezug auf Kaliumacetat und in Bezug auf freie Essigsäure je 3,5-n. ist, an einer 50 cm² grossen Platinanode mit 0,075—0,10 Amp. (Stromdichte 0,0015 bis 0,002 Amp./cm²) ein Gasgemisch liefert, das reich ist an Methan.

Das Verhältnis von Kontraktion zu CO₂ war in 6 Analysen (aus drei verschiedenen Perioden der Elektrolyse stammend) 1,7, entsprechend einem Gemenge von 3 Vol. Methan auf 1 Vol. Äthan (Verhältnis Kontraktion : CO₂ für CH₄, Ber. 2; für C₂H₆, Ber. 1,25); Shukla und Walker fanden bei einer vor kurzem publizierten Untersuchung³⁾ im günstigsten Fall 5 Vol. Methan auf 1 Vol. Äthan.

Die Durchforschung des Elektrolyten nach Bernsteinsäure oder anderen Oxydationsprodukten der Essigsäure, die dem Reduktionsprodukt Methan entsprechen würden, ergab indes nur eine minimale

¹⁾ Vgl. Berthelot und Gaudechon, C. r. 152, 262 (1911), Photolyse der Bernsteinsäure; Spoehr, Bioch. Z. 57, 104 (1914), Photolyse der Äpfelsäure; Ciamician, Silber, B. 46, 1560 (1913) u. A., Verhalten der Weinsäure am Sonnenlicht.

²⁾ Bei der Oxydation von Essigsäure mit Kalumpersulfat, vgl. S. 1001.

³⁾ Faraday 27, 722 (1931).

Menge einer gelblich-weissen, platinhaltigen Substanz, die sich während der Elektrolyse an der Anode als hauchfeiner Überzug gezeigt hatte.

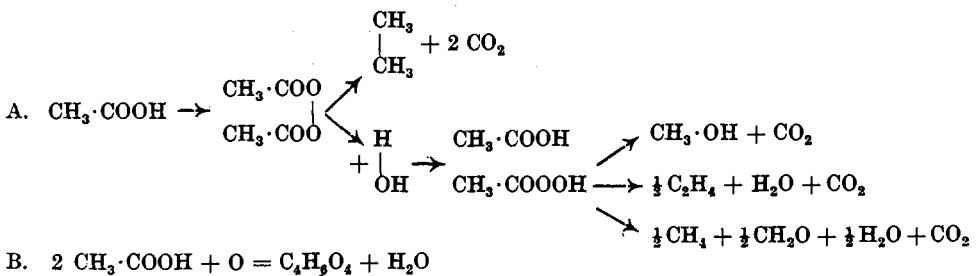
Aber auch hier muss derselbe Einwand erhoben werden wie bei den Belichtungsversuchen: wenn sich Bernsteinsäure (oder Äpfelsäure, oder Weinsäure) intermediär bilden, so könnten wir sie am Schluss des Versuches nur nachweisen, wenn sie ihrerseits gegen die Oxydationswirkung der Anode beständig wären.

Das trifft aber z. B. für Bernsteinsäure (die beständigste der genannten Säuren) nicht zu. Von 1,0 g Bernsteinsäure, die in einer Lösung von 51 g Kaliumacetat, 31 g Eisessig und 150 cm³ Wasser 62 Stunden lang mit der oben genannten Stromdichte elektrolysiert wurden, fanden sich am Schluss des Versuchs nur noch 0,12 g, die Bernsteinsäure wurde trotz des grossen Überschusses von Essigsäure stark angegriffen. *E. Baur*¹⁾ hat durch Farb- und Fluoreszenz-Reaktionen die Bildung von Weinsäure und Bernsteinsäure aus Essigsäure durch Elektrolyse nachgewiesen; aber es kann sich nach unserer Überzeugung immer nur um Spuren handeln, weil diese Säuren, sobald sie in höherer Konzentration vorliegen, vom Anodensauerstoff zerstört werden.

So empfiehlt es sich offenbar, einstweilen auch für die elektrolytische Methanbildung die durch Gleichung (9) ausgedrückte Arbeitshypothese anzunehmen; den darin postulierten Formaldehyd hat z. B. *Schreiner*²⁾ als Oxydationsprodukt der Essigsäure nachgewiesen. Dass man ihn nicht in richtiger Ausbeute erhält, ist bei seiner Oxydierbarkeit an der Anode begreiflich.

7. Zusammenfassung.

Um das Verhalten der Acetate bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat zu erklären, nehmen wir an, dass in erster Linie Di-acetylperoxyd entsteht, das teilweise (in saurer Lösung) unter Bildung von Äthan zerfällt, das aber zum grössten Teil hydrolysiert wird zu Essigpersäure. Diese ihrerseits kann nach 3 verschiedenen Richtungen reagieren, unter Bildung von Methylalkohol, unter Bildung von Äthylen, und unter Bildung von Methan (neben Formaldehyd) (A). Unabhängig von den genannten Reaktionen findet die oxydative Verknüpfung bzw. Dehydrierung zweier Essigsäuremolekeln zu Bernsteinsäure statt (B). Das Reaktionsschema lautet demnach



¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

und zwar gilt die obere Hälfte A für die Oxydation von Essigsäure und Acetaten mit Persulfat, für ihr Verhalten an der Anode, und für die Photolyse von Uranylacetat. Die untere Hälfte B ist bisher in erheblichem Betrag nur durch die Oxydation mit Persulfat verwirklicht worden¹).

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

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).

Die Konstitution der Kohlenhydrate, von *W. N. Haworth*, Professor der Chemie und Direktor des chemischen Instituts der Universität Birmingham, autorisierte Übersetzung von Dr. phil. *W. E. Hagenbuch*. VIII und 104 SS. Dresden und Leipzig, Verlag Theodor Steinkopff 1932. Geh. RM. 8.—, geb. RM. 9.—.

Errata.

Helv. 15, 517, au no. 275 de la liste bibliographique, lire „Furoylierung“ au lieu de „Formylierung“.

Helv. 15, 614, paper by *W. N. Haworth* and *H. R. L. Streight*, line 15 from above, for 7 c. c. read 700 c. c.

Helv. 15, 615, line 28 and 33 from above, for chloroform read *acetic acid*.

¹) Wir haben auch geprüft, ob Di-acetyl-peroxyd sich in die isomere Bernsteinsäure umlagern lässt, was Hr. Prof. Dr. *J. v. Braun* gelegentlich einer Diskussion als Möglichkeit erörterte; bisher ist uns die Umlagerung z. B. mit Schwefelsäure nicht geglückt.

und zwar gilt die obere Hälfte A für die Oxydation von Essigsäure und Acetaten mit Persulfat, für ihr Verhalten an der Anode, und für die Photolyse von Uranylacetat. Die untere Hälfte B ist bisher in erheblichem Betrag nur durch die Oxydation mit Persulfat verwirklicht worden¹).

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

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).

Die Konstitution der Kohlenhydrate, von *W. N. Haworth*, Professor der Chemie und Direktor des chemischen Instituts der Universität Birmingham, autorisierte Übersetzung von Dr. phil. *W. E. Hagenbuch*. VIII und 104 SS. Dresden und Leipzig, Verlag Theodor Steinkopff 1932. Geh. RM. 8.—, geb. RM. 9.—.

Errata.

Helv. 15, 517, au no. 275 de la liste bibliographique, lire „Furoylierung“ au lieu de „Formylierung“.

Helv. 15, 614, paper by *W. N. Haworth* and *H. R. L. Streight*, line 15 from above, for 7 c. c. read 700 c. c.

Helv. 15, 615, line 28 and 33 from above, for chloroform read *acetic acid*.

¹) Wir haben auch geprüft, ob Di-acetyl-peroxyd sich in die isomere Bernsteinsäure umlagern lässt, was Hr. Prof. Dr. *J. v. Braun* gelegentlich einer Diskussion als Möglichkeit erörterte; bisher ist uns die Umlagerung z. B. mit Schwefelsäure nicht geglückt.

Recherches sur les cyanamides métalliques

par A. Perret et A. M. Krawczynski.

(16. VI. 32.)

La grande importance industrielle acquise par la cyanamide de calcium a suscité de nombreuses recherches occasionnant depuis quelques années des demandes de brevets protégeant des principes nouveaux permettant l'obtention de ces composés. Les réactions proposées n'ont pas encore fait l'objet de descriptions détaillées. Nous avons repris leur étude afin d'apporter une contribution à la connaissance des différents facteurs conduisant à la configuration atomique =N—CN.

En 1901 la *Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt*¹⁾ signale déjà l'obtention de la cyanamide de baryum par action de l'ammoniac sur le carbonate à température élevée. Cependant pendant longtemps cette réaction n'eut aucun intérêt et c'est sans doute le prodigieux développement de la fabrication de l'ammoniac de synthèse qui lui rendit de l'importance. En effet elle fait prévoir une solution simple du problème de la fixation de l'ammoniac par sa réaction avec les carbonates alcalino-terreux en donnant un produit pouvant servir d'engrais azoté.

La formation de cyanamide de calcium est également possible à partir de l'ammoniac par son action sur le carbure au-dessus de 650° comme l'a montré *Salvadori*²⁾. Cette réaction n'a du reste qu'un intérêt purement théorique par suite de son bilan énergétique très défavorable. Elle semble du reste ne constituer qu'un cas particulier de l'absorption de l'azote de dissociation thermique de l'ammoniac par le carbure. Il est peu vraisemblable qu'elle soit précédée par la formation d'amidure à cause de sa faible stabilité et il est en outre également peu probable que le nitrure apparaisse comme terme intermédiaire. *Franck et Bodea*³⁾ ont montré en effet que ce dernier par chauffage en présence de carbone subit d'abord une transformation en carbure accompagnée d'un dégagement d'azote absorbé ensuite graduellement par formation de cyanamide.

I. ACTION DE L'AMMONIAC SUR LE CARBURE DE SODIUM.

Nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur l'acétylure de sodium ou carbure de sodium préparé d'après *Matignon*⁴⁾. On peut

¹⁾ D. R. P. 139 456. ²⁾ *Salvadori*, G. 35, I, 236 (1905).

³⁾ *Franck et Bodea*, Z. angew. Ch. 44, 379 (1931).

⁴⁾ *Matignon*, C. r. 124, 775 (1897).

attendre ici une réaction plus favorable que dans le cas du calcium, comme le fait prévoir la facilité avec laquelle les transformations intermédiaires s'accomplissent dans le cycle proposé par *Castner*, pour l'obtention du cyanure de sodium à partir de l'amidure et du carbone.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

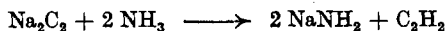
1° Le carbure de sodium placé dans une nacelle de cuivre est chauffé dans un four électrique tubulaire dont la température est maintenue à 300° C. Il est soumis à l'action d'un courant d'ammoniac desséché sur chaux vive pendant 3 heures. On constate un dégagement d'acétylène tandis que le produit prend une coloration noire. Il a été vérifié qu'il n'y a pas formation d'HCN dans les gaz sortants. L'analyse du produit de réaction donne les résultats suivants :

Présence de beaucoup de carbure inaltéré. Absence complète de cyanure et présence de 10,5% Na₂NCN.

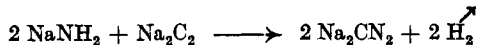
2° Dans ces mêmes conditions à 500° par contre on constate la disparition complète du carbure par l'absence de dégagement gazeux lors de l'action de l'eau et présence d'une teneur de 55,0% Na₂NCN accompagnée de 7,8% NaCN. Le manquant est formé par l'amidure et un produit noir insoluble.

Ces résultats permettent l'interprétation suivante :

L'action primaire de l'ammoniac sur le carbure de sodium consiste dans la formation d'amidure d'après le schéma :

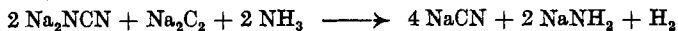


La formation de cyanamide par contre est vraisemblablement une action directe du carbure sur l'amidure pouvant se représenter par la transformation :



Il est très vraisemblable qu'une partie de l'acétylène formé par la réaction primaire passe à l'état de polymère et provoque la formation du produit insoluble signalé plus haut.

Au delà de 300° la transformation de la cyanamide en cyanure se produit avec une vitesse assez faible. Les réactions intervenant dans cette phase sont d'une part l'action directe du carbure sur la cyanamide en présence d'NH₃ conformément à l'équation :



et d'autre part l'action des produits carbonés d'altération de l'acétylène suivant le schéma ordinaire de la réaction de *Castner*.

Pour donner une base plus objective à cette interprétation nous avons vérifié expérimentalement que l'amidure par réaction avec le carbure de sodium donne de la cyanamide.

Un mélange formé par 4 molécules d'amidure et 1 molécule de carbure est chauffé dans le vide. On constate entre 130 et 160° une augmentation de pression suivie d'une diminution spontanée graduelle. La réaction ne se déclenche que vers 300° où a lieu un dégagement gazeux continu. La réaction a été poursuivie pendant 1 heure et demie dans l'intervalle de température de 300 à 325°. Le produit contient encore beaucoup d'amidure inaltéré, mais présente une teneur en cyanamide de 6% tout en étant exempt de cyanure.

L'évolution de ce mélange d'amidure et de carbure est donc bien identique à celle du carbure de sodium sous l'action de l'ammoniac vers 300° C.

L'action de l'ammoniac sur le carbure de sodium conduit donc à un ensemble de transformations dans lesquelles on reconnaît sans peine les plus importantes de celles faisant l'originalité du procédé *Castner*.

II. ACTION DE L'AMMONIAC SUR LES CARBONATES ALCALINO-TERREUX.

Cette réaction a fait l'objet ces dernières années d'un certain nombre de brevets¹⁾ revendiquant son utilisation pour la préparation de la cyanamide de calcium. Elle correspond au schéma suivant:



C'est la réciproque de la réaction utilisée un certain temps pour la mise en valeur de l'azote de la cyanamide de calcium par la transformation en ammoniac. Comme la vapeur d'eau est susceptible d'en renverser le sens, il faut avoir soin de l'éliminer rapidement par un courant d'ammoniac assez intense. L'effet thermique peut se calculer facilement sur la base des valeurs récentes²⁾ de la chaleur de formation de la cyanamide. On parvient au résultat numérique de $-52,2$ Cal. La forte absorption de chaleur nécessitée par cette réaction fait prévoir la grande importance du facteur température et qu'elle sera sans doute limitée par la dissociation graduelle du carbonate qui est également endothermique.

Nous nous sommes proposés l'examen comparatif de la transformation des carbonates alcalino-terreux sous l'action de l'ammoniac à différentes températures.

Les carbonates utilisés ont été préparés par voie humide afin d'obtenir des produits suffisamment divisés. On les portait à la température désirée après les avoir étendus en couche mince dans un tube de verre d'Jena chauffé soit par une rampe à gaz, soit dans un four électrique tubulaire. L'ammoniac était l'objet d'une dessiccation par passage sur chaux-sodée et l'intensité du débit fut en règle générale maintenue à la valeur de 25 lit./heure. Nous nous sommes astreints à maintenir des conditions expérimentales aussi identiques que possible dans nos différents essais. Les résultats principaux sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau³⁾.

Substance	Température	Débit NH ₃ lit./heure	Débit CO ₂ lit./heure	Durée heures	% Cyanamide
CaCO ₃	300°	25	—	6	0
CaCO ₃	440°	25	—	6	0
CaCO ₃	470—480°	25	—	6	1,0
CaCO ₃	580°	25	—	6	37,0
CaCO ₃	750°	25	—	6	65,0
CaCO ₃	750°	12	12	6	68,0
SrCO ₃	750°	25	—	6	57,0
BaCO ₃	750°	25	—	6	43,0
MgCO ₃	550°	25	—	6	0

¹⁾ *Union Chimique Belge*, Brevet anglais 326117; *Caro et Franck*, Brevet anglais 338023; Brevet français 689591; Brevet suisse 140729; *Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Indust.*, Brevet français 687129.

²⁾ *Franck*, *Z. angew. Ch.* 44, 372 (1931).

³⁾ Les produits obtenus sont toujours exempts de cyanure.

Il existe un optimum de température dépendant principalement de la vitesse de dissociation du carbonate. Pour le cas du calcium il est défavorable de dépasser 750°, car l'entraînement du bioxyde de carbone prend une intensité telle que le taux de transformation en cyanamide s'abaisse. Par contre le carbonate de strontium et surtout celui de baryum se transforment à des taux plus élevés quand on dépasse cette limite.

L'importance de la fixité de la liaison de la partie carbonée au métal semble être primordiale dans la possibilité de parvenir à la cyanamide dans ces conditions. En effet dans le cas du carbonate de magnésium dont la tension de dissociation est déjà très grande au dessous de 500°, on n'obtient que de la magnésie.

La cyanamide de calcium obtenue dans ces conditions présente une forte teneur en chaux à côté d'une très faible quantité de carbonate inchangé. En outre dans la partie froide du tube de réaction il y a une cristallisation de carbonate d'ammonium. Il est donc évident que c'est l'entraînement du gaz carbonique de dissociation qui limite le rendement. Dans un cas particulièrement défavorable nous avons obtenu les chiffres suivants: à 600° après 12 heures d'action d'un courant d'ammoniac de 10 lit./heure le calcium soluble atteint 27,8%, alors que la teneur en cyanamide ne s'élève qu'à 25,5%.

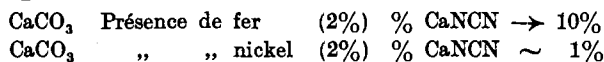
Il était naturel d'essayer d'améliorer le rendement en employant un mélange d'ammoniac et de gaz carbonique pour abaisser le taux de dissociation du carbonate. L'essai n° 6 du tableau montre la faible amélioration provoquée par la présence de gaz carbonique. Nous avons essayé de faire des carbonatations discontinues en arrêtant le courant d'ammoniac et laissant la température s'abaisser vers 500°, mais également sans résultats appréciables. Par contre la carbonatation devient efficace si l'on mélange le produit en cours de transformation avec du carbonate d'ammonium solide et si on le soumet de nouveau à l'action de l'ammoniac. Dans ces conditions la teneur en cyanamide passe de 63 à 75% et l'on conçoit que la répétition de ce traitement soit susceptible de provoquer encore une élévation de cette teneur.

Influence de la décomposition de l'ammoniac.

D'autre part au cours du passage de l'ammoniac dans la zone chaude, qui dans nos expériences était traversée en 25 secondes environ, son taux de dissociation atteignait 2 à 3%. Nous nous sommes proposés l'étude de l'influence exercée par l'hydrogène sur le rendement en cyanamide. Pour un débit de 25 lit./heure d'un mélange à parties égales d'ammoniac et d'hydrogène toutes choses égales d'ailleurs, le rendement tombe de 65% à 6%. Cette influence considérable exercée par la présence de ce gaz permet d'expliquer

les fortes diminutions de rendement observées lors du traitement à l'ammoniac de carbonate mélangé à de petites quantités d'éléments métalliques.

Dans les conditions ordinaires de nos essais, nous avons obtenu par exemple:



L'action de ces éléments métalliques est sans aucun doute due à leur action catalysante sur l'établissement de l'équilibre de dissociation du gaz ammoniac.

Nous avons observé en outre une réaction directe de l'hydrogène sur la cyanamide de calcium vers 750° conduisant à la formation d'ammoniac. Cependant cette réaction est lente.

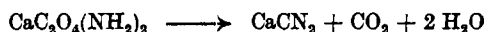
On porte à la température de 750° C. 2 gr. de cyanamide blanche à 48,1% en faisant passer un lent courant d'hydrogène desséché très soigneusement. La substance est isolée de l'absorbant à acide titré par un barboteur à huile de paraffine pour la mettre à l'abri de la vapeur d'eau.

Après 5 heures de chauffage 6,65% de l'azote total sont transformés en ammoniac. Après 20 heures on parvient à 8,1% et après 40 heures à 10,8%. La teneur en cyanamide se trouve abaissée à 32,2%. On observe d'ailleurs la présence de carbone finement divisé prouvant que la formation d'ammoniac ne provient pas d'une hydrolyse de la cyanamide.

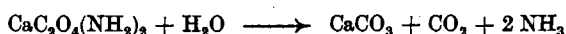
La faible vitesse de cette réaction pour une pression d'hydrogène voisine de 1 atmosphère fait penser que cette transformation ne s'effectue qu'à un taux négligeable dans l'action de l'ammoniac sur le carbonate.

Recherche des produits intermédiaires.

a) *Carbamate de calcium.* Pour préciser le mécanisme de la réaction nous avons étudié l'évolution du carbamate de calcium à différentes températures. Sa dégradation thermique peut conduire à la cyanamide comme l'a constaté *Drechsel*¹⁾, mais fait cependant l'objet des revendications d'un certain nombre de brevets²⁾. On peut envisager ici la transformation intramoléculaire suivante:



En pratique elle ne se produit que dans une faible mesure. Le carbamate de calcium se décompose également grâce à son eau d'hydratation et à celle provenant de la réaction précédente conformément au schéma:



Lorsque la température croît lentement, c'est précisément cette transformation qui a lieu et bien qu'on atteigne finalement 700°

¹⁾ *Drechsel*, J. pr. [2], 16, 198 (1877).

²⁾ *I. G.*, brevets français 686935; 702754; brevets anglais 328005; 328743; *Franck-Caro*, brevet français 689591.

il n'apparaît pas de cyanamide. Le résultat est le même qu'on opère dans le vide ou dans une atmosphère d'hydrogène. On y parvient par contre avec un faible rendement du reste en portant le carbamate de calcium brusquement à des températures supérieures à 500° en introduisant la substance dans un four préalablement chauffé. Par exemple à 550° on obtient 6% CaNCN accompagné d'un abondant dégagement de carbonate d'ammonium.

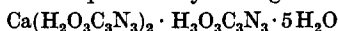
D'autre part sous l'action d'un courant d'ammoniac le carbamate donne à 750° un produit présentant une teneur de 81% CaNCN. Ce rendement élevé doit être attribué cependant davantage au degré de division du carbonate formé par la dégradation du carbamate qu'à une aptitude particulière due à la configuration primitive du sel employé. La vitesse de réaction du carbonate est plus rapide et la perte du gaz carbonique par entraînement s'en trouve réduite.

On peut admettre sur la base de ces observations que le carbamate n'est certainement pas un des intermédiaires importants dans cette transformation des carbonates alcalino-terreux en cyanamides. L'hypothèse de sa transformation préalable en cyanate ne présente également qu'un faible intérêt, comme le démontrent les faibles rendements obtenus en n'employant que le carbamate.

b) *Cyanurate de calcium*. En 1920 *Kameyama*¹⁾ signala la formation de cyanamide par chauffage de l'urée et de la dicyandiamide avec de la chaux vers 800° C. Les deux substances génératrices de l'azote de la cyanamide ont comme propriété commune celle de se décomposer en donnant sous l'action de la chaleur des cycles triaziniques non volatils et dont le caractère acide en permet la combinaison avec la chaux. On obtient ainsi des produits azotés à carbone solidement lié, susceptibles de conduire à la configuration cyanamide.

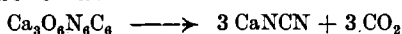
Nous avons étudié d'une façon détaillée l'évolution du cyanurate de calcium sous l'action du facteur température et en outre sous celle d'un courant d'ammoniac.

Le cyanurate a été préparé en traitant une solution aqueuse bouillante d'acide cyanurique par du carbonate de calcium. Après filtration à chaud, il se forme par refroidissement un produit cristallin auquel l'analyse assigne la composition:



Chauffé en courant d'ammoniac à 750°, il donne une cyanamide très riche, mais le rendement en matière est faible par suite de la volatilisation du grand excès d'acide cyanurique. En mélangeant ce sel avec de la chaux vive de façon à neutraliser les sept fonctions acides libres, on parvient à des cyanamides atteignant en une seule opération une teneur pouvant dépasser 90%.

D'ailleurs nous avons vérifié que l'évolution spontanée du cyanurate en l'absence d'ammoniac et même en courant d'hydrogène ou à l'air directement conduit par chauffage à la configuration cyanamide suivant le schéma:



¹⁾ *Kameyama*, J. Coll. Eng. Tokyo Imp. Univ. **10**, 173 (1920).

Ces résultats démontrent une fois de plus l'importance de la liaison du reste carboné avec le métal pour parvenir à cette configuration¹⁾.

Les éléments, magnésium et glucinium, se séparent très nettement des précédents au point de vue de leur aptitude à conduire à la cyanamide.

Pour parvenir à celle-ci il est nécessaire de recourir à l'emploi de leurs sels avec ces mêmes composés triaziniques et dans ces conditions, apparemment très favorables, le rendement est limité par l'instabilité inattendue de la configuration =NCN.

Avec l'hydroxyde de magnésium mélangé d'urée ou de dicyandiamide, en courant d'azote, la réaction ne se déclenche qu'au-dessus de 600°.

Nous avons fait deux séries d'essais à 750° pour préciser l'importance de la durée de réaction sur son rendement. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

	Durée	% MgCN ₂
Mg(OH) ₂ une partie en poids pour deux parties en poids d'urée	30 minutes	19,4
	45 „	23,0
	60 „	30,4
	240 „	6,0
Mg(OH) ₂ une partie en poids, deux parties en poids de dicyandiamide	35 „	17,7
	60 „	38,3
	120 „	23,3

La couleur des produits de réaction est d'autant plus foncée que la durée de chauffage a été plus longue. D'ailleurs par chauffage dans le vide à 800° de l'échantillon à 38% en 3 heures par dégagement d'azote et transformation en nitrure, la teneur en cyanamide tombe à 10,5%²⁾.

Dans le cas de la glucine hydratée on n'obtient dans le cas le plus favorable en employant de la dicyandiamide qu'un produit à 3,5% de cyanamide en ne chauffant que 25 minutes à 750°. Si la durée de chauffage est plus grande, le rendement baisse et devient nul si elle atteint 60 minutes. Nous avons également observé que dans ces conditions la parenté du glucinium avec l'aluminium se traduit par un comportement analogue de l'hydroxyde de ce dernier.

La formation de cyanamide à partir des sels de composés triaziniques — en particulier des cyanurates — présente un intérêt théorique assez grand par suite de leur rôle comme intermédiaires dans l'action de l'ammoniac sur les carbonates.

Pour élucider le mécanisme de cette transformation nous avons déterminé la température limite à partir de laquelle commence la formation de cyanamide en recourant au mode opératoire suivant:

¹⁾ La même expérience fut tentée en employant la cyamélide, isomère de l'acide cyanurique, mais sans succès par suite de son instabilité.

²⁾ Dans la décomposition pyrogénée du ferrocyanure de Mg, la cyanamide est une des formes de dégradation difficilement saisissable que nous avons cependant réussi à observer tout à fait nettement.

Des poids connus de carbonates sont placés dans des nacelles de porcelaine et soumis à l'action de l'ammoniac à différentes températures. Pour une intensité de débit de 20 lit./heure pendant 10 heures dans l'intervalle de 300 à 450° C. la variation de poids est à peu près nulle. Par contre entre 470—480° on observe une diminution coïncidant avec l'apparition de la cyanamide.

Pour 2,5898 gr. CaCO_3 la perte atteint 13 mgr. et le dosage de cyanamide indique une teneur de 1%. Théoriquement l'apparition de cette dernière devrait s'accompagner d'une diminution de 6,5 mgr. Cependant vers cette température, la tension de dissociation du carbonate atteint une valeur suffisante pour que le gaz carbonique soit entraîné appréciablement. Nous avons vérifié en effet que le même poids de carbonate porté à cette température en courant d'hydrogène perd 5 mgr. La somme de ces deux chiffres correspond donc sensiblement à la variation globale constatée lors de l'apparition de cyanamide. Il est légitime de conclure que la formation de celle-ci n'est pas précédée de produits d'altération graduelle du carbonate sous l'action de l'ammoniac.

D'autre part le cyanurate de calcium pur chauffé en courant d'hydrogène pendant 10 heures à 450° ne donne pas trace de cyanamide alors qu'à 480° il en présente une teneur notable. La coïncidence de ces températures où commence la formation de cyanamide permet d'admettre que c'est précisément le cyanurate de calcium qui peut jouer le rôle de composé intermédiaire dans l'action de l'ammoniac sur le carbonate de Ca. Sa durée de vie vers la température de 480° est sans doute très courte comme le démontrent les variations pondérales signalées plus haut. Nous avons également pris en considération la formation d'autres produits vraisemblables d'interaction du gaz carbonique et de l'ammoniac. En particulier la formation de carbamate si facile à basse température pourrait être envisagée et ceci d'autant plus qu'une déshydratation intramoléculaire permet le passage au cyanate. Sa décomposition spontanée en cyanamide se ferait par un schéma analogue à celui du cyanurate¹⁾. Le seul point intéressant à retenir de ce cycle est la formation intermédiaire de cyanate. Nous nous sommes attachés à la mettre en évidence dans les réactions présentant le plus de chances d'y conduire. En effet on peut l'attendre lors de l'action de l'urée sur la chaux ou le carbonate de calcium. Lors du chauffage de ces mélanges on retrouve le résultat de *Kameyama* qui observe le début de formation de cyanamide vers 380—390° C. Les produits obtenus dans ces conditions présentent du reste régulièrement une forte teneur en cyanurate, tandis que la réaction de *Davis*²⁾, la plus

¹⁾ Cette représentation est déjà signalée dans le brevet allemand 139 456.

²⁾ Am. Soc. 50, 2493 (1928).

sensible pour caractériser l'anion cyanate, est négative. Si le cyanate de calcium se forme sous l'action des produits de dégradation de l'urée, c'est donc qu'il se transforme rapidement en cyanamide. D'autre part comme cette température est de beaucoup inférieure à celle où débute l'action de l'ammoniac sur le carbonate, il est peu vraisemblable que le cyanate intervienne dans le mécanisme de cette réaction.

Pour préciser l'action de la température sur la transformation intramoléculaire du cyanate de calcium, nous l'avons préparé à l'état pur par réaction d'une solution de perchlorate de calcium avec une solution contenant la quantité correspondante de cyanate de potassium. Par concentration rapide sous vide, on isole un produit cristallin qui fut desséché sous vide à 120—130° pendant 24 heures. Pendant cette déshydratation il apparaît de 2 à 3% de carbonate par suite d'une hydrolyse du cyanate sous l'action de la vapeur d'eau.

Nous avons étudié l'influence de la température sur ce produit en le portant d'abord à la température de 300° pendant 6 heures en le maintenant en atmosphère d'hydrogène. Dans ces conditions la seule transformation intramoléculaire qui l'affecte n'est qu'une formation de cyanurate. Par contre en le maintenant 15 heures dans l'intervalle de 375—380°, il y a formation de cyanamide jusqu'à la teneur de 8,5%.

D'autre part en le chauffant sous vide à la température de 410° de durée égale on observe un abondant dégagement de gaz carbonique et un taux de transformation en cyanamide s'élevant à 23,7%.

En résumé l'influence de la température sur le cyanate de calcium ne conduit jusqu'à 300° qu'à la formation de cyanurate, mais vers 380° le cyanate restant se transforme en cyanamide.

La valeur de la température minima de transformation spontanée du cyanurate de calcium en cyanamide démontre définitivement que l'action de l'ammoniac sur le carbonate ne conduit pas au cyanate. D'ailleurs au point de vue énergétique on peut prévoir que l'énergie libre du système ammoniac et gaz carbonique du carbonate subit une diminution plus faible par passage par la configuration cyanurate que par la forme cyanate.

Pour compléter l'étude de l'action de l'ammoniac sur les carbonates nous avons également examiné l'évolution subie par quelques carbonates alcalins dans ces conditions. On parvient aux résultats suivants:

		Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
Temp.	Durée en heures:	6	6	6
600°	% cyanamide:	2,5	0	0

Par contre vers 750°, le carbonate de potassium donne à côté de 6% de cyanamide 5% de cyanure.

Ces résultats permettent d'admettre que l'action de l'ammoniac est analogue à celle qu'on observe avec les carbonates alcalino-terreux. L'intensité de la réaction est assez faible à cause de la solidité de la liaison du gaz carbonique à la base. Si on a soin d'opérer à une température suffisamment élevée le relâchement de cette liaison a pour conséquence le déclinement de la réaction avec l'ammoniac.

La parenté du lithium avec les alcalino-terreux se retrouve ainsi également dans l'aptitude assez grande de son carbonate à se transformer en cyanamide. Cependant cette analogie devient beaucoup plus frappante dans la comparaison des conditions de transformation des cyanates sous l'action de la température. Tandis que le cyanate de calcium commence à se transformer en cyanamide à la température de 380° C., le cyanate de potassium, à 600° ne subit dans le vide aucune altération et sous l'action de l'ammoniac qu'une altération très faible. A 750° par contre sous l'action de ce gaz après 6 heures il présente 5% de cyanure à côté de traces de cyanamide.

Nous avons préparé du cyanate de lithium en mélangeant une solution de perchlorate de lithium avec la quantité correspondante de cyanate de potassium. Par concentration dans le vide on isole un sel blanc, assez soluble dans l'alcool, présentant après dessiccation pendant 30 heures sous vide à 110° la composition: 1 LiCNO · 0,3 H₂O.

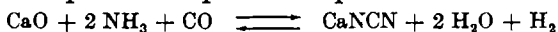
Par chauffage dans le vide ce sel se déshydrate complètement en ne subissant qu'une très faible transformation en carbonate, mais maintenu à 400° pendant 15 heures, il reste inchangé. Par contre au-dessus de 440—450°, température au voisinage de laquelle se trouve son point de fusion, on obtient en 15 heures un taux de transformation en cyanamide s'élevant à 2%.

L'évolution du cyanate de lithium sous l'action de la température est un nouvel exemple d'analogie des sels de cet élément avec ceux des alcalino-terreux.

III. ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE ET DE L'AMMONIAC SUR LES OXYDES ALCALINO-TERREUX.

Plusieurs brevets récents¹⁾ revendiquent la formation des cyanamides alcalino-terreuses par l'action d'un mélange d'oxyde de carbone et d'ammoniac sur les oxydes correspondants.

La réaction peut se représenter par le schéma suivant:

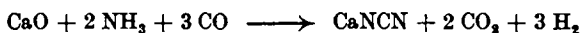


Bien que la réaction soit équilibrée, la transformation peut se faire principalement dans le sens de l'obtention de cyanamide à

¹⁾ *Caro et Franck*, brevets anglais 279420, 279421, 279812, 282379; *Soc. d'Etudes Chim. pour l'Industrie*, brevet suisse 139823; *Caro et Franck*, brevet suisse 147997.

condition d'éliminer graduellement l'eau de réaction par le courant gazeux.

L'effet thermique de la réaction proposée est très petit. Son ordre de grandeur est de $-0,4$ Calories pouvant varier du reste de quelques unités suivant les valeurs choisies pour la chaleur de formation de la cyanamide de calcium. Si l'on admet une interaction de l'eau de réaction avec l'oxyde de carbone du mélange gazeux suivant le schéma:



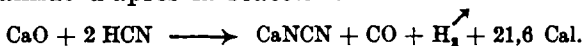
la réaction dégage 22 calories.

Les équations proposées font prévoir que le résultat final n'est atteint que par les étapes intermédiaires suivantes:

Le mélange d'oxyde de carbone et d'ammoniac conduit tout d'abord à la formation de l'acide cyanhydrique suivant l'équation:



et c'est par l'action de celui-ci sur l'oxyde alcalino-terreux¹⁾ qu'apparaît la cyanamide d'après la réaction:



Au point de vue pratique les conditions expérimentales à choisir se trouvent déterminées principalement par celles de la formation de l'acide cyanhydrique. Les publications récentes de *Simiakow*²⁾ et de *König*³⁾ sur son obtention à partir d'oxyde de carbone et d'ammoniac ont mis en évidence la grande importance des actions de surface exercées par les solides à la surface desquels passent les gaz de réaction. C'est un hasard heureux que les oxydes alcalino-terreux présentent précisément une activité considérable à condition d'opérer vers 700°.

Néanmoins pratiquement la transformation en cyanamide de la chaux dans ces conditions se fait avec une vitesse du même ordre de grandeur qu'à partir du carbonate sous l'action de l'ammoniac.

A priori il semble qu'on puisse atteindre un taux de transformation très élevé puisque on n'a pas à craindre une limitation due à l'entraînement des composés carbonés fixés à la base métallique. Effectivement *Franck* et *Heimann*⁴⁾ sont parvenus par action de la vapeur d'acide cyanhydrique à la cyanamide de calcium pure. Cependant à partir de l'oxyde de carbone et de l'ammoniac, la réaction est beaucoup moins facile à conduire, car elle dépend de la vitesse de formation de l'acide cyanhydrique. Il ne se trouve jamais qu'en faible concentration dans le mélange gazeux qu'on doit d'autre part maintenir en circulation rapide pour éviter l'action de l'eau de réaction

¹⁾ *Franck* et *Heimann*, Z. angew. Ch. **44**, 372 (1931).

²⁾ *Simiakow*, C. **1930**, I, 1890.

³⁾ *König*, Z. El. Ch. **37**, 2 (1931).

⁴⁾ Loc. cit.

sur la cyanamide formée. En définitive c'est de la valeur de sa concentration moyenne que dépend principalement la vitesse de transformation globale.

Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré ont été les suivantes :

L'oxyde de calcium à 98% est réparti en couche mince (2 mm. env.) dans un tube de verre d'Jena de 1 cm² de section porté à la température de 750°. On fait passer un mélange équimoléculaire d'oxyde de carbone et d'ammoniac desséchés à la vitesse de 25 litres-heure.

Dans ces conditions les relations entre la durée de réaction et le rendement en cyanamide peuvent se résumer comme suit :

Durée	%Ca.NCN
1,5 h.	48,4
3 h.	63,7
4,5 h.	68,8
6 h.	71,5

La décroissance du taux de transformation avec la durée provient de toute évidence de la difficulté de pénétration des gaz de réaction à travers la couche de cyanamide. C'est dans les conditions de cette réaction le seul facteur limitant le rendement et si l'on compare la teneur atteinte à celle des cyanamides industrielles, il semble que cette réaction soit susceptible de conduire à des produits de composition équivalente au point de vue de leur teneur en azote. Le grand inconvénient cependant de ce procédé c'est de ne présenter qu'un coefficient d'utilisation très faible du mélange gazeux conduit sur l'oxyde alcalino-terreux. L'obligation de maintenir une vitesse d'écoulement élevée n'est pas seulement nécessaire pour éviter l'action de la vapeur d'eau, mais aussi pour réduire le taux de dissociation de l'ammoniac en ses éléments. Dans nos conditions expérimentales la participation des composants gazeux à la réaction atteignait un peu plus de 5% dans la première phase de la réaction, mais diminuait fortement avec l'augmentation de la teneur en cyanamide. Pendant chacun des intervalles de temps du tableau précédent, les gaz sortants ont présenté une faible teneur en acide cyanhydrique et en gaz carbonique. D'autre part dans ces conditions le taux de dissociation thermique de l'ammoniac s'élève à peu près à la même valeur que dans sa réaction sur les carbonates, soit à la valeur de 3 à 4%.

L'oxyde de strontium se comporte d'une façon analogue, tandis que l'oxyde de baryum s'en distingue notablement en présentant en une heure un taux de transformation atteignant 64%. Dans ces trois cas les produits obtenus sont exempts de cyanure.

Nous avons pensé utiliser l'action du mélange d'oxyde de carbone et d'ammoniac dans ces mêmes conditions pour améliorer la

composition des cyanamides industrielles présentant toujours une teneur assez élevée en chaux. Avec une cyanamide « Lonza » non huilée à 60% CaNCN par l'action pendant 1½ h. du mélange gazeux équimoléculaire à la vitesse de 25 lit./heure la teneur en cyanamide ne passe qu'à 61,5% et par un deuxième traitement on atteint 63,5%.

RÉSUMÉ.

Au cours du présent travail nous avons observé les faits nouveaux suivants:

1) Le carbure de sodium réagit avec l'ammoniac gazeux en ne conduisant jusqu'à 300° qu'à la formation de cyanamide et d'acétylène. Au-dessus de cette température la vitesse de réaction augmente et l'on observe en outre une formation graduelle de cyanure.

Le mécanisme de la réaction semble être le suivant: le produit primaire d'action de l'ammoniac est l'amidure. La réaction génératrice de la cyanamide est une action directe du carbure sur l'amidure ainsi formé, tandis que le cyanure est le résultat d'une fixation spontanée et lente de carbone par la cyanamide.

2) La formation des cyanamides à partir des carbonates et d'ammoniac est assez générale, mais exige comme condition préalable une liaison stable du reste carboné à la base métallique. Les carbonates facilement dissociés comme celui de magnésium ne conduisent jamais à la cyanamide, car la température de décomposition totale est inférieure à celle où commence la réaction avec l'ammoniac. D'autre part dans les cas où cette liaison est très résistante, en particulier dans le cas des carbonates alcalins, à 750° elle ne s'effectue qu'avec un rendement faible. Par contre les trois carbonates alcalino-terreux se prêtent avec un rendement fort semblable à la formation de cyanamide. Par exemple on obtient avec le carbonate de Ca à 750° en 6 heures sous l'action d'un courant d'ammoniac des produits contenant plus de 60% CaNCN. Le taux de transformation est limité par l'entraînement du gaz carbonique. Nous avons observé également une action directe de l'hydrogène moléculaire sur la cyanamide de calcium se manifestant vers 750°, mais sa vitesse est trop faible pour qu'on puisse attribuer un rôle important à l'hydrogène de dissociation de l'ammoniac dans la limitation du rendement.

3) Des mélanges contenant des cyanamides des éléments magnésium et glucinium ont été obtenus en recourant au chauffage de leurs oxydes avec la dicyandiamide ou l'urée. Ces cyanamides se distinguent de celles des autres éléments par leur instabilité à haute température où elles se transforment en nitrure.

4) L'étude des variations pondérales subies par les échantillons de carbonate de calcium soumis à l'action de l'ammoniac a

montré que le déclenchement de la réaction avait lieu vers 470—480° C. sans être précédé par la formation de produits d'altération du carbonate.

5) Le cyanurate de calcium se transforme en cyanamide en atmosphère d'hydrogène également à cette même température. Cette coïncidence conduit à admettre que c'est précisément le cyanurate qui est le produit de réaction primaire de l'ammoniac avec le carbonate. Cependant les variations de poids observées démontrent qu'il ne joue que le rôle d'un composé transitoire.

6) Par chauffage à 700° du cyanurate de calcium on peut obtenir un produit dont la teneur en cyanamide atteint 92%.

7) Le rôle des cyanates a été précisé par l'étude de l'action de la température sur le cyanate de calcium. En atmosphère d'hydrogène ce sel donne à 380° C. déjà de la cyanamide par dégradation intramoléculaire.

Parmi les cyanates alcalins, celui de lithium donne également de la cyanamide par chauffage sous vide vers 450° alors que celui de potassium jusqu'à 750° n'en donne point. La parenté du lithium avec les alcalino-terreux s'affirme aussi bien dans le comportement de son cyanate sous l'action de la température que dans celui de son carbonate sous l'action de l'ammoniac.

8) Les oxydes de calcium, strontium et baryum se transforment d'une façon uniforme en cyanamide vers 750° sous l'action d'un mélange d'oxyde de carbone et d'ammoniac. Le taux de transformation est cependant également limité dans ce cas par la diminution de la vitesse de diffusion des gaz dans la masse solide à mesure qu'augmente la teneur en cyanamide.

9) A 750° les cyanamides industrielles traitées par le mélange de ces deux gaz ne subissent qu'un enrichissement faible.

10) Les conditions dans lesquelles l'ammoniac et son mélange avec l'oxyde de carbone transforment les carbonates alcalino-terreux ou leurs oxydes en cyanamide, permettent de conclure que ces réactions ne présentent aucun avantage sur le procédé actuel d'azotation du carbure de calcium.

Ecole supérieure de Chimie de la ville de Mulhouse.

Zur Bestimmung des Phosphors in Aluminium.

Vorläufige Mitteilung

von W. D. Treadwell und J. Hartnagel.

(18. VI. 32.)

Da die Gegenwart von Phosphor in Aluminium schon mit sehr kleinen Mengen dessen Verarbeitung beeinträchtigt, beanspruchen Methoden zur raschen Bestimmung des Phosphorgehaltes in diesem Metall praktisches Interesse.

Die übliche gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdatmethode bietet nach *Steinhäuser*¹⁾ erhebliche Schwierigkeiten durch die bekannte Eigenschaft des Molybdatt Niederschlages, vorhandene Kieselsäure sehr vollständig mit niederzureissen. Dadurch können bei den kleinen Phosphorgehalten, die hier in Frage kommen (im Bereich von einigen tausendstel Prozenten), erhebliche Fehler verursacht werden. Mit Rücksicht auf die Fällung der Phosphorsäure als Molybdat verbietet sich die Verwendung der besten Methode zur vorherigen Abscheidung der Kieselsäure, nämlich das Abrauchen mit Schwefelsäure.

Da der Phosphor in Aluminium als Phosphid vorliegt, ist von verschiedenen Autoren vorgeschlagen worden, denselben als Phosphorwasserstoff bei der Auflösung des Metalls in Säure zu verflüchtigen und nach der Überführung in Phosphorsäure zu bestimmen. In der Durchführung dieser Methode unterscheiden sich die mitgeteilten Verfahren hauptsächlich in der Art und Weise, wie der entwickelte Phosphorwasserstoff oxydiert und bestimmt wird.

*M. Jean*²⁾ oxydiert den Phosphorwasserstoff durch Einleiten in Bromwasser. Im Prinzip einfacher ist indessen die Arbeitsweise von *Steinhäuser*³⁾, welcher das Aluminium in starker Salzsäure löst unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff als Spülgas. Das entweichende Gas wird in einer etwa 2 cm hohen Flamme in einer luftgekühlten Glocke verbrannt. Die Hauptmenge der Phosphorsäure kondensiert sich an den Wandungen der Glocke und wird dort von einem weissen Beschlag von Kieselsäure, der sich aus der Flamme abscheidet, hartnäckig festgehalten. Die Verbrennungsgase passieren nun weiter eine mit Lauge beschickte Waschflasche, wo der Rest der Phosphorsäure absorbiert wird. Da die Abgase der Flamme weit mehr als 1 Liter pro Minute betragen, so muss die eben erwähnte Absorptionsflasche sehr leistungsfähig sein. Der phosphorsäurehaltige Beschlag in der Glocke lässt sich mit Lauge nicht vollständig ent-

¹⁾ Z. anal. Ch. **81**, 433 (1930).

²⁾ *Lunge-Berl*, Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. 2, S. 532.

³⁾ l. c.

fernen; er wird nach *Steinhäuser* in 3proz. Flussäure gelöst. Aus der eingedampften Lösung wird nun die Kieselsäure und Flussäure durch Abrauchen mit möglichst wenig Schwefelsäure vertrieben. Nach Vereinigung des Rückstandes mit dem Inhalt der Absorptionsflasche erfolgt dann die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdatmethode. Zur Ausführung der Probe werden 30—50 g des Metalls in Form von Spänen angewandt.

Nach dem Prinzip der *Steinhäuser'schen* Methode haben wir ein Mikroverfahren zur Bestimmung des Phosphors in Aluminium und aluminiumreichen Legierungen ausgearbeitet, das im folgenden kurz beschrieben werden soll.

Ohne Zweifel wird der Phosphorwasserstoff, welcher bei der Auflösung des phosphorhaltigen Metalles entwickelt wird, am einfachsten durch Verbrennung mit Luft zu Phosphorsäure oxydiert. Um quantitative Resultate zu erzielen, ist es unerlässlich, dass die Zersetzung des Metalls mit Säure in vollständig luftfreier Atmosphäre erfolgt. Die Verbrennung in einer kleinen Flamme erfordert andererseits einen gleichmässigen Strom des Brenngases von etwa 160 cm³ pro Minute, der nicht gut von der Auflösung der Metallprobe geliefert werden kann. Zugleich als Spül- und Brenngas benützten wir Bombenwasserstoff, der zweckmässig durch Überleiten über glühende Kupferspiralen von beigemengtem Sauerstoff befreit wird.

Grundsätzlich wichtig für die Bestimmung ist ferner, dass die gebildete Phosphorsäure in einem Absorptionsgefäss, und zwar in löslicher Form gesammelt wird. Wegen der Schnelligkeit des Gasstromes im Verbrennungsraum schien uns die Verwendung von Waschflaschen für die Absorption der gebildeten Phosphorsäure nicht geeignet. Wir versuchten daher die Phosphorsäure mit dem Wasserdampf zu kondensieren, den die Gase bei der Verbrennung in grossem Überschuss liefern. Zu dem Zweck haben wir die Glocke, in welcher die Gase verbrannt werden, mit einer intensiven, von innen und aussen wirkenden Wasserkühlung ausgestattet, derart, dass die Kondensation des Wasserdampfes schon in der nächsten Nähe der Flamme eintritt und die ganze Innenwand des Verbrennungsraumes beschlagen wird. Auf diese Weise gelingt es, die gesamte Phosphorsäure im Kondenswasser der Flamme anzusammeln.

Wenn bei der Auflösung des Metalls grössere Mengen von Siliciumwasserstoff mit dem Phosphin entwickelt würden, so könnte dadurch die Phosphorbestimmung beeinträchtigt werden. In der Wasserstofflamme verbrennt der Siliciumwasserstoff zu Kieselsäure und lässt sich auf einem in die Flamme gehaltenen Kolben auffangen. Diese Reaktion kann als empfindlicher Nachweis für Silane dienen, wie

mit *A. Wiegner* gezeigt worden ist¹⁾. In solchen Kieselsäurebeschlägen sollen nach *Steinhäuser*²⁾ beträchtliche Mengen von Phosphorsäure adsorbiert werden.

In den Versuchen mit *A. Wiegner* konnte gezeigt werden, dass grössere Mengen von Silanen nur bei der Zersetzung von Siliciden entwickelt werden. Kleine Mengen Silan können aber auch aus gelöstem Silicium gebildet werden, nicht aber aus der krystallisierten Form, die in Aluminium-Silicium-Legierungen fast ausschliesslich vorhanden ist. Dies zeigen die folgenden Versuche von *A. Wiegner*:

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Legierung in Prozenten			g SiO ₂ aus 15 g Legierung
Al	Si	Mg	
97,3	2,7	—	0,097
90,4	9,6	—	0,101
68,8	31,2	—	0,099
82,1	13,0	4,9	0,421
78,6	8,3	13,1	1,110
55,7	24,0	20,3	1,813
53,4	11,4	35,2	2,921

Je 15 g der in Tabelle 1 angegebenen Legierung wurden mit 2-n. Salzsäure zersetzt und der entwickelte Siliciumwasserstoff nach der Absorption in Lauge als Dioxyd bestimmt. Bei den reinen Aluminium-Silicium-Legierungen ist die entwickelte Menge Siliciumwasserstoff unabhängig vom Siliciumgehalt und dürfte der Menge des Siliciums entsprechen, welche in den, im kleinen Tiegel hergestellten und rasch gekühlten Proben gelöst vorhanden war. Die Legierungen waren also nach ihrer Darstellung in bezug auf Silicium übersättigt. Man wird annehmen dürfen, dass die Ausscheidung des Silicium schon in der Gegend von 500—400° eingefroren ist. Nach den obigen Bestimmungen wären noch 0,3 Prozent Silicium in dem Aluminium gelöst gewesen, was gut zu den Resultaten von *Köster* und *Müller* passt³⁾.

In den magnesiumhaltigen Legierungen steigt die Ausbeute an Siliciumwasserstoff proportional dem Magnesiumgehalt.

Bei der von uns angewandten intensiven Kühlung der Verbrennungsglocke *C* in Fig. 1 scheidet sich kein fester Beschlag aus der Flamme ab. Gebildete Kieselsäure geht als eine kaum sichtbare Suspension ins Kondenswasser. Nach unsern Analysen mit siliciumreichen Aluminiumproben wird dadurch die Phosphorbestimmung nicht beeinflusst.

¹⁾ Diss. Zürich *F. T. H.* (1930).

²⁾ l. c.

³⁾ *Z. Metallkunde* **19**, 57 (1927).

Der von uns verwendete Zersetzungsapparat ist in Figur 1 dargestellt. Mit Hilfe des Blasenzählers *W* und des Druckreglers mit verstellbarem Flüssigkeitsverschluss *F* kann der Strom des Bombenwasserstoffs, der als Spülgas dient, auf die gewünschte Geschwindigkeit, ca. 160 cm³ pro Minute, eingestellt werden. Der Zersetzer *Z* besteht aus einem 100 cm³ fassenden Jenaer Rundkolben, der mit einem Rückflusskühler, mit Gasableitung und mit einem Tropftrichter ausgestattet ist. Das Trichterrohr *T* dient dazu, verbrauchte Säure aus dem Kolben abziehen oder die Reaktion durch Einführen von Wasser zu mildern. Der Rückflusskühler kondensiert die mitgerissenen Flüssigkeitsnebel schon sehr vollständig. Die durchgehenden Tröpfchen können dann noch, wenn nötig, in der Vorlage *V* abfiltriert werden. Bei Zersetzung unter vorsichtiger Kühlung ist dies aber nicht mehr nötig.

Der Wasserstoff entweicht durch eine Quarzkapillare von 3 cm Länge und 0,5 mm lichter Weite, an deren Ende die Zündung durch einen elektrischen Funken zwischen zwei Platinspitzen erfolgt. Durch Regulierung des Spülwasserstoffes wird die Höhe der Flamme auf 6—8 mm eingestellt, derart, dass die Spitze derselben den Kühler nahezu berührt. Der Innenkühler im Zylinder *C* füllt die lichte Weite bis auf 2 mm aus. Am untern Ende ist derselbe zu einer Spitze ausgezogen, von welcher das Kondenswasser in ein Reagensglas abtropft. Eine ähnliche Einrichtung ist auch am Zylinder *C* für die Sammlung des Kondenswassers angebracht. Die Länge dieses Zylinders beträgt ca. 25 cm, die lichte Weite ca. 5 cm.

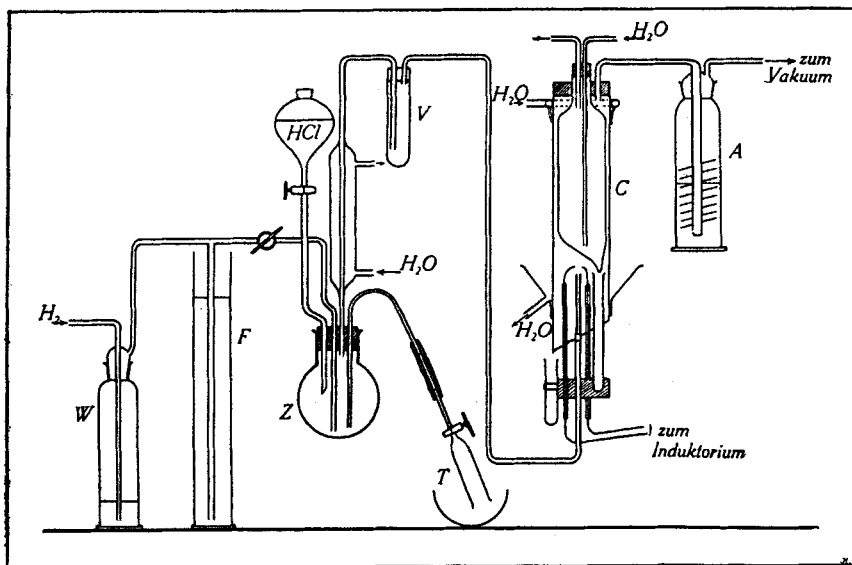


Fig. 1.

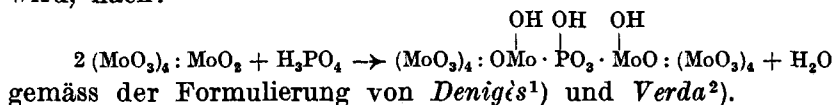
Um der Flamme die nötige Verbrennungsluft zuzuführen, wird durch die Spiralwaschflasche *A* am Schluss der Apparatur mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ein Luftstrom von ca. 1 Liter pro Minute gesaugt. Nach unsern Erfahrungen gelangt keine Spur von Phosphorsäure in die Waschflasche *A*. Bei einer Beschickung der Waschflasche mit Lauge konnten wir selbst nach 15 aufeinanderfolgenden Versuchen noch keine Spur von Phosphorsäure in der Lauge nachweisen.

Ausführung der Bestimmung:

Man wägt in das Zersetzungskölbchen 0,1—1 g des zu untersuchenden Aluminiums (entsprechend 1—60 γ Phosphor) in der Form feiner Bohrspäne. Sodann wird die Apparatur bis vor die Quarzkapillare mit Wasserstoff ausgespült. (Ableitung des Wasserstoffs durch einen in der Figur nicht gezeichneten Dreiweghahn. Man vermeidet so die Demontierung der Verbrennungsglocke.) Nun wird der Gasstrom auf den Brenner umgestellt und zugleich mit dem Funken gezündet. Gleichzeitig schaltet man auch die innere und äussere Wasserkühlung der Glocke ein und beginnt dann mit der Auflösung der Metallprobe durch Zutropfen von 10-proz. Salzsäure. Zur Auflösung der Probe benötigt man etwa 20—40 Minuten. Man spült nun noch ca. 15 Minuten mit Wasserstoff durch und füllt dann den Zersetzungskolben bis zum Hals mit Säure.

Das Kondensat von 5—10 cm³ wird mit dem Waschwasser, das zum Ausspülen der Verbrennungsglocke nötig ist, in einer Platinschale vereinigt und nach Zusatz von 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad auf ca. 10 cm³ eingengt und darin die Phosphorsäure kolorimetrisch bestimmt.

Als Mass für die Phosphorsäure diene die Blaufärbung (Farbvertiefung), welche in einer Molybdänblau-Sulfatlösung, die bis zur Farblosigkeit verdünnt worden ist, durch Phosphorsäure erzeugt wird, nach:



Mit der Blaufärbung geht eine Verschiebung des Oxy-Reduktionspotentials der Molybdänsäure nach der negativen Seite parallel, was für die Bildung eines Komplexes charakteristisch ist. Für die komplexe Natur des Molybdänblau-Phosphates spricht auch seine Löslichkeit in organischen Solventien. Wie schon *Denigès*¹⁾ und *Verda*²⁾ festgestellt haben, löst sich das Molybdänblau-Phosphat spärlich in Äther, reichlich in Amylalkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Die Blaufärbung wird in ähnlicher Weise auch von Arsen-säure hervorgerufen. Da Unterphosphorsäure sehr spezifisch auf

¹⁾ C. r. 171, 832 (1920); 178, 687 (1927).

²⁾ Pharm. Acta Helv. 4, 52, 56 (1928).

vierwertige Kationen anspricht, stand zu erwarten, dass auch mit dieser Säure die Blaufärbung hervorgerufen werden kann. Sie tritt, wie wir festgestellt haben, sehr rasch schon in der Kälte ein.

Für die Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung folgten wir den Angaben von *Zinzadze*¹⁾.

Das auf ca. 10 cm³ eingeengte Kondensat wurde zunächst mit Dinitrophenol (1 : 2 : 6) auf p_H = 4 neutralisiert und nun mit der genau vorgeschriebenen Menge von *Zinzadze's* Molybdänblaureagens²⁾ versetzt, nämlich 0,14 cm³ auf 10 cm³ Lösung. Nun wurde die Probe auf das gewünschte Volumen verdünnt (ca. 1 γ Phosphor pro cm³) und 10 Minuten im Wasserbad erhitzt, wobei sich die Blaufärbung entwickelt. Nach halbstündigem Stehen in der Kälte ist das Maximum der Färbung erreicht. Wir bestimmten nun den Phosphorgehalt an Hand von Vergleichsproben mit Hilfe eines *Leitz's*chen Kolorimeters, wozu Proben von ca. 10 cm³ benötigt wurden. Unsere Blaulösungen blieben im Dunkeln 8—10 Tage konstant.

In der folgenden Tabelle sind einige Bestimmungen des Phosphors in hochwertigem Aluminiumlegierungen zusammengestellt, welche die Reproduzierbarkeit der Versuche zeigen. Die Legierungen 160 H und 98 L wurden uns von der *Aluminiumindustrie A. G. Neuhäusen* in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, mit Angabe ihres Phosphorgehaltes, nämlich: 0,00077 und 0,0051 %.

Tabelle 2.

Probe	Einwage in g	Phosphor gefunden	
		P in mg	P in %
160 H	1,000	0,0082	0,0008
	0,500	0,0043	0,0008
98 L	1,000	0,0520	0,0052
	0,500	0,0274	0,0054
	0,100	0,0054	0,0054
Aus P-Dampf und Rein-Al synthetisch hergestellt .	0,500	0,0595	0,0119
	0,200	0,0242	0,0121
Al-Flitter aus Rein-Al durch Übertragung in Chlorid- schmelze raffiniert ³⁾	1,000	—	—

¹⁾ Z. Pflanzenernähr. Düngung 16, A 129 (1930).

²⁾ In 50 g konz. reiner Schwefelsäure (1,84) werden in der Hitze 3 g reinstes MoO₃ gelöst. Nach dem völligen Abkühlen wird in 50 cm³ Wasser gegossen und die noch heisse Lösung mit 0,15 g Molybdänpulver (durch Reduktion von MoO₃ mit Wasserstoff bei 800° C.) versetzt und 5—10 Minuten erhitzt. Man lässt nun die blaue Flüssigkeit stehen, bis sich die Reste des Molybdänmetalles völlig abgesetzt haben, und giesst dann das Reagens vorsichtig ab. 2,5 cm³ des Reagens sollen 2 cm³ 0,1-n. Permanganat verbrauchen. Von der Firma *Kahlbaum* kann das Reagens bezogen werden.

³⁾ Nach den Angaben von *Treadwell* und *Zürcher*, Helv. 15, 983 (1932).

Da sich die Aluminiumfitter in der 10-proz. Salzsäure, die gewöhnlich zur Zersetzung der Proben diente, etwa 10 bis 20-mal langsamer lösten als technisches Reinaluminium, wurde die Probe mit einigen Tropfen hochverdünnter Platinchlorwasserstoffsäure aktiviert.

Mit Probe 98 L wurde auch noch ein Versuch mit 0,01 g Einwage ausgeführt. Die kolorimetrische Bestimmung des Phosphors wurde in einem Glühröhrchen nur durch Vergleich mit Lösungen von ähnlichem Volumen und Gehalt ausgeführt und ergab so einen Phosphorgehalt von 0,45 γ entsprechend 0,0045 %.

Bei einer genauen kolorimetrischen Bestimmung könnte man demnach noch mit einer Probe von 0,01 g Al für die Phosphorbestimmung auskommen.

Der qualitative Nachweis des Phosphors in unsern Aluminiumlegierungen wurde von Herrn Dr. *M. Zürcher* im hiesigen Laboratorium mit Hilfe des „*Zeiss'schen* Quarzspektrographen für Chemiker“ durch Aufnahme des Funkenspektrums geprüft. Die Aufnahmen wurden ausgeführt mit einem Elektrodenabstand von 2 mm. Parallel der Funkenstrecke war eine Kapazität von 10^4 cm geschaltet. Der Funke wurde mit 300 Watt gespeist (Hochspannungsseite des Transformers 10000 Volt). Die Expositionsdauer betrug 40 Sek. bei einer Spaltöffnung von 0,05 mm.

In einer Probe mit 0,044% Phosphorgehalt waren die Linienpaare 253,4; 253,6 $m\mu$ und 255,4; 255,6 $m\mu$ nur ganz schwach sichtbar. In einer Probe mit 0,012% Phosphor waren diese Linien nicht mehr zu erkennen.

Auch für phosphorarmes Eisen ist unsere Methode anwendbar, wie die folgenden Versuche zeigen:

Eisensorte	Einwage in g	Phosphor in Prozenten	
		nach unserer Methode	gravimetrisch nach <i>Boller</i> ¹⁾
Schwarzblech I .	0,200	0,0149	0,014
	0,200	0,0160	
	0,200	0,0146	
Schwarzblech II .	0,200	0,0194	0,018
	0,200	0,0185	

Um eine hinreichend schnelle Auflösung des Metalls zu sichern, wurden die Proben in Form von feinen Feilspänen angewandt.

Eidgen. Techn. Hochschule Zürich. Laboratorium für
anorganische Chemie.

¹⁾ Denkschrift anlässlich des 50-jährigen Bestehens der Eidg. Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. (1930).

Contribution à l'analyse et à la normalisation des carbolineums bruts et « solubles »

par Louis A. Deshusses et Jean Deshusses.

(25. VI. 32.)

1. DÉFINITION, EMPLOI ET EFFICACITÉ DES CARBOLINEUMS.

Le nom de carbolineum a été créé par *Avenarius* pour désigner une huile de goudron de houille servant à imprégner le bois. Ce mot a fait fortune¹⁾ et il sert aujourd'hui à désigner une quantité de produits divers utilisés pour l'imprégnation des bois, la désinfection du sol, la cautérisation des plaies des arbres fruitiers et le traitement d'hiver des arbres fruitiers.

A s'en tenir au sens primitif du mot, un carbolineum serait un liquide huileux de nature très complexe, obtenu par distillation des houilles à la pression ordinaire. Mais ce même mot désigne actuellement, à tort ou à raison, les huiles de distillation de la houille sous pression ordinaire et sous dépression, des huiles de distillation du lignite et du bois, des mélanges complexes de ces huiles auxquelles on ajoute même des huiles de schistes et des huiles minérales ou encore certains dérivés chlorés mal définis.

Les fractions inférieures des huiles de goudron de houille sont caractérisées par une proportion élevée d'hydrocarbures cycliques et par un dosage de 15 à 21% de phénols. Les fractions supérieures sont des huiles d'anthracène pauvres en phénols et bouillant au dessus de 280°.

Les huiles du lignite sont plus riches en carbures aliphatiques et contiennent moins de phénols.

Quant aux huiles minérales, elles sont constituées par des huiles de graissage dont les points d'ébullition sont des plus variés et même parfois par des huiles usagées d'automobiles²⁾. Elles contiennent une proportion variable d'hydrocarbures non saturés.

Les carbolineums dits « solubles » renferment une huile de goudron parfois additionnée d'huile de lignite ou d'huile minérale. Ils contiennent tous de l'eau et un émulseur alcalin ou neutre: savon d'oléine, de résine, carbonate de sodium ou soude caustique, algine ou naphatéate.

Cherchons donc une définition qui précise la composition et l'emploi des carbolineums bruts ou solubles.

Carbolineum brut.

Un carbolineum brut est un mélange complexe d'hydrocarbures, de phénols et de bases organiques. Les hydrocarbures sont cycliques ou aliphatiques, ils peuvent être partiellement chlorés ou nitrés.

Les carbolineums bruts servent exclusivement à imprégner les bois pour éviter les attaques des insectes et des champignons.

Les carbolineums bruts ont fait l'objet de prescriptions particulières que nous n'examinerons pas ici.

Carbolineum dit « soluble ».

Ce type de carbolineum est utilisé pour lutter contre certains parasites des arbres fruitiers ou d'ornement (mousses et lichens, champignons et insectes) et accessoirement pour désinfecter les terres.

¹⁾ L'historique du mot et du produit a été donné par *Houben et Hilgendorff*. Arb. Biol. Reichs. Land- u. Forstw. 14, Heft 2 (1925).

²⁾ Cf. *Poutiers et Genieys*, C. r. Acad. Agr. France 11, 22 avril (1925).

Un carbolineum soluble est une solution d'un émulseur alcalin ou neutre dans une huile complexe contenant des hydrocarbures cycliques et aliphatiques, des phénols et des bases organiques.

Par dilution avec de l'eau, il se forme d'abord une émulsion d'eau dans l'huile. Aux dilutions requises pour l'emploi, l'émulsion est du type huile dans l'eau.

Efficacité des carbolineums « solubles ».

Les essais pratiques ont précédé les recherches scientifiques et ont permis de préciser l'effet toxique que l'on peut attendre dans la lutte contre les principaux parasites. Ils ont fourni les premières indications sur le rôle des divers constituants du carbolineum.

Bien que dans certains cas le carbolineum permette de diminuer l'importance des attaques des champignons (cloque du pêcher, tavelure des pommes et des poires, etc.), c'est surtout comme insecticide d'hiver qu'il est apprécié et pour débarrasser les arbres des mousses et des lichens.

Pour abrégé nous condons en un tableau les principales observations pratiques faites récemment. Notons que l'efficacité dépend étroitement de la nature du produit employé. Les résultats expérimentaux devraient donc être toujours confrontés avec les données analytiques. Or, la carence de renseignements précis empêche le plus souvent cette confrontation. Tel qu'il se présente, le tableau I donne cependant d'intéressantes directives.

C'est à la suite des essais pratiques que les fabricants ont modifié leurs fabrications et la composition des huiles. C'est ainsi qu'*Engledow* signale qu'en Angleterre le carbolineum primitif fait place, à la suite des travaux de la station de Long-Ashton, à un carbolineum ne contenant que des fractions bouillant au-dessus de 280°, et que le nouvel ingrédient donne, à la concentration de 6%, les mêmes résultats pratiques que l'ancien à 10%. Dans le même sens, *Maag* en Suisse a réadapté son carbolineum aux exigences de la pratique et crée un nouveau produit très actif à la concentration de 5%.

En France, l'emploi des huiles d'antracène est très répandu et l'on utilise soit des préparations faites à la ferme¹⁾ soit un produit commercial (la Nivosine par exemple).

Tous les progrès réalisés dans l'élaboration de cet insecticide découlent de la pratique des traitements. Ajoutons, enfin que *l'examen chimique des carbolineums ne doit nullement prétendre se substituer à l'application pratique dont les résultats dûment contrôlés sont, actuellement, le seul critère sérieux de l'efficacité.*

2. ANALYSE CHIMIQUE DES CARBOLINEUMS.

Bien qu'on discute encore de la valeur de tel constituant du carbolineum, il est nécessaire de pouvoir procéder à la séparation et au dosage des composants les plus importants.

Les chiffres analytiques n'ont qu'un intérêt relatif du point de vue du contrôle de ces produits. *Ils présentent par contre une valeur de tout premier ordre s'ils sont confrontés avec les résultats d'essais biologiques.*

Le présent mémoire n'envisage que l'analyse chimique et la détermination des propriétés physiques de quelques carbolineums suisses et étrangers les plus employés. Le côté biologique du problème pourra faire l'objet d'une publication ultérieure.

Dans l'état actuel de nos connaissances, on convient de ne considérer comme utile à connaître que le dosage global des hydrocarbures (ou «huiles neutres»), des phénols (ou «huiles acides») et des bases lorsqu'il s'agit d'un carbolineum brut. On procède en outre

¹⁾ *Paillet*, C. r. Acad. Agr. France **16**, 181 (1930).

Tableau I.
 Quelques opinions récentes sur l'efficacité du carboléum soluble.

Auteurs et expérimentateurs	Contre les parasites suivants les résultats sont considérés comme :	Insuffisants ou mauvais
<p><i>Speyer</i></p> <p><i>Engeladow</i> (1929)</p>	<p><i>Satis/aisants ou certains</i></p> <p>Oeufs de: <i>Psylla mali</i> Schmidb. <i>Cheimatobia brumata</i> L. (10%) <i>Orgya antiqua</i> L. (7,5%)</p> <p>Oeufs de: Pucerons verts (4%) <i>Psylla mali</i> Schmidb. (6%) <i>Cheimatobia brumata</i> L. (10%)</p>	<p>Oeufs de: <i>Cheimatobia brumata</i> L. (4—6%) <i>Plesiocoris rugicollis</i> Fall. (4—6%) (à 10% résultats insuffisants)</p>
<p><i>Goodwin, Masset, le Pelley</i> .</p> <p><i>Balachowski</i> (1930)</p>	<p><i>Oeufs ou hibernants de pucerons:</i> <i>Aphis pomi</i> de Geer. <i>A. roseum</i> Bauer. <i>A. grossulariae</i> Kalt. <i>Rhopalosiphum prunifoliae</i> Fitch. <i>Eriosoma lanigerum</i> Hausm.</p> <p>Oeufs de <i>Psylla mali</i> Schmidb. <i>Cochemilles:</i> <i>Diaspis leperii</i> Sign. <i>Aspidiotus ostrocoformis</i> Curt. <i>Lecanium persicae</i> F. <i>Lepidosaphes ulmi</i> Fern.</p>	<p>Oeufs de: <i>Cheimatobia brumata</i> L. <i>Tortricides</i> diverses (efficacité 50—80%) <i>Argyrestia nitidella</i> Fabr. <i>Hyponomeuta malinellus</i> Zell. <i>Bryobia</i> Koch. sp. <i>Tetranychus telarius</i></p>
<p><i>Willaume</i> (1930)</p> <p><i>Maag et Suter</i> (1930/31)</p> <p><i>Götze</i> (1931)</p>	<p>Oeufs de <i>Psylla mali</i> (8%) (à 6% résultats insuffisants)</p> <p><i>Diaspis</i> (Dendrin à 13%) <i>Lecanium corni</i> Eché, jeunes (9,1%) <i>Eriosoma Lanigerum</i> (8% au moins)</p>	<p>Oeufs de: <i>Tetranychus telarius</i> (8%)</p> <p><i>Lepidosaphes ulmi</i> Fern. (même à 50% et plus)</p>

N. B. Les chiffres % entre parenthèses sont relatifs à la concentration du carboléum soluble pour laquelle l'effet a été constaté.

à une détermination des propriétés physiques des hydrocarbures et l'on peut éventuellement se proposer de séparer les carbures aliphatiques des carbures aromatiques.

Pour un carboléum «soluble», le travail analytique est le même; on le complète toutefois par un dosage de l'eau et des matières minérales. On peut encore doser l'émulseur et en déterminer la nature. Enfin, dans tous les cas, on examine l'émulsion prête à l'emploi sous le rapport de sa stabilité.

A. Analyse chimique des carboléums bruts.

Les méthodes classiques telles qu'elles sont décrites par *Houben* et *Hilgendorff*¹⁾ comportent quelques tours de main dont dépend étroitement la précision des résultats.

La même méthode appliquée par des opérateurs différents donne des résultats qui peuvent être fort discordants.

Il convenait donc d'établir quelles sont les précautions à prendre pour réduire au minimum les causes d'erreurs inhérentes à la méthode. La technique que nous avons adoptée après contrôle ne diffère pas de la méthode classique décrite par *Lunge*. Certains détails que nous y ajoutons présentent une importance que l'on ne pouvait pas soupçonner avant de faire une étude rigoureuse.

Description de la méthode.

Peser exactement dans un flacon de 80 cm³, 50 gr. environ de carboléum.

Transvaser dans un entonnoir à robinet de 2 litres de capacité muni d'un bouchon de verre fermant hermétiquement. Laver le flacon avec de l'éther. La quantité d'éther qu'on ajoute est de quelque 200 cm³. Puis on agite vigoureusement le mélange d'huile de goudron et d'éther avec 200 cm³ de soude caustique à 1,7% additionnée d'un peu de chlorure de sodium.

Séparer les deux couches et reprendre deux fois au moins la solution étherée avec chaque fois 100 cm³ de solution de soude caustique.

La solution étherée contient les hydrocarbures et les bases, la solution alcaline renferme les phénols souillés d'hydrocarbures entraînés.

La solution alcaline des phénolates est reprise deux fois au moins avec 100 cm³ d'éther chaque fois. Les deux portions d'éther sont réunies à la masse étherée principale.

I. Séparation des hydrocarbures et des bases.

La solution étherée est agitée trois fois au moins avec chaque fois 100 cm³ d'acide sulfurique à 4% contenant un peu de chlorure de sodium.

On réunit les solutions acides des bases et on l'agite deux fois avec de l'éther pour en extraire les hydrocarbures entraînés.

a. *Ces solutions étherées d'hydrocarbures* sont ajoutées à la solution étherée principale d'hydrocarbures. On lui ajoute du sulfate de sodium anhydre et on laisse reposer pendant une nuit ou une demi-journée.

La dessiccation étant achevée, on transvase dans un ballon à distiller taré de 250 cm³, dans lequel on a préalablement introduit un morceau de porcelaine poreuse; on lave le sulfate de sodium avec de l'éther. Puis on distille au bain-marie.

La distillation est la phase la plus délicate de l'opération, nous ne l'avons mise au point qu'après nombre de tâtonnements.

¹⁾ Loc. cit.

Le chauffage au bain-marie sous pression ordinaire ne suffit pas pour éliminer tout l'éther. Le ballon étant sorti du bain-marie, on le chauffe lentement sur une plaque d'amiante jusqu'à ce que le thermomètre marque 50° au plus et que le distillat présente une faible odeur d'hydrocarbures.

De cette façon, l'éther est entièrement éliminé et l'on ne perd qu'une minime quantité d'hydrocarbures.

On repèse le ballon après refroidissement.

Les hydrocarbures peuvent alors faire l'objet de deux examens :

1° par distillation fractionnée ;

2° par traitement au sulfate diméthylque ou à l'acide sulfurique pour séparer les carbures aliphatiques des carbures aromatiques.

b. La solution des sulfates des bases, réintroduite dans l'entonnoir à robinet, est neutralisée avec une solution concentrée de soude caustique.

Dès que le mélange s'est refroidi, on l'extrait trois fois avec 100 cm³ d'éther chaque fois. L'éther est séché sur du sulfate de sodium. La distillation s'opère dans les mêmes conditions que pour les hydrocarbures.

II. Dosage des phénols.

Chauffer prudemment la solution alcaline des phénolates, afin d'éliminer l'éther dissous. Neutraliser ensuite la solution alcaline avec l'acide chlorhydrique. Reprendre trois fois avec l'éther en utilisant chaque fois 100 cm³ de dissolvant.

La solution étherée des phénols est séchée sur du sulfate de sodium anhydre.

La distillation s'effectue dans un ballon taré en présence de quelques fragments de porcelaine poreuse, au bain-marie d'abord et ensuite sur une plaque d'amiante jusqu'à 110—120°.

Il passe alors une petite quantité d'hydrocarbures que l'on peut recueillir.

III. Dosage de l'eau.

Dans les huiles brutes comme dans les huiles solubles, nous dosons l'eau par entraînement au toluène dans l'appareil de *Gisiger*¹⁾.

Les hydrocarbures chlorés que l'on utilise avec succès dans divers cas ne conviennent pas toujours pour la détermination de l'eau dans les carbolineums solubles. En effet, si l'émulseur est très alcalin, il se produit une saponification des chlorures organiques qui peut troubler le dosage.

Pour un carbolineum brut, 100 gr. sont nécessaires. L'eau est recueillie dans un tube gradué de 5 cm³.

Pour un carbolineum soluble, l'importance de la prise dépend de la proportion d'eau qu'elle contient. 40 gr. suffisent en général lorsqu'on prend un tube gradué de 5 cm³.

L'huile est pesée directement dans le ballon de distillation. Si l'on ne dispose que d'une petite balance de précision, on pèse la prise dans un verre taré et l'on transvase dans le ballon. Le verre est rincé avec du toluène.

On mesure 50 cm³ de toluène dont la plus grande partie sert à laver le verre taré. Le tube gradué est mis en place et l'on verse le reste du toluène dans le manchon de l'appareil afin de mouiller la soupape de verre.

Entre les opérations de dosage, les tubes gradués restent remplis d'acide sulfurique concentré ou de mélange chromique.

B. Analyse chimique des carbolineums solubles.

Dans ses grandes lignes l'analyse d'un carbolineum soluble ne diffère pas de celle d'un carbolineum brut.

Pour ce qui concerne le dosage des phénols, une petite complication intervient car la solution alcaline contient les acides gras, résiniques ou naphthéniques qui constituent la base des émulseurs courants.

¹⁾ Construit par la Maison *Keller* à Bâle, cf.: *Gisiger*, Mitt. 18, 249 (1927).

Les sels de baryum de ces acides étant peu solubles dans l'eau, on opère de la façon suivante :

L'excès de soude de la lessive phénolique est neutralisé avec de l'acide chlorhydrique jusqu'au début de l'apparition d'un trouble.

On ajoute alors un excès d'une solution de chlorure de baryum à 15%, puis de l'eau de baryte à 2,5% en quantité approximativement égale à celle des phénols.

On agite énergiquement et l'on sépare le précipité des sels barytiques des acides gras ou résiniques par filtrage. Le précipité est lavé avec de l'eau de baryte, puis avec de l'eau pure.

Les solutions phénoliques sont saturées par l'acide chlorhydrique et le phénol est repris par l'éther comme il a été indiqué plus haut pour le cas des carboléums bruts.

Le dosage de l'émulseur constitue une vérification du travail analytique. Le contrôle agricole n'y trouve pas d'intérêt particulièrement utile mais bien l'industriel, soucieux de connaître le mieux possible le produit de la concurrence.

Le précipité des sels barytiques soigneusement récolté est remis en suspension dans de l'eau distillée. On ajoute un excès d'acide chlorhydrique afin de mettre les acides gras ou résiniques en liberté. On chauffe le liquide au bain-marie jusqu'à ce que les acides de l'émulseur soient rassemblés à la surface.

Si l'on suit la méthode de *Houben et Hilgendorff*, on ajoute de la paraffine afin de peser les acides gras ou résiniques sous forme d'un gâteau.

Le procédé n'est pas précis et doit être abandonné. Dans le cas particulier, le gâteau reste spongieux et retient énergiquement l'eau malgré toutes les précautions qu'on peut prendre.

Nous procédons comme suit :

Les acides de l'émulseur sont repris par un dissolvant organique approprié, de l'éther le plus souvent, lorsqu'il s'agit d'acides gras.

On sépare la couche étherée et on sèche l'éther sur du sulfate de sodium. On distille ensuite le dissolvant dans un erlenmeyer spécial imaginé par *Conte*¹⁾ et préalablement taré. On pèse ensuite l'erlenmeyer avec son résidu et l'on obtient le poids des acides de l'émulseur.

Si l'on veut opérer avec précision, on ajoute une quantité déterminée d'oxyde de plomb avant d'évaporer le dissolvant. La distillation étant achevée, on complète le séchage sous un vide de 12—15 mm. Les acides sont alors pesés comme sels de plomb et on calcule ensuite les résultats comme *anhydrides d'acides gras*.

C. Précision de l'analyse.

Dans les écarts parfois énormes que l'on constate entre les chiffres analytiques obtenus par divers chimistes opérant sur le même produit, il convient d'établir une discrimination entre les erreurs qui proviennent d'une application fautive de la méthode (d'un défaut d'habileté) et les erreurs inhérentes à la technique même des opérations.

La technique opératoire relève plus d'une manipulation de chimie organique que des méthodes de la chimie analytique classique. On en conclut que la précision de la détermination des constituants du carboléum ne peut atteindre celle d'un dosage gravimétrique ordinaire.

Cette constatation n'autorise nullement le chimiste agricole à considérer l'analyse du carboléum comme une opération grossière qu'on peut effectuer avec le minimum de soins.

¹⁾ Thèse Zurich, Poly. 1915.

Si la proportion exacte des constituants du carbolineum ne présente pas, du point de vue pratique et *pour le moment*, une très grande importance, les nécessités du contrôle exigent par contre, tant au laboratoire officiel qu'à l'usine, *l'application rigoureuse d'une méthode exacte*, ne serait-ce déjà que pour éviter des contestations entre le fabricant et le chimiste.

Ce sont ces considérants qui nous ont engagés à rechercher la cause des divergences entre les analyses d'une même huile de goudron et d'établir la précision de la méthode.

Le travail expérimental a consisté tout d'abord à préparer une huile type de goudron privée totalement des phénols et des bases puis rectifiée pour éliminer les fractions qui passent avant 180°. Nous avons utilisé le carbolineum brut de l'usine à gaz de Genève.

A une quantité déterminée de cette huile, nous ajoutons une quantité exactement pesée de phénol et de quinoléine purs pour reconstituer un carbolineum.

Des précautions spéciales doivent être prises lors de la pesée du phénol. Le dosage de l'eau dans le produit redistillé que nous avons employé était encore de 0,16%.

C'est à la suite de nombreux essais que nous avons fixé les détails importants et en apparence négligeables de l'analyse, tels qu'ils sont rapportés plus haut sous la rubrique « analyse des carbolineums ».

Voici, à titre d'exemple, une série de six analyses faites sur six échantillons de carbolineums synthétiques de composition différente et parfaitement déterminée.

Tableau 2.
Analyse de carbolineums synthétiques de composition déterminée.
Poids en gr.

Echantillon N°	Hydrocarbures		Phénol		Base	
	Pesé	Trouvé	Pesé	Trouvé	Pesé	Trouvé
1	41,5356	41,4470	13,1858	12,7600	2,9174	2,4980
2	39,9610	39,7240	10,2256	10,2969	1,6048	1,5910
3	39,7580	39,3590	9,7366	9,6920	2,2200	1,9602
4	41,9530	41,7820	5,7910	6,0176	1,9112	2,1792
5	39,7678	39,5720	7,3696	7,2810	1,2928	0,9320
6	41,5002	41,2422	4,0410	4,2834	0,9050	0,9250
Composition en % en poids						
Hydrocarbures		Phénol		Base		Total des substances retrouvées %
Théor.	Trouvée	Théor.	Trouvée	Théor.	Trouvée	
72,06	71,91	22,88	22,14	5,06	4,33	98,38
77,15	76,70	19,75	19,88	3,10	3,07	99,65
76,88	76,11	18,83	18,74	4,29	3,79	98,64
84,49	84,14	11,66	12,12	3,84	4,39	100,65
82,11	81,71	15,22	15,03	2,67	1,92	98,66
89,35	88,77	8,70	9,22	1,95	1,99	99,98

Pour les hydrocarbures, les résultats analytiques sont donc toujours approchés par défaut. Pour le phénol et la base, les erreurs sont tantôt positives, tantôt négatives.

Exprimée en gr. pour cent,

l'erreur moyenne d'un dosage d'hydrocarbures est de	0,54
l'erreur moyenne d'un dosage de phénol est de . . .	0,46
l'erreur moyenne d'un dosage de base est de	0,57

L'erreur d'une détermination d'eau par la méthode d'entraînement au toluène est faible (0,1—0,15%).

Comme nous avons chaque fois pris des quantités différentes des constituants, il est utile de traduire les erreurs relatives en valeur absolue.

En d'autres mots, si l'on avait à doser 100 gr. de chacun des constituants, l'erreur moyenne serait:

Pour les hydrocarbures	0,7%
Pour les phénols	2,8%
Pour les bases	15,00%
Pour l'eau	2,00%

Si nous envisageons un carbolineum soluble de composition moyenne avec 65% d'hydrocarbures, 15% de phénol, 4% de base, 5% d'eau, ces dosages pourront être déterminés avec la précision suivante:

	En %
Hydrocarbures	65-0,45
Phénols	15±0,42
Bases	4±0,60
Eau	5±0,01

Ainsi donc la mesure n'est pas grossière ainsi qu'on a voulu le faire entendre. Les résultats des dosages peuvent être déterminés avec une précision satisfaisante pourvu qu'on prenne quelques précautions. Il est cependant indéniable que l'analyse est délicate.

3. DÉTERMINATION DES CARACTÈRES PHYSIQUES DES CARBOLINEUMS.

Selon l'usage auquel on destine un carbolineum, les caractères physiques qu'il faut prendre en considération diffèrent.

Pour les carbolineums d'imprégnation, on a coutume de déterminer:

- a) la densité à 20°/4°.
- b) la viscosité à 20°.
- c) le point d'inflammation.
- d) le comportement à la distillation.

On exige impérieusement qu'il n'y ait pas de particules solides en suspension. En outre, le naphthalène et l'antracène doivent être éliminés afin qu'ils ne se séparent pas par refroidissement.

Ces mêmes propriétés physiques constituent d'importantes données si le carbolineum doit être émulsionné en vue du traitement des arbres fruitiers.

Si les huiles de goudron pures peuvent être examinées sans autre préparation, il n'en est pas de même des carbolineums solubles.

Deux voies se présentent: Ou bien l'on « casse » l'émulsion par un traitement approprié (selon les cas, chauffage de l'émulsion en présence d'une solution de chlorure de sodium ou de chlorure de calcium¹) et l'on sépare l'huile complexe pour l'examiner. Ou bien l'on étudie les propriétés physiques des hydrocarbures obtenus au cours de l'analyse chimique. En pratique, on constate qu'il est souvent très difficile d'obtenir une séparation parfaite de l'huile et de l'émulseur. Dès lors, il est illusoire de procéder à des mesures physiques sur un produit qui n'est pas homogène. *Il est préférable à notre sens d'étudier les hydrocarbures obtenus par le procédé analytique (voir p. 1033) et d'en déterminer le comportement à la distillation, la densité et la viscosité.*

Carbolineum brut.

Quelques huiles de goudron de houille obtenues dans les usines suisses sont utilisées sans autre traitement pour la préparation des carbolineums solubles. Il est donc utile d'étudier ces carbolineums bruts afin de juger s'ils sont utilisables comme carbolineums phytothérapeutiques.

Nous avons déterminé la densité à 20°, la viscosité, le point d'inflammation²) et le comportement à la distillation.

La densité a été prise au picnomètre à la température de 20°. La viscosité a été déterminée dans l'appareil d'Engler, elle est exprimée en degrés Engler à 20°.

L'appareil de Pensky a servi à fixer le point d'inflammation des huiles en vase clos. Les manipulations ont été faites avec les précautions d'usage.

La distillation des carbolineums est conduite dans un ballon d'Engler.

Carbolineums solubles.

Les hydrocarbures obtenus au cours de l'analyse ont été soumis à la distillation fractionnée. Nous avons renoncé à la détermination de la densité, de la viscosité et du point d'inflammation après avoir constaté que ces mesures faites dans ces conditions n'ont pas d'intérêt pratique. Elles ne peuvent être utilisées pour choisir une huile brute puisque ces mesures physiques sont faites sur un produit privé des phénols et des bases. A notre avis, *la distillation des hydrocarbures isolés présente une grande importance car l'efficacité du carbolineum dépend dans une très large mesure du point d'ébullition des hydrocarbures.* Il est plus simple et plus exact, du point de vue du contrôle, de fractionner les hydrocarbures isolés que de soumettre le carbolineum soluble complet à la distillation ou même que de

¹) *Martin*, J. Soc. Chem. Ind. 50, 91 (1931).

²) Les mesures de viscosité et du point d'inflammation ont été faites par M. J. Buffle, assistant au Laboratoire de Chimie Agricole. Les appareils nous ont été obligeamment prêtés par M. le Prof. Wenger, que nous remercions ici vivement.

distiller l'huile complexe obtenue en cassant l'émulsion; le mode opératoire que nous préconisons a d'autre part l'avantage de donner une idée plus complète sur la nature des constituants chimiques du carboléum. Bien entendu, la séparation des constituants comme les huiles de goudron, les huiles de lignite et les huiles minérales est impossible.

4. RÉSULTATS DES MESURES PHYSIQUES ET DE L'ANALYSE CHIMIQUE DES CARBOLÉUMS.

Carboléums bruts.

Voici le résultat de la détermination des caractères physiques ainsi que l'analyse de quelques carboléums provenant des usines à gaz suisses et de producteurs connus de carboléums bruts et solubles. Ces chiffres sont de nature à intéresser à la fois le chimiste et l'industriel.

Tableau 3.

Origine de l'échantillon	Caractères physiques			Analyse chimique (en %)			
	Densité	Viscosité (Engler à 20°)	Point d'inflammation	Hydrocarbures	Phénols	Bases	Eau
Genève	0,979	1,06	52°	71,14	24,01	4,17	0,53
Dottikon	0,955	1,09	44°	65,70	32,01	1,41	0,79
Bâle	1,047	1,94	75°	85,46	8,57	5,09	0,27
Pratteln (léger) .	0,995	1,15	58°	75,20	18,17	5,69	0,60
Pratteln (imprégn.)	1,091	91,3	146°	87,01	4,91	8,13	0,25
Avenarius	1,125	10,0	140°	87,81	2,27	7,90	0,42
Worms	1,007	1,28	82°	80,12	14,89	4,83	0,56

Ces carboléums bruts servent à la fabrication des produits « solubles ». Encore faut-il choisir la matière première avec discernement en tenant compte du *comportement à la distillation*.

Voici le résultat des fractionnements :

Tableau 4.

Comportement des hydrocarbures des carboléums bruts à la distillation.

Avenarius		Bâle		Dottikon		Genève	
t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids
240—270	3,1	—215	10,8	120—170	2,0	—150	9,6
270—300	21,4	215—230	18,7	170—185	67,6	150—180	38,1
300—310	10,1	230—270	18,4	185—212	29,1	180—200	28,5
310—370	49,3	270—320	29,2	> 212	1,3	200—230	14,2
> 370	16,1	320—350	7,7			230—250	2,5
		> 350	15,2			> 250	7,1

Tableau 4 (suite).

Pratteln (léger)		Pratteln (imprégnation)		Worms	
t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids
—130	2,1	—200	1,5	140—200	18,5
130—180	15,8	200—300	4,4	200—220	29,6
180—210	27,5	300—320	9,8	220—240	21,1
210—230	24,2	320—360	23,9	240—260	15,7
230—250	11,2	360—400	27,5	260—280	6,2
> 250	19,2	400—430	23,7	280—320	6,7
		> 430	9,2	> 320	2,2

Pour rendre plus apparents les caractères de la distillation des carbolineums bruts envisagés comme matière première pour la fabrication des carbolineums solubles, nous condensons les chiffres précédents dans le tableau suivant:

Tableau 5.

Comportement des hydrocarbures à la distillation (chiffres arrondis).

Usine à gaz ou distillerie	Début environ	Jusqu'à 200° %	Jusqu'à 270° %	au-dessus de 270° %
Genève	150°	76	93—95	5—7
Dottikon	120°	95	100	traces
Bâle	195°	10	48	52
Worms	140°	18	90	10
Pratteln léger . .	130°	57,1	91	9
Pratteln lourd . .	200°	1	4,7	94,7
Avenarius		très peu	3	97

Conclusions.

Les expériences biologiques faites avec les diverses fractions des huiles de goudron sont encore très incomplètes. Mais il semble bien se dégager de l'abondante littérature expérimentale, des deux faits suivants, que nous collationnons plus loin:

- 1) Les fractions inférieures à 200° sont moins efficaces que les fractions supérieures et plus corrosives pour les végétaux.
- 2) Les fractions les plus efficaces passent à partir de 250—270°. Elles endommagent moins les végétaux que les fractions inférieures ou les fractions distillant entre 200° et 250°.

À la lumière de ces constatations, nous pouvons interpréter les chiffres de nos distillations et conclure:

A) La plupart des huiles de goudrons livrées par les usines, en Suisse notamment, ne conviennent pas sans autre à la préparation des carbolineums phytothérapeutiques. Les huiles brutes simplement débenzolées contiennent trop de fractions légères. Les fractions qui passent pour les plus efficaces font défaut.

B) L'huile de goudron de l'usine de Bâle fait exception. La proportion relative des fractions lourdes et des fractions légères en fait une matière première intéressante.

C) Les huiles de goudron dans lesquelles dominent les fractions inférieures à 200° servent à préparer 3 ou 4 carbolineums phytothérapeutiques d'emploi étendu. Il serait désirable que les fabricants ajoutent au moins à leurs huiles originelles une proportion suffisante d'huile d'anthracène.

Carbolineums solubles.

De nombreux chiffres analytiques ont été publiés¹⁾. Tous ne sont pas utilisables. Certains sont entachés d'erreurs considérables ce qui montre bien qu'il était urgent d'attirer l'attention sur les difficultés ou du moins sur les particularités de la méthode d'analyse.

Nous condensons nos chiffres analytiques dans le tableau qui suit.

Tableau 6.
Densité et composition des carbolineums solubles.

Marque	Densité	Hydrocarbures %	Phénols %	Bases %	Matières minérales %	Eau %
1. Marques suisses:						
Agricola	0,9960	63,67	17,55	1,86	4,79	5,04
Athanor	0,9809	64,16	11,29	3,19	1,43	15,50
Fulliquet	0,9927	70,06	15,15	2,11	4,43	4,30
Helvetia	1,0210	58,60	21,30	3,92	3,36	8,25
Maag	1,0110	61,38	15,32	4,61	2,19	4,56
Maag extra (Véraline)	1,0402	67,06	10,18	4,64	2,40	5,31
2. Marques allemandes:						
Dendrin	1,0049	76,21	11,00	3,92	4,21	5,54
Karbowassol	1,0151	63,34	12,16	4,73	2,58	12,16
Pomona	1,0045	65,17	12,77	4,12	2,41	8,40
Schering-Kahlbaum	1,0515	77,85	5,82	4,34	3,78	7,80
3. Marques françaises:						
Nivosine	1,0491	75,06	5,82	4,84	3,85	5,25
(Puantrol ²⁾)	0,9906	90,54	—	1,24	2,16	5,15
4. Marques anglaises:						
Solcura	0,9986	69,51	12,90	5,79	4,61	6,73

Dans chaque cas, les hydrocarbures isolés du mélange complexe des huiles ont été soumis à la distillation fractionnée. Les chiffres du tableau 7 présentent une importance toute spéciale pour la comparaison des divers carbolineums entre eux.

¹⁾ Cf. *Houben et Hülendorff*, loc. cit.; *Weichherz*, Ch. Z. 54, 702 (1930); *Profft, C. Bakt. (II. Abt.)* 83, 127 (1931); *L. et J. Deshusses*, Mitt. 22, 305, (1931); *Jencic et Bajec*, Koll. Z. 55, 212 (1931); *Lindblom et Sjöberg*, Medd. Centralanstalt, försöksväsendet Jordbruks n° 397 (1931).

²⁾ Le puantrol est un produit spécial à base d'huiles de schistes. Il est préconisé comme tout autre carbolineum, pour le traitement d'hiver des arbres fruitiers.

Tableau 7.

Comportement des hydrocarbures des carbolineums solubles à la distillation.

<i>Agricola</i>		<i>Athamor</i>		<i>Fulliquet</i>		<i>Helvetia</i>	
t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids
—120	6,96	—100	13,3	—100	11,7	—180	6,2
120—170	19,80	100—150	13,2	100—200	40,8	180—230	54,9
170—190	19,75	150—200	36,1	200—230	15,3	230—250	13,9
190—220	25,27	200—230	18,0	230—250	8,1	250—300	4,2
220—250	19,80	230—250	4,5	250—300	1,7	> 300	20,8
250—270	0,73	> 250	14,9	> 300	22,4		
> 270	7,69						
<i>Maug</i>		<i>Maug extra (Véraline)</i>		<i>Dendrin</i>		<i>Karbowassol</i>	
t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids
—160	1,3	—210	2,5	—210	0,6	—200	3,3
160—200	19,3	210—230	19,8	210—250	43,2	200—230	41,9
200—230	28,6	230—250	31,3	250—300	15,2	230—250	19,8
230—250	15,2	250—280	19,1	300—340	22,5	250—300	11,6
250—300	11,0	280—300	11,0	> 340	18,5	> 300	23,4
> 300	24,6	> 300	16,3				
<i>Pomona</i>		<i>Schering</i>		<i>Nivosine</i>		<i>Solcura</i>	
t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids	t°	% en poids
—150	9,1	—190	2,1	—180	1,9	—200	3,4
150—200	30,2	190—230	10,7	180—230	5,5	200—230	20,7
200—230	15,7	230—250	10,7	230—250	8,4	230—250	25,3
230—250	16,5	250—300	23,0	250—300	17,0	250—300	32,1
250—300	11,4	> 300	53,5	> 300	67,2	> 300	18,5
> 300	17,1						

Les conclusions se dégagent d'elles mêmes de ces chiffres. Constatons que *les meilleurs carbolineums se rapprochent d'un type uniforme où les phénols n'ont plus l'importance qu'on leur attribuait autrefois, où la proportion d'hydrocarbures lourds augmente aux dépens des huiles qui passent au-dessous de 250°*. Les modifications dans la composition se font dans le sens qu'à précisé Engledow¹⁾ à la suite des recherches de la Station de Long Ashton: exclusion des fractions inférieures à 280°.

¹⁾ Cf. Engledow, Agricultural research in 1929 (by John Murray, Albemarle Street, London 1930).

Stabilité des émulsions.

Il est rigoureusement nécessaire que le carbolineum soluble forme une émulsion stable, car les huiles qui se séparent peuvent causer des brûlures aux arbres.

On exige couramment que l'émulsion à 10—15% ne se sépare pas en deux couches après 72 h. L'essai se fait en éprouvettes graduées de 100 cm³, bouchées à l'émeri.

Dans nos recherches, la plupart des carbolineums se sont montrés d'une stabilité suffisante après 72 h. Une exception doit être faite pour les carbolineums Athanor et Solcura. Ce dernier se sédimente légèrement après 72 h. à la concentration de 10%.

Il a paru, ces dernières années, des études très intéressantes sur les émulsions d'huiles de goudrons ou d'huiles du type benzène-phénol. On sait aujourd'hui qu'aux concentrations élevées l'émulsion est du type « eau dans l'huile ». L'inversion du type se produit à une concentration déterminée.

Ainsi, pour la Dendrin¹⁾ l'inversion du type d'émulsion se manifeste lorsque l'émulsion contient 54,2% d'eau. Aux dilutions ordinaires de 10% et au dessous, les émulsions sont du type huile dans l'eau.

*Jencic et Bajec*²⁾ ont examiné les carbolineums sous le rapport de l'aspect des émulsions, de leur viscosité, de leur densité, de leur stabilité, de la dimension de particules (à une concentration inférieure à 10% le diamètre des particules atteint 1 μ au plus, à 15% il est de 2 μ après 1 h. et de 3 μ au moins à 20%), de la tension superficielle, de la conductibilité électrique et de la cataphorèse.

Ces observations ont un intérêt purement scientifique.

5. ESSAI DE NORMALISATION DE LA COMPOSITION DES CARBOLINEUMS « SOLUBLES ».

L'emploi des carbolineums phytothérapeutiques est si répandu qu'il importe de préciser leur composition et leurs propriétés physiques. Les prescriptions légales ont toujours le mérite d'éliminer du marché les produits de qualité inférieure et de mettre le fabricant sérieux à l'abri d'une concurrence déloyale.

Dans le cas particulier, la composition à la fois complexe et variable des carbolineums rend le problème de la normalisation fort délicat. En outre, des divergences subsistent encore quant à la valeur des divers constituants. Les études expérimentales ne sont ni assez précises ni assez systématiques pour qu'elles aient comme conséquence logique des règles précises de normalisation. Il suffit donc que les prescriptions actuelles soient assez souples pour permettre une évolution rationnelle du produit et assez précises pour empêcher la fraude grossière. Les prescriptions doivent en tout cas tenir compte des faits expérimentaux les mieux établis.

Il est d'ores et déjà certain que les *propriétés physiques et la composition chimique d'un carbolineum « soluble »* ne renseignent que très

¹⁾ Weichherz, Koll. Z. 49, 158 (1929) (Système Xylène-Phénol-Oléate de sodium-eau); id. Ch. Z. 54, 702 (1930) (Analyses et propriétés des carbolineums solubles).

²⁾ Jencic et Bajec, Koll. Z. 55, 212 (1931).

imparfaitement sur la valeur du produit en tant qu'insecticide. Les prescriptions qui n'envisagent que cette face du problème et négligent les essais biologiques sont incomplètes, provisoires et ne correspondent donc qu'au minimum exigible.

Le problème comporte deux faces. D'une part le carbolineum doit posséder le plus grand pouvoir insecticide possible. D'autre part, son innocuité à l'égard de la végétation doit être totale.

Il est clair que cette double solution du problème ne peut être obtenue que par la collaboration étroite du chimiste et du biologiste.

Collationnons les faits les mieux établis, relatifs au pouvoir insecticide et à l'effet sur la végétation de divers constituants du carbolineum; passons en revue les prescriptions qui ont été formulées.

Il va de soi que nous éliminons toute opinion qui n'est pas basée sur des résultats bien contrôlés obtenus dans des circonstances *décrites avec précision.*

A. Hydrocarbures.

<i>Engledow (1929)</i>	<i>Götze (1921)</i>
<ol style="list-style-type: none"> 1. La fraction la plus efficace est celle qui passe au-dessus de 280°. 2. Les hydrocarbures (p. d'éb. = 190—280°) sont moins actifs. 3. La présence de phénols dans les hydrocarbures abaisse l'efficacité. 4. Les hydrocarbures lourds sont plus efficaces que le mélange ordinaire constituant le carbolineum. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Les fractions bouillant au-dessus de 260° sont les plus efficaces. 2. Les hydrocarbures sont plus actifs que les phénols et ces derniers sont plus efficaces que les bases. 3. Les hydrocarbures légers sont corrosifs; ils sont plus nocifs que les phénols et les bases à l'égard de la végétation.
<p style="text-align: center;"><i>Willaume (1930)</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Les hydrocarbures anthracéniques sont plus efficaces que les phénols et les bases. 2. Les fractions passant au-dessus de 270° sont les plus efficaces et les moins corrosives. 3. Les huiles de schistes sont efficaces, mais « leur action sur la végétation est moins satisfaisante ». 	<p style="text-align: center;"><i>Essais de pulvérisation:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 4. Les fractions à haut point d'ébullition sont corrosives. La fraction 200—240° est la plus corrosive. Au-dessus de 240°, la nocivité des huiles est moindre. 5. Les phénols et les bases sont plus corrosifs que les hydrocarbures. 6. Les fractions passant au-dessus de 200° sont seules utiles. 7. Les meilleures fractions passent au-dessus de 250°.

Prescriptions.

Diverses propositions ont été formulées:

a. *Industrie-Verband für Pflanzenschutz 1921.*

Le carbolineum doit contenir au moins 60% d'huiles totales. On peut tolérer l'addition de 25% au maximum d'huile de lignite.

b. *Industrie-Verband für Pflanzenschutz 1931 (cf. Profft.)*

Le carbolineum doit contenir 60% au moins d'huile de goudrons dont les 20% distillent au-dessus de 270°.

c. *Manuel suisse des matières auxiliaires 1929.*

Les émulsions de carbolineum (?) doivent contenir au moins 65% de carbolineum (?).

d. *Willaume 1930.*

Les carbolineums phytothérapeutiques devraient doser 50% d'huiles anthracéniques au moins¹⁾.

e. *Götze 1931.*

50% au moins du carbolineum total doit consister en huiles passant au-dessus de 200°.

Conclusions.

Les travaux les plus récents permettent de considérer comme acquis les points suivants:

1. Les fractions les plus efficaces sont constituées par les hydrocarbures ou huiles neutres.

2. Les fractions passant jusqu'à 200° n'ont pas d'intérêt.

3. Les fractions passant au-dessus de 250 ou 280° sont les plus efficaces et les moins corrosives pour la végétation.

En outre, on avance l'opinion que les huiles de lignite sont moins efficaces que les huiles de houille. Enfin, on envisage que certaines fractions du pétrole peuvent être incorporées au carbolineum sans inconvénient à condition que la proportion n'en dépasse pas 10%.

Notons en passant qu'il n'est pas certain que les huiles minérales du type employé aux Etats-Unis et récemment introduites en Europe ou fabriquées en Europe soient moins efficaces que les carbolineums; la comparaison reste à établir et réserve peut-être des surprises.

B. Les Phénols.

<p><i>Houben et Hilgendorff (1925)</i></p> <ol style="list-style-type: none">1. Les phénols endommagent pommier, poirier et prunier.2. Les crésols et surtout le m. crésol sont les plus défavorables.3. Les phénols dissous dans les huiles neutres du carbolineum sont moins nuisibles.4. Les phénols retardent la cicatrisation des plaies des arbres fruitiers.	<p>carbures lourds affecte peu l'efficacité de ces derniers.</p> <ol style="list-style-type: none">4. Les carbolineums à 4% de phénols donnent des résultats pratiques bons. Avec 20% de phénol, les résultats sont inférieurs.
<p><i>Engledow (1929)</i></p> <ol style="list-style-type: none">1. L'addition de phénols (p. d'éb. = 190—220°) et de phénols supérieurs (p. d'éb. = 280—300°) aux hydrocarbures diminue l'efficacité de ces derniers.2. L'addition de 20% de phénols (p. d'éb. = 190—220°) aux hydrocarbures légers diminue beaucoup l'efficacité de ces derniers.3. L'addition de 20% de phénols (p. d'éb. = 280—300°) aux hydro-	<p><i>Götze (1931)</i></p> <ol style="list-style-type: none">1. Les phénols ont un certain pouvoir insecticide.2. L'efficacité des phénols est d'autant plus marquée que le point d'ébullition est plus élevé.3. L'ordre d'efficacité décroissant est le suivant: hydrocarbures-phénols-bases.4. Les phénols sont plus corrosifs que les hydrocarbures.
	<p><i>Lindblom et Sjöberg (1931)</i></p> <p>La présence d'une proportion élevée de phénols n'accroît pas l'efficacité des carbolineums.</p>

¹⁾ *Willaume, C. r. Acad. Agr. France, 16, 188 (1930).*

Prescriptions.

- a. *Industrie-Verband für Pflanzenschutz 1921* (cf. *Weichherz*).
Le dosage limite des phénols dans le carbolineum non dilué est de 25% au plus.
- b. *Houben et Hilgendorff 1925*.
On peut fixer une limite supérieure du dosage en phénol. Les résultats analytiques sont confrontés avec la mesure de la stabilité des émulsions.
L'émulsion prête à l'emploi ne doit pas contenir plus de 10% de phénols.
- c. *Manuel suisse des matières auxiliaires 1929*.
Les émulsions de carbolineum (?) doivent contenir 25% de phénols.
- d. *Nachrichtenblatt f. Pflanzenschutz 1931* (cf. *Profft*).
Le carbolineum brut utilisé comme matière première ne doit pas contenir plus de 15% de phénols.
- e. *Götze 1931*.
On peut admettre un dosage limite de 15% mais un dosage de 20% est sans inconvénient.

Conclusions.

1. Les phénols ont un certain pouvoir insecticide.
2. L'efficacité des phénols est moindre que celle des hydrocarbures bouillant au-dessus de 200°.
3. Les phénols sont corrosifs pour la végétation.
4. Il n'y a pas lieu d'augmenter artificiellement le titre des carbolineums en phénol.
5. Il est au contraire prudent d'en limiter le dosage à 15%. Cette limite tient compte des intérêts de la pratique et de ceux de l'industrie. Elle permet, cas échéant, l'utilisation des carbolineums bruts non déphénolés des usines à gaz (voir les résultats analytiques p. 1039).

C. Les Bases.

<i>Houben et Hilgendorff (1925)</i>	<i>Götze (1931)</i>
1. La quinoléine (p. d'éb. = 239°) endommage le pommier, le poirier, le prunier et, dans une moindre mesure le cerisier.	1. Les bases possèdent un certain pouvoir insecticide.
2. La pyridine plus volatile (p. d'éb. = 115°) est moins corrosive.	2. Ce dernier est d'autant plus marqué que le point d'ébullition est plus élevé.
3. Ces deux bases mais surtout la quinoléine ont un effet défavorable sur la cicatrisation des plaies.	3. Les bases sont toutefois moins efficaces que les phénols et surtout que les hydrocarbures.
	4. Dans les essais de pulvérisations, les bases se montrent plus corrosives que les hydrocarbures.

Prescriptions.

- a. *Willlaume 1930*.
Le carbolineum soluble doit contenir 4% de bases au plus.
- b. *Nachrichtenblatt f. Pflanzenschutz 1931*.
Le carbolineum brut ne doit pas contenir plus de 4% de bases.
- c. *Götze 1931*.
La limite du dosage est de 5%. Il ne faut pas en abaisser trop le titre puisqu'elles ont un pouvoir insecticide certain.

Conclusions.

1. Les bases sont un constituant très secondaire du carboléum.
2. La limite supérieure de 5% tient compte de la teneur en bases des carboléums originels et n'entrave donc pas les fabrications. Elle donne aussi satisfaction au cultivateur.

Les analyses de carboléums solubles publiées après le mémoire classique de *Houben et Hilgendorff* (1925) justifient nos conclusions et les propositions de normalisation que nous formulons plus loin. Voici des chiffres publiés par quelques auteurs.

Dosages limites en:	<i>Profft</i> (1931)	<i>Lindblom et Sjöberg</i> (1931)	<i>Deshusses</i> (1931—1932)
Huiles totales	59,7—92%	67,5—93,6%	78,6—91,1%
Phénols . . .	3 —19,2	2,8— 8,4	5,8—21,3
Bases	2,6— 4,8	1,3— 5,8	1,2— 5,8

Dix échantillons sur les 12 analysés par *Profft* contiennent plus de 75% d'huile. Nous observons en outre que les analyses des deux échantillons inférieurs sont sujettes à caution.

Les auteurs suédois mentionnent 8 analyses dont 7 donnent plus de 75% d'huile.

Tous les carboléums utilisés en Suisse dosent plus de 75% d'huile.

Propositions de normalisation.

Si, comme la logique l'impose, on veut tenir compte à la fois des données analytiques et des essais biologiques, on en vient à admettre la coexistence sur le marché des deux types suivants de carboléums solubles (cf. p. 1042).

a. Le carboléum à base d'huile d'anthracène (type *Nivosine*, *Schering*) est préconisé en France et en Angleterre. En Allemagne il est moins fréquent.

Ce type de carboléum correspond le mieux semble-t-il aux exigences qui se dégagent des expériences modernes et au type vers lequel on s'achemine graduellement.

b. Les carboléums où dominent les fractions 200—250° (*Véraline* de *Maag*, *Dendrin*, etc.), où la fraction inférieure à 200° est fortement réduite sont très courants et leur efficacité est indiscutable.

Il nous paraît donc que les deux types d'insecticides ont leur raison d'être. La constitution du premier se recommande des recherches biologiques modernes, celle du second des résultats obtenus dans la pratique des traitements depuis plusieurs années.

Voici quelles sont la définition, la description et les normes auxquelles répond chacun de nos deux types de carboléum.

Prescriptions communes aux deux types

a. Un carbolineum soluble est une solution d'un émulseur dans des huiles de goudron de houille.

b. L'émulsion à 10—15% obtenue avec l'eau distillée en éprouvette close est homogène et stable même après 72 heures.

c. Le carbolineum soluble ne doit pas contenir de particules solides, il se maintient fluide entre 5 et 10° et ne dépose pas de matières solides à ces températures.

d. Le carbolineum soluble contient 75% au moins d'huiles totales et 10% d'eau au plus.

e. La proportion de phénols ne doit pas dépasser 15% et celle des bases 5%.

f. On peut tolérer l'addition de 25% d'huile de lignite ou de 10% d'huile minérale distillant au-dessus de 200°.

Prescriptions particulières.

Type 1 à base d'huiles d'antracène.

Les hydrocarbures ou huiles neutres sont constitués par des fractions passant dans la proportion minimum de 50% à partir de 250°.

Dix pour cent au plus distille au-dessous de 200°.

Type 2 à base d'huiles moyennes.

80% au moins des hydrocarbures ou huiles neutres distille au-dessous de 200°.

RÉSUMÉ.

1. Le présent mémoire a pour but d'étudier la composition des carbolineums bruts et solubles utilisés en Suisse, de collationner les renseignements bibliographiques les plus importants et d'établir les principes d'une réglementation.

2. La méthode d'analyse des carbolineums bruts a été soumise à un contrôle serré. Quelques détails de manipulation que nous avons signalés influencent beaucoup la précision des résultats.

3. La précision de la méthode a été établie pour le dosage des hydrocarbures, des phénols, des bases et de l'eau, en utilisant un carbolineum de composition rigoureusement connue comme produit de comparaison.

4. Le dosage de l'eau a été effectué par entraînement des vapeurs par le toluène.

5. Les données analytiques montrent que les huiles de goudron non déphénolées des usines à gaz ne peuvent servir sans autre rectification à la préparation des carbolineums solubles.

6. Certains carbolineums solubles contiennent trop de fractions passant avant 200°.

7. On peut distinguer deux types de carbolineums solubles. L'un est à base d'huile d'antracène et l'autre contient essentiellement des huiles moyennes.

8. Pour chacun de ces deux types des propositions de normalisation ont été énoncées. Elles tiennent compte des exigences de la pratique des traitements, des tendances modernes qui se dégagent des observations biologiques ainsi que du point de vue des industriels.

Laboratoire de Chimie agricole, Châtelaine/Genève.

Über die optische Aktivität von Aluminiumbrenzcatechinat

von W. D. Treadwell mit G. Szabados und E. Halmann.

(27. VI. 32.)

Unter den Elementen der zweiten Achterperiode ist Aluminium dasjenige Metall, welches die Koordinationszahl 6 in seinen komplexen Verbindungen am meisten betätigt. Im Vergleich zu seinen Nachbar-elementen Magnesium und Silicium tritt dafür beim Aluminium die Koordinationszahl 4 weniger häufig auf. Besonders leicht gelingt der Nachweis der koordinativen Sechswertigkeit des Aluminiums in seinen Verbindungen mit β -Diketonen und mit Dicarbonsäuren, im ersten Fall durch den Parachorwert¹⁾, im zweiten Fall durch die Isolierung einer optisch aktiven Form des Komplexes²⁾. Weniger leicht scheint die Bestimmung der koordinativen Wertigkeit des Aluminiums in seinen Verbindungen mit mehrwertigen Phenolen.

Brenzcatechin bildet mit zahlreichen dreiwertigen Metallionen, so auch mit Aluminium, bis ins alkalische Gebiet stabile, leicht lösliche Brenzcatechinate, die von *Weinland* und seinen Schülern zuerst genauer untersucht worden sind³⁾. *Weinland* nimmt an, dass in den Metall(III)tribrenzcatechinaten das Zentralatom 6 Koordinationsstellen besetzt hat, und schreibt daher diese Komplexe wie folgt:



*H. Reihlen*⁴⁾ vertritt dagegen die Ansicht, dass das Zentralatom in diesen Komplexen koordinativ 4-wertig ist: 3 Stellen sollen vom Brenzcatechin besetzt sein, während die vierte Stelle von einer sehr fest gebundenen Wassermolekel eingenommen wird. *Reihlen* formuliert daher den Metall(III)tribrenzcatechinkomplex wie folgt:



Zwischen den Formen 1) und 2) könnte allenfalls ein Gleichgewichtszustand angenommen werden. Auf die Anwesenheit des *Weinland*'schen Komplexes müsste in der einfachsten Weise, durch Feststellung seiner optischen Aktivität, geprüft werden können.

Ein Zentralatom mit der Koordinationszahl 4 kann nur mit 4 verschiedenartigen Liganden optisch aktiv werden, wobei bekanntlich eine unbesetzte Stelle, ein „lone pair“ von Elektronen, als selb-

¹⁾ *Sugden*, The Parachor and Valency, S. 147.

²⁾ Oxalatkomplex, vgl. *Wahl*, B. 60, 399 (1927).

³⁾ *Weinland* und *Denzel* B. 47, 737 (1914).

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* 123, 173 (1922); *ibid.* 124, 275 (1922).

ständige Gruppe zählen kann, wie *Phillips*¹⁾ an einer Reihe von Sulfoxyden gezeigt hat.

Aus der allgemein angenommenen Vorstellung, dass den Koordinationszahlen stabile, räumlich orientierte Elektronengruppen zugrunde liegen, muss geschlossen werden, dass drei 2-wertige Liganden mit einem koordinativ 6-wertigen Zentralatom stets optisch aktive Komplexe bilden. Wir haben daher versucht, das Aluminiumbrenzcatechinat in seine optisch aktiven Formen zu spalten, was leicht gelingt, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Da die Strychninsalze des Aluminiumbrenzcatechinates schwerlöslich sind, so konnte die Trennung in die optischen Isomeren nach dem Verfahren durchgeführt werden, das zuerst von *A. Werner* bei den Oxalatosalzen verwendet worden ist²⁾. Wegen der Schnelligkeit, mit der sich die Salze racemisieren, dürfen die aktiven Formen nur wenige Minuten und bei tiefer Temperatur in Lösung gehalten werden, bevor die Messung ihrer Drehung erfolgt. Man extrahiert daher aus dem Gemisch der Strychninsalze die leichterlösliche Komponente, nämlich das l-Strychnin-d-Salz, durch portionenweises Behandeln mit kleinen Mengen eisgekühlten Wassers. Anfänglich steigt dabei die Linksdrehung des Rückstandes stetig an, erreicht dann aber schon nach 4—6 Waschungen, mit denen etwa zwei Drittel der ursprünglichen Substanz weggelöst werden, einen konstanten Wert. An diesem Punkt ist, wenn wir von Mischkrystallbildungen absehen, das leichter lösliche l-Strychnin-d-Salz vollständig ausgewaschen. Zur Bildung des leichtlöslichen Kaliumsalzes verreibt man den Rückstand mit feingepulvertem Kaliumjodid und möglichst wenig eiskaltem Wasser, wobei das sehr schwer lösliche Strychninjodid vollständig als Niederschlag zurückbleibt. Die wässrige Lösung muss nun sofort durch eine Nutsche in eine Flüssigkeit abgesaugt werden, welche das Kalium-Aluminium-Brenzcatechinat vollständig zur Fällung bringt. Unsere Versuche ergaben, dass sich hierfür ein grosser Überschuss an Aceton am besten eignet. Sobald der Niederschlag sich filtrierbar abgesetzt hat, wird er abgenutscht und sofort zur Messung seiner Drehung in wässriger Lösung verwendet.

Vorversuche mit Oxalatosalzen des Chroms und Aluminiums zeigten uns, dass wir die Methodik richtig handhabten, da die von uns gefundenen Drehungswerte den Angaben der Literatur entsprachen. Durch besondere Kontrollversuche überzeugten wir uns, dass das Strychnin bei der Umsetzung mit Kaliumjodid jeweils vollständig gefällt wird. Die Spuren von Strychnin, welche nach der Umsetzung mit Kaliumjodid in der Lösung verbleiben, können auf keinen Fall die Drehung der Metallkomplexe merklich beeinflussen.

¹⁾ Soc. 127, 2552 (1925).

²⁾ B. 45, 3061 (1912).

Die Racemisierung sowohl der Strychnin- wie der Alkalisalze des Chorm(III)trioxalatkomplexes verläuft monomolekular, mit einer Halbwertzeit von 30—45 Minuten. Als Beispiel sei aus unsern Bestimmungen der zeitliche Rückgang der Drehung von l-K₃[Cr(Ox)₃] angeführt.

0,5 proz. wässrige Lösung von l-K₃[Cr(C₂O₄)₃] bei 16° C; Schichtlänge 5,16 cm;
Beobachtung bei der Wellenlänge 430,8 m μ .

Zeit der Beob. in Minuten	Drehung in Graden	Geschwindig- keitskonstante nach Gleichung 3)
0	2,55	—
15	1,90	0,0196
30	1,41	0,0198
45	1,05	0,0197
60	0,78	0,0197 <i>K</i> _{mittel} =
75	0,57	0,0200 0,01985
90	0,41	0,0203
105	0,32	0,0198
120	0,24	0,0197
135	0,17	0,0201

Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha} \quad \dots \quad 3)$$

ist in der letzten Spalte der obigen Tabelle angeführt und liefert für die Halbwertzeit:

$$t = \frac{\ln 2}{0,4343 \cdot K} = 34,9 \text{ Minuten,}$$

was auch aus der graphischen Darstellung der Drehungen mit bemerkenswerter Genauigkeit abgelesen werden kann. Mit ähnlicher Geschwindigkeit racemisieren sich die optisch aktiven Aluminiumkomplexe, so dass zum Nachweis ihrer Drehung rasches Arbeiten erforderlich ist.

Zur Herstellung von (NH₄)₃[Al(O₂C₆H₄)₃] wurden 17 g Aluminiumsulfat in der Hitze mit verdünntem Ammoniak gefällt. Der gewaschene Niederschlag wurde in 250 cm³ Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 33 g Brenzcatechin in 100 cm³ konz. Ammoniak versetzt, wobei sich das Hydroxyd rasch löst. Sowie die Lösung erkaltet ist, hat sich schon der grösste Teil des feinkristallinischen Komplexsalzes abgeschieden. Da sich der Niederschlag an der Luft rasch dunkel färbt, saugt man den Krystallbrei sofort auf einer grossen Nutsche ab. In Wasser löst sich das Komplexsalz sehr leicht und mässig in heissem Alkohol; in Aceton ist es praktisch unlöslich.

Zur Umwandlung in das Strychninsalz lässt man eine wässrige Lösung von 5 g des Brenzcatechinates langsam in eine wässrige Lösung von 15 g Strychninsulfat einlaufen, wobei sich ein Gemisch von l-Strychnin-l-Komplex und l-Strychnin-d-Komplex als sehr schwerlöslicher, grauer Niederschlag abscheidet.

10 g dieses Niederschlages wurden nun bei 10° C mit je 20 cm³ verrührt und die Lösung durch eine Nutsche abgesaugt. Während vier Waschungen stieg dabei die Linksdrehung des Rückstandes, welche in 0,3—0,5-proz. alkoholischer Lösung gemessen wurde, von $[\alpha]_D = 10^\circ$ auf 39,2°. Bei weiteren vier Waschungen änderte sich die Drehung des Rückstandes nicht mehr. Es gelingt demnach, das leichterlösliche l-Strychnin-d-Brenzcatechinat praktisch vollständig mit Wasser zu extrahieren.

Zur Darstellung des l-K₃[Al(O₂C₆H₄)₃] \cdot 1,5 aq wurden 18 g l-Strychnin-l-Aluminiumbrenzcatechinat mit 5 g Kaliumjodid in 35 cm³ Wasser verrieben und nach einer Minute in 600 cm³ auf 10° C gekühltes Aceton abgenutscht. Dabei fällt das l-K₃[Al(O₂C₆H₄)₃] sofort als äusserst feinkrystallisierter Niederschlag aus. Es dauert einige Zeit, bis sich derselbe abgesetzt hat und gut filtrierbar geworden ist. Strychnin konnte in dem Niederschlag nicht mehr nachgewiesen werden.

In einer 0,081-proz. Lösung des Kaliumbrenzcatechinates konnte eine Linksdrehung von 0,05°, entsprechend einer spezifischen Drehung $[\alpha]_D$ von 61,7° mit Sicherheit abgelesen werden.

Zusammenfassung:

Es wurde festgestellt, dass das Strychninsalz des Aluminiumbrenzcatechinates aus 2 optischen Antipoden besteht.

Vom schwerlöslichen l-Strychnin-l-Aluminiumbrenzcatechinat konnte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D$ 39,2° gemessen werden.

Am l-Kalium-Aluminiumbrenzcatechinat konnte eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = 61,7^\circ$ gemessen werden. In diesem Brenzcatechinat ist somit das Aluminium koordinativ 6-wertig.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.

Zur Kenntnis der Chlorierung von Aluminiumoxyd mit Chlor und Kohle

von W. D. Treadwell und L. Terebesi.

(7. VII. 32.)

Über die Darstellung von Aluminiumchlorid durch Erhitzen von Aluminiumoxyd mit Kohle im Chlorstrom sind in den letzten Jahren mehrere Arbeiten publiziert worden, welche vorwiegend die präparative Seite des Problems behandeln. Die verschiedenartigsten Ausführungsformen dieser Reaktion sind auch durch eine grosse Zahl von Patenten geschützt worden, welche das Interesse bekunden, das die Technik an diesem Vorgange hat¹).

Für die Bildung des Chlorids aus dem Aluminiumoxyd fehlen noch genauere Angaben über die Wärmetönung und Affinität. Wir haben daher versucht, diese Daten nach Angaben der Literatur und einigen eigenen Messungen zu ergänzen. Vom kinetischen Standpunkte aus interessierte uns ferner die Frage, ob bei der Bindung des Sauerstoffs durch den festen Kohlenstoff das Generatorgasgleichgewicht zur Einstellung gelangt. Es könnte analog zum Hochofenprozess die Bindung des Sauerstoffs derart erfolgen, dass das Generatorgasgleichgewicht nach der Seite des Kohlendioxyds verschoben wird. Es wäre aber auch denkbar, dass die Bildung des Aluminiumchlorids unter Entwicklung von Kohlenoxyd am schnellsten verläuft und somit mehr Kohlenoxyd im Endgas erscheint als dem Generatorgasgleichgewicht entspricht, wie wir tatsächlich gefunden haben.

1. Wärmetönung und Affinität der Chlorierung.

Die Umwandlung von Aluminiumoxyd mit Chlor und Kohle in das Chlorid wird von *G. O. Seward* und *F. v. Kugelgen*²) als schwach exotherm bezeichnet. Diese Ansicht wird bestätigt durch verschiedene amerikanische Beobachter, so von *M. Shoeld*³) und der *Gulf Refining Co.*⁴), in Gegensatz zu den Angaben von *G. H. King* und *G. I. Roberts*⁵) und von *L. S. Abbott*⁶). Auch vom *Verein für*

¹) Vgl. z. B. *O. C. Ralston*, Techn. Paper 321 (1923); *A. M. MacAfee*, Ind. Eng. Chem. 21, 670 (1929); Chem. Met. Eng. 36, 422 (1929); *C. Wurster*, Z. angew. Ch. 43, 877 (1930). Eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur von *Oersted* (1828) bis Ende 1931 befindet sich in der demnächst erscheinenden Dissertation von *L. Terebesi*.

²) U. S. P. 1 147 832 (1915).

³) U. S. P. 1 375 116 (1921).

⁴) Norw. P. 33 718 (1922); Schwz. P. 97 867, Kl. 36 m (1923); D. R. P. 397 673, Kl. 12 m (1924).

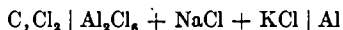
⁵) U. S. P. 1 268 015 (1918).

⁶) U. S. P. 1 308 885 (1919).

*chemische und metallurgische Produkte in Aussig*¹⁾ ist die Chlorierung des Aluminiumoxyds mit Chlor und Kohle als endotherm bezeichnet worden. Diese Angaben stehen aber nicht nur im Gegensatz zu den obengenannten Befunden, sondern auch zu den neuesten Angaben von *C. Wurster*²⁾ und neuen Patenten der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*³⁾.

a) Die Bildungswärme des Aluminiumoxyds wurde neuerdings von *A. W. Roth* und *D. Müller*⁴⁾ zu $380,8 \pm 0,4$ kcal bestimmt und somit der alte Wert von *D. Berthelot*⁵⁾ (380,2 kcal) bestätigt. Da diese Bestimmungen in der kalorimetrischen Bombe erfolgten, beziehen sich diese Wärmetönungen offenbar auf α -Ton-erde. Nach derselben Methode haben *J. E. Moose* und *S. W. Parr*⁶⁾ nur 375,8 kcal/Mol gefunden, was offenbar zu niedrig ist. Für unsere folgenden Berechnungen wählen wir den Wert von *Roth* und *Müller* von 380,8 kcal.

b) Die Bildungswärme des festen wasserfreien Aluminiumchlorids ist jeweils indirekt aus der Lösungswärme des Chlorids und der Lösungswärme des Aluminiums in verdünnter Salzsäure bestimmt worden. Auf Al_2Cl_6 bezogen fand *J. Thomsen*⁷⁾ hierfür 322 kcal und *D. Berthelot*⁸⁾ den wenig höheren Wert von 323,6 kcal. Eine Neubestimmung von *W. Klemm* und *E. Tanke*⁹⁾, welche die Lösungswärme des Aluminiums in Salzsäure nach *T. W. Richards* und *L. L. Burgess*¹⁰⁾ benützen und die Lösungswärme des Al_2Cl_6 neu bestimmten, ergibt für die Bildungswärme desselben den wesentlich höheren Wert von 340 kcal. Zugunsten dieses höheren Wertes scheinen auch die Messungen zu sprechen, die der eine von uns schon vor einigen Jahren zusammen mit *H. Probst* an der Kette



ausgeführt hat und welche die folgenden Werte der E. M. K. als Funktion der Temperatur ergeben hatten.

Tabelle 1.

Temp. . .	113	118	126,5	145,5	152	177,6	°C
E. M. K. .	2,115	2,101	2,092	2,073	2,067	2,044	Volt

¹⁾ D. R. P. 455 266, Kl. 12 m (1928).

²⁾ Z. angew. Ch. **43**, 877 (1930).

³⁾ E. P. 275 116, 275 945 (1926); F. P. 631 498 (1927), 636 339 (1928), 636 585 (1930); Oe. P. 114 181 (1929); D. R. P. 480 079, Kl. 12 n (1929); 525 186, Kl. 12 m (1931); 527 035, Kl. 12 m (1931).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. [A] **144**, 257 (1929).

⁵⁾ Ann. chim. phys. [7] **22**, 481 (1901).

⁸⁾ Ann. chim. phys. [5] **15**, 199 (1878).

⁶⁾ Am. Soc. **46**, 2656 (1924).

⁹⁾ Z. anorg. Ch. **200**, 364 (1931).

⁷⁾ J. prakt. [2] **11**, 256 (1875).

¹⁰⁾ Am. Soc. **32**, 431, 1176 (1910).

Diese Potentiale, die wir mit allem Vorbehalt als provisorische Messungen anführen, werden durch die Gleichung

$$E = 2,492 - 0,001 \cdot T \dots \dots \dots 1)$$

dargestellt. Die Messungen wurden mit einem Elektrolyten ausgeführt, der einen Überschuss von Aluminiumchlorid enthielt, und dessen Dampfdruck schätzungsweise $\frac{1}{10}$ von demjenigen des Aluminiumchlorids betrug. Damit findet man mit Hilfe der *Helmholtz'schen* Gleichung für die Bildungswärme des gasförmigen Al_2Cl_6 317,5 kcal. Durch Zufügen der Kondensationswärme von 27,4 kcal (vgl. unter c) folgt dann für die Bildungswärme des festen Al_2Cl_6 344,9 kcal, ein Wert, welcher die Bestimmung von *Klemm* und *Tanke* stützt. Mit der genauen Messung der E. M. K. der Aluminium-Chlor-Kette unter Kontrolle der Dampftension des Elektrolyten sind wir beschäftigt.

c) Die Kondensationswärme des Aluminiumchlorids konnte aus Tensionsmessungen berechnet werden, die der eine von uns schon vor mehreren Jahren mit *H. Probst* ausgeführt hat. Zu diesen Versuchen diente Aluminiumchlorid, welches durch Sublimation über metallisches Aluminium sorgfältig gereinigt worden war. Zur Tensionsmessung wurde eine von *H. Vermehren*¹⁾ skizzierte Apparatur benützt. Das Aluminiumchlorid wurde hierbei in einem evakuierten Kölbchen in einem Ölbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Das Kölbchen trug einen Quecksilber-Verschluss, der ebenfalls in die Heizflüssigkeit tauchte und gleichzeitig als Druckanzeiger diente. Zur Messung der Tension wurde das Ölbad

Tabelle 2.

Temp. °C	Temp. abs.	Dampfdruck mm Hg	in Atm.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	log Dampfdruck mm Hg
115,5	388,6	5	0,007	2,573	0,699
125,5	398,6	12	0,016	2,509	1,079
136,0	409,1	32	0,042	2,444	1,505
144,2	417,3	56	0,074	2,396	1,748
154,3	427,4	127,5	0,168	2,340	2,106
163,3	436,4	251	0,330	2,292	2,400
170,6	443,7	433	0,570	2,254	2,636
177,0	450,1	679	0,893	2,222	2,832
178,5	451,6	724,5	0,953	2,214	2,860
181,2	454,3	932	1,226	2,201	2,969
188,5	461,6	1452	1,911	2,166	3,162
193,3	466,4	1770	2,329	2,144	3,248
200,0	473,1	2052	2,700	2,114	3,312
203,0	476,1	2194	2,821	2,100	3,341

¹⁾ Vgl. *A. Stähler*, Handb. d. Arbeitsmethoden d. anorg. Ch., II, S. 921 (1925).

Die Entropie beim Siedepunkt ist nach der *Trouton'schen* Regel in der Fassung von *W. Nernst*¹⁾ gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{L_s}{T_s} = 9,5 \log T_s - 7 \cdot T_s \cdot 10^{-3} \dots \dots \dots 4)$$

Mit unseren Werten $L_s = 10170$ cal und $T_s = 435$ ergibt sich für

$$\frac{L_s}{T_s} = 23,4 \text{ und } 9,5 \log T_s - 7 \cdot T_s \cdot 10^{-3} = 22 \dots \dots \dots 4a)$$

Aus der nahen Übereinstimmung der beiden Werte geht wohl hervor, dass Al_2Cl_6 keine nennenswerten Assoziationen mehr in der flüssigen Phase erfährt. Im selben Sinne spricht auch der Umstand, dass der Quotient aus der absoluten Siedetemperatur und der kritischen Temperatur²⁾ zu

$$\frac{T_s}{T_k} = \frac{435}{630} = 0,68 \dots \dots \dots 5)$$

gefunden wird, während nach *C. M. Guldberg*³⁾ und *Ph. Guye*⁴⁾ diese Konstante für nicht assoziierende Flüssigkeiten im Mittel 0,66 beträgt.

e) Kritischer Druck und chemische Konstanten. Da flüssiges Al_2Cl_6 offenbar nicht assoziiert ist, wird auch die *P. Walden'sche* Beziehung⁵⁾ für den kritischen Druck, p_k :

$$p_k = 12,46 \cdot \frac{T_s}{V_s} \dots \dots \dots 6)$$

worin T_s den absoluten Siedepunkt und V_s das Molvolumen der Flüssigkeit darstellt, einen brauchbaren Wert für den kritischen Druck liefern. Indem wir V_s aus den Dichtebestimmungen von *W. Biltz* und *A. Voigt*⁶⁾ von 190—230° C auf 162° C extrapolieren, was ohne grossen Fehler möglich sein wird, und für T_s unseren Wert von 435 einsetzen, erhalten wir

$$p_k = 12,46 \cdot \frac{435}{184,4} = 29,4 \text{ Atm.} \dots \dots \dots 6a)$$

Damit folgt dann für die chemische Konstante C des dimeren Chlorids Al_2Cl_6 nach der Formel von *I. W. Cederberg*⁷⁾:

$$C_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = 1,7 \cdot \log p_k = 1,7 \cdot 1,47 = 2,5 \dots \dots \dots 7)$$

Nach einer Zusammenstellung von *O. Brill*⁸⁾ hat die Integrationskonstante $\Sigma \nu C$ in der *Nernst'schen* Näherungsformel

$$\log K_p = -\frac{Q}{4,571 \cdot T} + 1,75 \cdot \log T - a \cdot T + \Sigma \nu C \dots \dots \dots 8)$$

¹⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1906, Heft 1.

²⁾ Die kritische Temperatur von Al_2Cl_6 wurde von *L. Rotinjanz* und *W. Suchodski*, Z. physikal. Ch. **87**, 635 (1914), zu 630° absolut bestimmt.

³⁾ Z. physikal. Ch. **5**, 374 (1890).

⁵⁾ Z. physikal. Ch. **66**, 419 (1909).

⁴⁾ Bl. [3] **4**, 262 (1890).

⁶⁾ Z. anorg. Ch. **126**, 39 (1922).

⁷⁾ Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten (1916), S. 19.

⁸⁾ Z. physikal. Ch. **57**, 721 (1907).

bei zahlreichen Dissoziationsprozessen stets etwa den Betrag von 3. Da die chemische Konstante von Al_2Cl_6 zu 2,5 berechnet worden ist, hätten wir nach dieser Regel für die chemische Konstante des monomeren Chlorids

$$C_{\text{AlCl}_3} = 2,75$$

zu setzen.

f) Dissoziationswärme von Al_2Cl_6 . Die Dissoziation



ist neuerdings sehr sorgfältig von *W. Fischer* und *O. Rahlfs*¹⁾ aus Dampfdichtebestimmungen ermittelt worden. Diese Messungen lassen sich nun in der Tat recht befriedigend mit Benützung unserer chemischen Konstanten für das dimere und monomere Aluminiumchlorid darstellen durch die Gleichung:

$$\log K_p = -\frac{29000}{4,571 \cdot T} + 1,75 \cdot \log T - 9,414 \cdot 10^{-4} T + 3 \quad \dots \dots 10)$$

In dieser Gleichung wurde die Dissoziationswärme von 29 000 cal verwertet, welche *Fischer* und *Rahlfs* aus der Temperaturabhängigkeit ihrer Dissoziationskonstante berechnet hatten.

g) Für die Bildungswärme des Kohlenoxyds haben wir den auf amorphe Kohle bezogenen Mittelwert von 29,5 kcal, für die Bildungswärme des Kohlendioxyds 97 kcal gewählt.

h) Wärmetönung und Affinität der Chlorierung. Die mit obigen Wärmedaten durch geeignete Kombination berechneten Wärmetönungen Q für Zimmertemperatur sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Nr.	Reaktion ²⁾	Q kcal	$\Sigma(\nu \cdot C)$	$\log K_p$ bei 600 °C
1	$[\text{Al}_2\text{O}_3] + 3 (\text{Cl}_2) \rightleftharpoons 2 (\text{AlCl}_3) + \frac{3}{2} (\text{O}_2) \dots \dots \dots$	- 97,2	- 0,4	+ 16,2
2	$[\text{Al}_2\text{O}_3] + 3 [\text{C}]_{\text{am.}} + 3 (\text{Cl}_2) \rightleftharpoons 2 (\text{AlCl}_3) + 3 (\text{CO}) \dots$	- 8,7	- 6,7	- 14,8
3	$[\text{Al}_2\text{O}_3] + \frac{3}{2} [\text{C}]_{\text{am.}} + 3 (\text{Cl}_2) \rightleftharpoons 2 (\text{AlCl}_3) + \frac{3}{2} (\text{CO}_2) \dots$	+ 48,3	- 1,0	- 15,7
4	$[\text{Al}_2\text{O}_3] + 3 (\text{CO}) + 3 (\text{Cl}_2) \rightleftharpoons 2 (\text{AlCl}_3) + 3 (\text{CO}_2) \dots$	+ 105,3	+ 4,7	- 16,5

In der letzten Spalte von Tabelle 3 ist $\log K_p$ für die nebenstehenden Chlorierungsreaktionen nach der *Nernst'schen* Näherungsformel:

$$\log K_p = -\frac{Q}{4,571 \cdot T} + \Sigma r \cdot 1,75 \cdot \log T + \Sigma \nu \cdot C \quad \dots \dots 11)$$

¹⁾ Z. anorg. Ch. 205, 1 (1932).
²⁾ Die Klammern haben die übliche Bedeutung: eckige Klammern bezeichnen den festen, runde Klammern den gasförmigen Zustand.

für 600° C berechnet. Zur Ermittlung von $\Sigma \nu \cdot C$, der algebraischen Summe der chemischen Konstanten dienten uns die folgenden Einzelwerte:

$$C_{Cl_2} = 3,1; C_{CO} = 3,5; C_{CO_2} = 3,2; C_{O_2} = 2,8; C_{AlCl_3} = 2,75 \quad (C_{Al,Cl_3} = 2,5).$$

Die Summierung erfolgte wie üblich so, dass die verschwindenden Stoffe positiv gezählt wurden. Um die Wärmetönungen Q auf Al_2Cl_6 als Endprodukt zu beziehen, muss zu den in der 3. Spalte angeführten Daten noch die Polymerisationswärme für das dimere Chlorid, nämlich 29 kcal zugefügt werden. Die Summe der chemischen Konstanten $\Sigma \nu \cdot C$ ist in diesem Falle um 3 zu vergrössern. Der Temperaturbereich, in welchem das dimere Chlorid dissoziiert, erstreckt sich gemäss Gleichung 10 ungefähr über den Temperaturbereich von 400—1000° C (1—99% Dissoziation).

Mit Rücksicht auf die beträchtliche Änderung der Wärmekapazität der reagierenden Stoffe darf die *Nernst'sche* Näherungsformel nur mit Vorsicht auf die Chlorierungsvorgänge der Tabelle 3 angewandt werden; sie ermöglicht aber einen sehr bequemen Vergleich der zur Verfügung stehenden Affinitäten. Zur Orientierung über die Grösse derselben haben wir in der letzten Spalte von Tabelle 3 die Werte von $\log K_p$ für 600° C zusammengestellt. Es ist bemerkenswert, wie wenig sich diese Affinitätswerte im Vergleich zu den zugehörigen Wärmetönungen unterscheiden. Diese Daten zeigen ferner, dass die Chlorierung mit Kohle und Kohlenoxyd leicht so geführt werden kann, dass die Endgase kein Chlor mehr enthalten. Dies ist für die endotherme Chlorierung 2 mit festem Kohlenstoff besonders bemerkenswert. Der Endothermie dieser Reaktion steht eben eine positive Affinität gegenüber, welche durch die relativ kleine Wärmetönung und die grosse, negativ auftretende Summe der chemischen Konstanten bedingt ist.

Aus unsern Wärmedaten kann ferner leicht berechnet werden, dass für die Reaktionen 2 und 3 der Tabelle 3 die Wärmetönung nicht ausreichen würde, um die Chlorierung oberhalb 600° C im Gang zu halten. Es ist denn auch vorgeschlagen worden, durch zusätzliche exotherme Reaktionen, wie z. B. die Verbrennung von einem Teil des Kohlenstoffes die erforderliche Temperatur für den Chlorierungsvorgang aufrecht zu erhalten¹⁾.

Erst unterhalb 600° C, wo die Kohlendioxydbildung begünstigt ist, und auch noch die Polymerisationswärme des $AlCl_3$ ausgenützt werden kann, sollte es möglich sein, mit der Reaktionswärme der Chlorierung allein auszukommen. In der Tat scheint die Technik bereits angefangen zu haben, nach diesen Gesichtspunkten zu arbeiten²⁾.

¹⁾ *McAfee*, U. S. P. 1690990 (1928); *Ind. Eng. Chem.* **21**, 670 (1929).

²⁾ Vgl. *C. Wurster*, *Z. angew. Ch.* **43**, 877 (1930).

2. Versuchsanordnung und Arbeitsweise.

Als Ausgangsmaterial diente ein Gemisch von Lindenhholzkohle mit gefälltter und nachher bei 1000°C ausgeglühter Tonerde, die nach unserer Prüfung höchstens noch Spuren von Alkali enthielt. Der Mischung wurde dann Zuckersirup zugegeben, bis ein zäher Brei entstand. Dieser wurde nach dem Trocknen im Stickstoffstrom bei $900\text{--}1000^{\circ}$ während 4—5 Stunden geglüht. Nach einer analogen Temperaturbehandlung unserer Tonerde, aber ohne Kohlezusatz, wurden von Herrn Dr. A. Brandenberger die Röntgenaufnahmen dieser Proben ausgeführt¹⁾. Diese zeigten, dass unsere Tonerde nach dem Glühen noch vorwiegend aus der reaktionsfähigen γ -Modifikation bestand.

Proben von 40—50 g unserer Kohle-Tonerde-Mischungen wurden nun in einer Schicht von 36 cm in einem Hartporzellanrohr von 28 mm lichter Weite, welches in einem Verbrennungsofen auf bestimmte Temperatur erhitzt werden konnte, mit Chlor behandelt. Die Temperatur der Reaktionsmasse wurde mit einem *Heraeus'schen* „Edelmetall-Thermoelement von hoher Thermokraft der Legierung 32/40“, dessen Lötstelle am Ende der Reaktionsschicht in diese hineinragte, gemessen.

Das Chlor wurde einer Bombe entnommen. Es passierte eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, wurde hierauf über Phosphorpentoxyd getrocknet und gelangte dann durch einen manometrischen Strömungsmesser in den Reaktionsraum.

Die abziehenden Reaktionsgase gelangten zuerst in eine mit Wasser gekühlte Vorlage, in welcher der grösste Teil des Aluminiumchlorids kondensiert wurde. Hierauf passierte der Gasstrom ein 2 cm weites U-Rohr von 30 cm Schenkel-Länge, welches als *Cottrell'scher* Staubabscheider ausgebildet war. Zu dem Zweck wurde das U-Rohr mit einem Kupfer-Drahtnetz umkleidet, welches als äusserer Belag des Kondensators diente, während der innere Belag durch zwei mit Quecksilber gefüllten Glasröhren gebildet wurde, welche in die Schenkel des U-Rohrs mit Schliffen eingesetzt waren. Die beiden Beläge standen mit einem Induktorium in Verbindung, das mit 24 Volt unterbrochenem Gleichstrom (Unterbrechung durch einen Turbinen-Quecksilber-Öl-Dauerunterbrecher) gespiesen wurde und an der Sekundärspule ca. 10000 Volt erzeugte. In diesem U-Rohr wurde der Rest des Aluminiumchlorids bis auf Spuren als lockerer Beschlag abgeschieden.

¹⁾ Die Röntgenaufnahmen wurden im Laboratorium von Herrn Prof. P. Niggli ausgeführt. Ihm und Herrn Dr. Brandenberger möchten wir unseren besten Dank für ihre wertvolle Hilfe aussprechen.

Nunmehr wurden die Gase in einem Messzylinder über konz. Schwefelsäure aufgefangen, sofern dieselben Chlor oder Phosgen enthielten. In Abwesenheit dieser Gase konnte konz. Natriumchlorid-Lösung als Sperrflüssigkeit verwendet werden.

Die Analyse der Gase wurde nun durch sukzessive Absorption in der nachstehenden Reihenfolge ausgeführt: Das Chlor wurde durch Schütteln mit Quecksilber entfernt. Das Phosgen wurde in Paraffin, welches mit Kohlendioxyd gesättigt worden war, aufgenommen. Kleine Mengen Chlorwasserstoffs, die sich gewöhnlich im Endgas vorfanden, wurden mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung absorbiert; hierauf das Kohlendioxyd mit Kalilauge, der Sauerstoff¹⁾ mit alkalischer Pyrogallol-Lösung und das Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung.

Die Ausführung einer Versuchsreihe gestaltete sich folgendermassen: Eine frische Beschickung des Verbrennungsrohres mit dem geglühten Tonerde-Kohle-Gemisch wurde erst im Reaktionsrohr nochmals 1—2 Stunden bei 900—1000° im Stickstoffstrom ausgeglüht. Nachdem der Stickstoff vollständig verdrängt war und sich die Reaktion konstant eingestellt hatte, wurden die Reaktionsgase aufgefangen, dabei ihre Geschwindigkeit gemessen, und die Analyse in der oben angegebenen Weise ausgeführt. Die Chlorgeschwindigkeit wurde dabei so reguliert, dass möglichst weder Chlor noch Phosgen in die Abgase überging. Mit einer Beschickung konnten mehrere Gasproben bei verschiedener Temperatur gewonnen werden.

Aus Tabelle 4 ist die Zusammensetzung und Menge des Reaktionsgemisches zu entnehmen, welches jeweils zu einer Versuchsreihe verwendet worden ist. Dann ist ferner der aus einer Versuchsserie verbleibende Rückstand angeführt. Aus der Differenz dieser beiden Daten ergab sich der gefundene Verbrauch an Aluminiumoxyd und Kohle.

Andrerseits wurde die Ausbeute an verflüchtigtem Aluminiumchlorid bestimmt. Ausserdem wurde Menge und Gehalt an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd im Endgas messend verfolgt. Durch graphische Integration dieser Daten nach der Zeit wurde ein Mass für das gebildete Aluminiumchlorid und den Verbrauch des Reaktionsgemisches gewonnen. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in der Tabelle 4 als berechnete Werte verzeichnet. Man sieht aus der Übereinstimmung, dass die Versuche unter vollständiger Verflüchtigung des Aluminiumchlorids verliefen.

¹⁾ Die Endgase enthielten nur ausnahmsweise Sauerstoff in Mengen von 0,1—0,2%.

Tabelle 4.

Nr.	Einwage		Rückstand		Verbrauch				Erhalten	
	Al ₂ O ₃	C	Al ₂ O ₃	C	Al ₂ O ₃ gef.	Al ₂ O ₃ ber.	C gef.	C ber.	Al ₂ Cl ₆ gef.	Al ₂ Cl ₆ ber.
I	32,4	22,6	15,2	16,8	17,2	18,05	5,8	5,40	45,8	47,23
II	21,3	25,9	3,9	20,1	17,4	20,27	5,8	6,60	52	53,02
III	24,5	17,1	17,8	13,6	6,7	7,13	3,5	2,25	17	18,65

Tabelle 5.

Nr.	°C	$P_e =$ $p_{CO} + p_{CO_2}$ beob.	log K_p ber.	x_e ber. CO ₂ in Volumprozenten		
				x_e gef.	x_e ber.	x_m ber.
I	555	0,54	1,522	51,9	79,0	66,74
	735	0,54	-0,285	16,8	18,6	11,09
	735	0,54	-0,285	16,5	18,6	11,09
	830	0,56	-1,014	2,7	4,8	1,11
	975	0,56	-1,887	1,8	0,8	
	980	0,56	-1,907	0,9	0,6	
II	960	0,56	-1,800	1,1	0,9	
	715	0,56	-0,128	10,7	24,0	13,91
	715	0,48	-0,128	9,3	21,9	12,39
	705	0,45	-0,039	11,9	23,7	13,48
	680	0,48	0,184	19,3	32,8	20,64
	560	0,19	1,464	48,6	62,6	50,16
III	960	0,56	-1,800	1,8	0,9	
	960	0,56	-1,800	1,8	0,9	
	680	0,54	0,184	22,8	34,9	21,82

P_e : Partialdruck von $p_{CO} + p_{CO_2}$ im unveränderten Endgas. P_e wurde aus der Analyse der Endgase berechnet. Als Mass für das Aluminiumchlorid diente die gebildete Menge Kohlenoxyd- und Kohlendioxyd. Vom Gesamtdruck (Barometerdruck) musste dann nur der Partialdruck des Aluminiumchlorids abgezogen werden. log K_p : Logarithmus der Gleichgewichtskonstante des Generatorgases bei der betreffenden Temperatur nach Gleichung 14).

$$x_e \text{ gef. : } x_e = 100 \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} + p_{CO_2}} \right) \text{ gef.}$$

$$x_e \text{ ber. : } x_e = 100 \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} + p_{CO_2}} \right) \text{ berechnet mit Gleichungen 14) und 15a).}$$

$x_m \text{ ber. :}$ berechnet nach Gleichung 18).

Die Gruppen I—III in den Tabellen 4 und 5 sind je mit einer neuen Charge von Aluminiumoxyd und Kohlepulver von 40—50 g ausgeführt worden.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

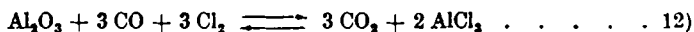
Die Chlorierungsversuche, deren Ergebnisse in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt sind, konnten so geleitet werden, dass die Endgase ausser Aluminiumchlorid als wesentliche Bestandteile nur noch ein Gemisch von Kohlenoxyd und -dioxyd enthielten. Zum Vergleich mit den gefundenen Kohlendioxydgehalten in Spalte 5 sind in Spalte 6 die Volumprocente Kohlendioxyd angegeben, welche sich nach der Generatorgasreaktion unter den entsprechenden Temperatur- und Druckverhältnissen mit Benützung der Daten über die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion von *K. Jellinek* und *A. Diethelm*¹⁾ nach Gleichung 13) berechnen lassen.

Es scheint uns nun die Feststellung bemerkenswert, dass der Kohlendioxydgehalt in der Regel niedriger ausfiel, als dem Generatorgasgleichgewicht entspricht.

Die Wassergasreaktion mit der in der Reaktionsmasse vorhandenen Feuchtigkeit kommt hierfür nicht in Betracht. Da der Wasserstoff aus dieser Reaktion von dem anwesenden Chlor weggefangen wird, so müsste eine Wasserzersetzung eher den Kohlendioxydgehalt etwas hinaufdrücken.

Der hohe Kohlenoxydgehalt im Endgas ist eher durch direkte Einwirkung des festen Kohlenstoffes auf das Aluminiumoxyd unter Vermittelung von an der Kohle aktiviertem Chlor zu verstehen. Das gebildete Kohlenoxyd könnte, entweder von der Kohlenoberfläche unverändert in den Gasraum diffundieren oder nach einer der folgenden beiden Reaktionen verbraucht werden:

1. durch die Reaktion:



die ja nach Tabelle 3 in bezug auf ihre Affinitätsverhältnisse sehr günstig beschaffen ist und, wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden soll, im Bereich unserer Versuchstemperaturen ziemlich rasch verläuft..

2. Könnte das Kohlenoxyd nach der Generatorgasreaktion:



zur Bildung von Kohlendioxyd verbraucht werden.

Diese letztere Annahme wollen wir nun genauer verfolgen. Die Kohlendioxydbildung nach Gleichung 13) verläuft unter Änderung der Molekelzahl und ist daher vom Partialdruck der reagierenden Gase gemäss Gleichung 15) abhängig. Für eine gegebene Temperatur, also für einen bestimmten Wert der Gleichgewichtskonstante, ist daher der Kohlendioxydgehalt des zum Gleichgewicht eingestellten Gases umso höher, je grösser der Partialdruck

$$P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$$

ist.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 124, 203 (1922).

Wir wollen nun die Annahme machen, dass das Kohlenoxyd, welches bei unserem Chlorierungsvorgang stetig an der Oberfläche der Kohle gebildet wird, vorweg nach Gleichung 13) zum Gleichgewicht reagiert, und zwar derart, dass die Gasphase den Vorgang nur durch den Partialdruck der Kohlengase P steuert. Wir fassen also die Generatorgasreaktion, wegen der kurzen Verweilzeit, welche dem Kohlenoxyd an der Kohlenoberfläche zur Verfügung steht, als einen einseitig verlaufenden Prozess auf¹⁾. In dem Mass wie das Chlor entlang der Reaktionsmasse verbraucht wird, würde dann der Bruchteil des Kohlendioxyds in dem Gasgemisch, welches von der Kohle wegdiffundiert, gemäss dem Steigen von P zunehmen. So würde schliesslich in dem Endgas, das wir zur Analyse enthalten, ein höherer Kohlenoxydgehalt resultieren, als dies bei der reversiblen Einstellung des Generatorgases der Fall wäre (vgl. die Spalten 5 und 6, x_e gef. und x_e ber., in Tabelle 5).

Der Kohlendioxydgehalt, welcher unter den obigen Annahmen in einem Endgas vom Druck der Kohlengase:

$$P_e = p_{CO} + p_{CO_2}$$

entstehen würde, kann wie folgt berechnet werden: Die Konstante

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}^2}$$

ist nach *K. Jellinek* und *A. Diethelm* als Funktion der Temperatur gegeben durch:

$$\log K_p = \frac{8300}{T} - 1,78 \cdot \log T + 6,86 \cdot 10^{-4} \cdot T - 3,876 \quad 14$$

Bezeichnet man mit x die Volumprocente Kohlendioxyd und mit $P = p_{CO} + p_{CO_2}$, die Summe der Partialdrucke, so gilt

$$K_p = \frac{100 x}{(100 - x)^2 P} \quad 15)$$

und aufgelöst nach x

$$x = 100 + \frac{100}{2 P K_p} - \sqrt{\left(100 + \frac{100}{2 P K_p}\right)^2 - 10000} \quad 15a)$$

Der Gehalt des Kohlendioxyds im Endgas gemäss unserer Annahme über den Reaktionsmechanismus ist nun als Mittelwert x_m charakterisiert und gegeben durch die Beziehung:

$$\int_0^{P_e} x \cdot dP = x_m \cdot P_e; \quad x_m = \frac{1}{P_e} \int_0^{P_e} x \cdot dP \quad 16)$$

worin $P_e = p_{CO} + p_{CO_2}$, die Summe der Partialdrucke von Kohlenoxyd und -dioxyd am Ende des Chlorierungsversuches bezeichnet

¹⁾ Vgl. hierzu die Studien von *E. Baur* und die Zusammenfassung in seinem Vortrag: Sur la relation entre l'équilibre chimique et la cinétique chimique (Réunion internat. de Chimie-Physique, Paris, Presses universitaires, 1929, 173).

und aus der Analyse der Endgase zu entnehmen ist. Nach der Methode der partiellen Integration kann das Integral von Gleichung 16) leicht wie folgt berechnet werden:

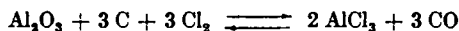
$$\int_0^{P_e} x dP = x_e P_e - \int_0^{x_e} P dx \quad \dots \quad 17)$$

und mit Benützung von Gleichung 15)

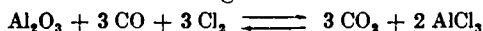
$$\begin{aligned} x_m &= \frac{1}{P_e} \int_0^{P_e} x dP = x_e - \frac{100}{P_e \cdot K_p} \int_0^{x_e} \frac{x}{(100-x)^2} dx = \\ &= x_e - \frac{100}{P_e \cdot K_p} \left[\ln(100-x) + \frac{100}{100-x} \right]_{x_e} \quad \dots \quad 18) \end{aligned}$$

Mit Gleichung 15a) berechnet sich der Wert von x_e , mit Verwendung des gefundenen Wertes von P_e , während K_p bei der jeweiligen Versuchstemperatur aus Gleichung 14) zu bestimmen ist. Die so berechneten Volumprozent an Kohlendioxyd sind in der 7. Spalte von Tabelle 5 zusammengestellt. Wie man sieht, ist der gefundene Kohlendioxydgehalt fast durchwegs nicht nur kleiner als der nach Gleichung 15) berechnete Wert; er bleibt sogar noch unter dem Gehalt, den wir mit Gleichung 18) für die einseitige Einstellung des Generatorgases berechnet haben.

Wir schliessen daraus, dass die Bildung von Aluminiumchlorid bei der Behandlung eines innigen Gemisches von Tonerde und Kohle mit Chlorgas am schnellsten verläuft unter Entwicklung von Kohlenoxyd nach:



Dieser Vorgang stellt offenbar bei unseren Chlorierungen die Hauptreaktion dar. Es scheint sich hierbei um eine direkte Einwirkung des festen Kohlenstoffs auf das Aluminiumoxyd zu handeln, wobei an der Kohle aktiviertes Chlorgas die erforderliche Reaktionsenergie liefert. Daneben verläuft wesentlich langsamer die Bildung des Chlorids nach der Gleichung



Dies ist insofern bemerkenswert, als die Reaktion im festen System weniger exotherm ist nach Tabelle 3 als die eben erwähnte Gasreaktion. Dieser Befund scheint darauf hinzuweisen, dass bei der Reaktion im festen System schon die leicht erfolgende Aktivierung des Chlors an der Kohle die Reaktion ermöglicht, während die Chloridbildung mit Kohlenoxyd offenbar eine Aktivierung des Chlors und Kohlenoxyds zugleich verlangt.

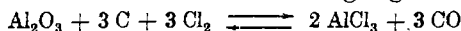
Eine direkte Bildung von Kohlendioxyd aus dem Aluminiumoxyd mit festem Kohlenstoff halten wir, trotzdem sie mit 48,3 kcal exotherm ist (vgl. Nr. 3 in Tabelle 2), aus reaktionskinetischen Gründen für wenig wahrscheinlich.

Zusammenfassung.

Wärmetönung und Reaktionsenergie der Bildung von Aluminiumchlorid aus Tonerde, Kohle und Chlor werden berechnet.

Aus Chlorierungsversuchen im Temperaturgebiet von 550 bis 980° C werden Angaben über den Reaktionsmechanismus abgeleitet. Es wird gezeigt, dass die Bildung des Aluminiumchlorids wesentlich schneller erfolgt als die Einstellung des Generatorgas-Gleichgewichtes von der Kohlenoxydseite her.

Schon von 550° C an stellte der Vorgang:



bei unseren Chlorierungen die Hauptreaktion dar.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Aldehydsynthesen in der Furanreihe III.

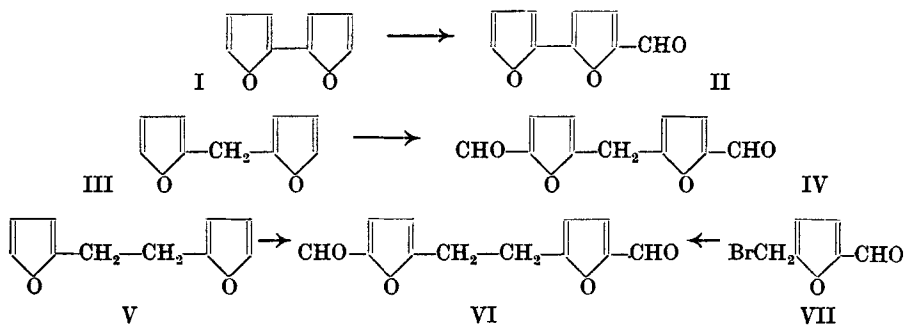
Zweikernige Furankörper, Difuryl und Difuryl-methan

von T. Reichstein, A. Grüssner und H. Zschokke.

(12. VII. 32.)

Von zweikernigen Furankörpern ist bisher lediglich das Difuryl-äthan (V) der Aldehydsynthese unterzogen worden¹⁾. Es zeigte sich, dass beide Kerne reagieren und der Aldehyd VI erhalten wird, der auch aus Brommethyl-furfurol (VII) und Silberpulver entsteht²⁾. Analog werden offenbar ähnliche Verbindungen reagieren, bei denen zwei Furankerne durch eine längere Kette miteinander verbunden sind.

Dagegen war es interessant zu sehen, wie sich die zwei niederen Homologen, das Difuryl-methan (III) und das Difuryl (I) verhalten würden, hier wären eher andere Resultate zu erwarten. Dies ist auch der Fall.



¹⁾ Helv. 13, 345 (1930).

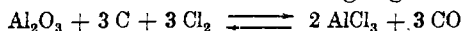
²⁾ Fenton und Gostling, Soc. 79, 812 (1901).

Zusammenfassung.

Wärmetönung und Reaktionsenergie der Bildung von Aluminiumchlorid aus Tonerde, Kohle und Chlor werden berechnet.

Aus Chlorierungsversuchen im Temperaturgebiet von 550 bis 980° C werden Angaben über den Reaktionsmechanismus abgeleitet. Es wird gezeigt, dass die Bildung des Aluminiumchlorids wesentlich schneller erfolgt als die Einstellung des Generatorgas-Gleichgewichtes von der Kohlenoxydseite her.

Schon von 550° C an stellte der Vorgang:



bei unseren Chlorierungen die Hauptreaktion dar.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Aldehydsynthesen in der Furanreihe III.

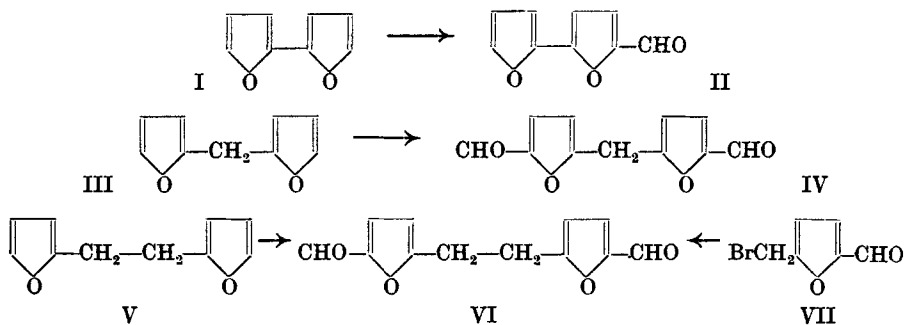
Zweikernige Furankörper, Difuryl und Difuryl-methan

von T. Reichstein, A. Grüssner und H. Zschokke.

(12. VII. 32.)

Von zweikernigen Furankörpern ist bisher lediglich das Difuryl-äthan (V) der Aldehydsynthese unterzogen worden¹⁾. Es zeigte sich, dass beide Kerne reagieren und der Aldehyd VI erhalten wird, der auch aus Brommethyl-furfurol (VII) und Silberpulver entsteht²⁾. Analog werden offenbar ähnliche Verbindungen reagieren, bei denen zwei Furankerne durch eine längere Kette miteinander verbunden sind.

Dagegen war es interessant zu sehen, wie sich die zwei niederen Homologen, das Difuryl-methan (III) und das Difuryl (I) verhalten würden, hier wären eher andere Resultate zu erwarten. Dies ist auch der Fall.



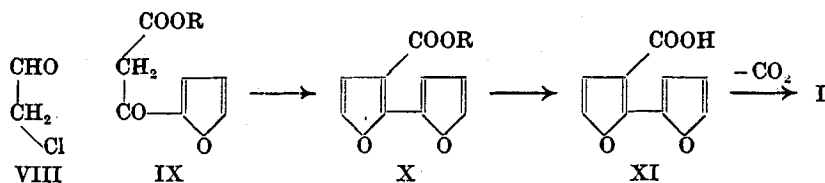
¹⁾ Helv. 13, 345 (1930).

²⁾ Fenton und Gostling, Soc. 79, 812 (1901).

III gibt zwar als einzig fassbares Produkt einen schön krystallisierten Dialdehyd, dessen abnorme Eigenschaften uns jedoch zunächst daran zweifeln liessen, dass ihm tatsächlich die Formel IV zukommt. Besonders auffällig ist die sehr empfindliche Farbreaktion mit sehr verdünntem Alkali, die unter Autoxydation verläuft und die täuschend an das Verhalten des Benzoin's usw. erinnert. Da jedoch ein Disemicarbazon und ein Dioxim erhältlich sind, so kommt doch in erster Linie IV in Betracht. Es wäre interessant, das Verhalten des analogen Benzolkörpers, des Diphenyl-methan-4-4'-dialdehyds zu prüfen; Versuche zu seiner Synthese sind im Gange.

Das Difuryl (I) dagegen liefert auch unter energischen Bedingungen lediglich einen Mono-aldehyd (II). Die eingetretene Aldehydgruppe wirkt offenbar als negativer Substituent auch auf den direkt verbundenen zweiten Furanring. Solche Induktionswirkungen sind ja häufig beobachtet worden, so gelingt es leicht, Diphenyl zu mononitrieren, die in 4-Stellung eingetretene Nitrogruppe erschwert aber die Nitrierung des zweiten Kerns.

Das Difuryl (I), dessen Skelett in Substanzen aus einer in Japan gebräuchlichen Droge vermutet wurde, ist vor einigen Jahren von *Kondo* und *Suzuki*¹⁾ durch Decarboxylierung der 2-Furyl-furan-3-carbonsäure (XI) hergestellt worden. Der Ester (X) dieser Säure ist durch Kondensation von α, β -Dichloräther mit Furoyl-essigester (IX) zugänglich, wobei der erstere als Chlor-acetaldehyd (VIII)



reagiert. — Die Decarboxylierung von XI konnten wir mit Kupferchromit und Chinolin ausserordentlich glatt durchführen. Die Kombination Kupferchromit und hochsiedende Basen ist soweit bekannt diejenige, die die Decarboxylierungstemperatur am stärksten erniedrigt²⁾.

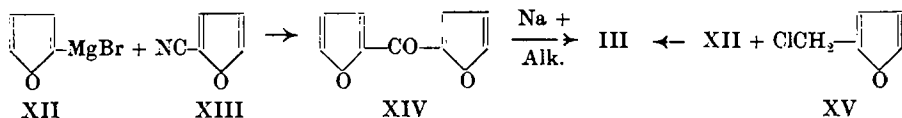
Das Difuryl-methan (III), welches noch nicht beschrieben ist, wurde von uns durch Reduktion von Difuryl-keton (XIV) mit Natrium und Alkohol erhalten. Versuche zur Reduktion nach *Wolff-Kishner* misslangen bisher, da zur Umsetzung des sehr reaktionsträgen Ketons mit Hydrazin hohe Temperaturen erforderlich sind, bei denen der Furankern offenbar schon aufgespalten wird³⁾. Das

¹⁾ C. 1927, II, 1029.

²⁾ Vgl. z. B. C. R. *Kinney* und *D. P. Langlois*, Am. Soc. 53, 2189 (1931).

³⁾ Vgl. *R. Seka* und *H. Preissecker*, 57, 81 (1931).

Difuryl-ke-ton wurde früher¹⁾ aus Brenzschleimsäure-chlorid und Furan erhalten, da die Ausbeuten nach diesem Verfahren zu schlecht sind, berei-ten wir es uns neuerdings aus Furyl-magnesium-bromid (XII)²⁾ mit Brenzschleimsäure-nitril (XIII).



III ist auch aus XII mit Furfuryl-chlorid XV erhältlich, jedoch ist die Ausbeute sehr schlecht und die Reinigung schwieriger. Der Kuriosität halber mag erwähnt werden, dass der Körper in sehr kleinen Mengen im gerösteten Kaffee enthalten ist.

Experimenteller Teil.

2-Furyl-furan-3-carbonester (X) (vgl. 3)).

52 g Furoyl-essigester (IX⁴⁾) und 50 g Dichloräther⁵⁾ (= 25% Überschuss) wurden im gleichen Volum Äther gelöst und unter Kühlung mit fließendem Wasser und kräftigem Turbinieren eine Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 300 cm³ Wasser langsam zufließen gelassen (Dauer ca. 1 Stunde). Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt, im Scheidetrichter mit Wasser reichlich gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum gingen nach einem geringen Vorlauf 19 g unter 0,7 mm bei 60—122° über. Der rohe Ester wurde erneut in Äther gelöst und mehrmals mit verdünnter Natronlauge unter ständigem Eis-zusatz, dann mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der folgenden Fraktionierung wurden 12,1 g prak-tisch reiner Ester vom Sdp. 86—98° unter 0,5 mm erhalten, ent-sprechend 21% der Theorie.

Bei einzelnen Kondensationsversuchen bildete sich ein Neben-produkt, das sich beim Eintragen der Natronlauge in weissen Flocken abschied. Wurden diese in heissem Wasser gelöst, so konnte nach dem Abkühlen mit Äther daraus eine neutrale Substanz von lacton-artigem Geruch ausgezogen werden, die unter 0,5 mm Druck bei 52° überging.

2-Furyl-furan-3-carbonsäure (XI).

Der Ester wurde durch kurzes Kochen mit einem Überschuss von Kalilauge in verdünntem Alkohol verseift. Nach Abdampfen

¹⁾ Helv. 13, 358 (1930).

²⁾ J. R. Johnson und Mitarbeiter, Am. Soc. 52, 2090 (1930).

³⁾ Vgl. ¹⁾ S. 1067 und Gilman und Burtner, C. 1931, II, 3200.

⁴⁾ Sandelin, B. 33, 492, 1176 (1900).

⁵⁾ B. E. Wildmann, Am. Soc. 41, 1122 (1919); vgl. Helv. 15, 270 (1932).

des Alkohols wurde unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert und die voluminöse, fast weisse Fällung abgenutscht, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ein Teil wurde zur Analyse aus Toluol umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Farblose Krystalle, Smp. korr. 177—178°, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Kondo* und *Suzuki*. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid keine Fällung, hingegen eine braune Färbung.

4,267 mg Subst. gaben 9,515 mg CO₂ und 1,29 mg H₂O
 C₉H₆O₄ Ber. C 60,66 H 3,39%
 Gef. „ 60,82 „ 3,38%

Difuryl (III).

10 g der rohen Säure (XI) wurden in einem *Ladenburg*-Kolben mit 20 g Chinolin und 2 g Kupferchromit¹⁾ im Metallbad erhitzt. Die Gasabspaltung setzte schon bei 160° ein und war bei 200° in wenigen Minuten beendet. Hierauf wurde das gebildete *Difuryl* mit etwas Chinolin bei 190—215° abdestilliert. Das Destillat wurde zur Trennung in Äther gelöst, mehrmals mit Eis und Salzsäure, dann mit Natronlauge gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 5 g (= 66,6% der Theorie); Sdp._{11 mm} 63—64° in guter Übereinstimmung mit *Kondo* und *Suzuki*. Zur völligen Reinigung wurde das Produkt im *Claisen*-Kolben eine Stunde mit blanker Kalium-Natrium-Legierung auf 100° erhitzt und dann im Vakuum abdestilliert. Fichtenspanreaktion lebhaft blaugrün.

3,551 mg Subst. gaben 9,32 mg CO₂ und 1,44 mg H₂O
 C₈H₄O₂ Ber. C 71,62 H 4,51%
 Gef. „ 71,58 „ 4,54%

5-Furyl-furfurol (IV) [*Difuryl-2,2'*]-5-aldehyd.

3,5 g *Difuryl* (III) wurden mit 6 g wasserfreier Blausäure in 60 cm³ absolutem Äther gelöst, auf — 15° abgekühlt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach Stehen über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluss unter äusserer Wasserkühlung hatte sich eine dicke Kruste abgeschieden. Nach Abgiessen der überstehenden Lösung wurde diese in Eiswasser gelöst, mit Pottaschelösung soweit neutralisiert, dass eben keine kongosaure Reaktion mehr vorhanden war, kurz aufgeköcht und nach dem Abkühlen mit Äther erschöpft. Die mit Bicarbonatlösung gewaschene Ätherlösung wurde getrocknet und der Ätherrückstand in einem Wurstkolben im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 1,9 g, Sdp._{0,4 mm} 91—94°. Das Destillat erstarrte zu einer gelblichen Krystallmasse. Zur Analyse wurde aus

¹⁾ Bereitet nach *Homer Adkins* und *H. Folkers*, Am. Soc. 53, 1095 (1931).

verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Blassgelbliche flache Nadeln, Smp. 54°. Im Hochvakuum getrocknet.

4,163 mg Subst. gaben 10,14 mg CO₂ und 1,425 mg H₂O

C₉H₄O₃ Ber. C 66,65 H 3,73%

Gef. „ 66,43 „ 3,83%

Semicarbazon. Dieser mit alkoholischem Semicarbazid-acetat rasch ausfallende Körper wurde aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Kryställchen erhalten; Smp. 221° korr. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

2,110 mg Subst. gaben 0,370 cm³ N₂ (21°, 726 mm) korr.

C₁₀H₉O₃N₃ Ber. N 19,18%

Gef. „ 19,45%

Versuche zur Herstellung des Di-aldehyds misslingen. Trotzdem wasserfreie Blausäure bis zur siebenfachen Menge des angewandten Difuryls in Reaktion gebracht wurde, entstand nur Monoaldehyd und beträchtliche Mengen Harze.

5-Furyl-brenzschleimsäure.

Der Aldehyd ist in normaler Weise mit Silberoxyd zur Säure oxydierbar. 2 g Silbernitrat wurden in heissem Wasser gelöst, mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge gefällt und das ausfallende Silberoxyd durch Dekantieren mit heissem Wasser gut ausgewaschen und mit wenigen cm³ verdünntem Alkohol aufgeschlemmt. Dazu kam eine Lösung von 0,2 g 5-Furyl-furfurol (IV) in 2 cm³ Alkohol und 1 cm³ 50-proz. Kalilauge. Unter öfterem Umschütteln wurde 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, vom Silberschlamm abfiltriert und dieser mit heissem Wasser nachgewaschen. Die Lösungen wurden durch Evakuieren von Alkohol befreit, Spuren von Verunreinigungen mit Äther entfernt und hierauf mit Salzsäure gefällt. Die ausfallende Säure wurde mit Äther gesammelt und aus Benzol-Benzin-Mischung umkrystallisiert. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Farblose Krystalle, Smp. 154° korr.

4,264 mg Subst. gaben 9,475 mg CO₂ und 1,245 mg H₂O

C₆H₆O₄ Ber. C 60,66 H 3,39%

Gef. „ 60,60 „ 3,27%

Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid sofort eine braun-violette Fällung.

Difuryl-ke-ton (XIV)

aus Furyl-magnesiumbromid und Brenzschleimsäurenitril.

Die Bereitung des α-Bromfurans geschah nach den Angaben von *J. R. Johnson* und Mitarbeitern¹⁾, die für die *Grignard'sche* Umsetzung desselben nötige Kupfer-Magnesiumlegierung, die in Europa nicht käuflich ist, stellten wir uns nach einem Vorschlage von *W. D.*

¹⁾ Am. Soc. 52, 2083 (1930).

Treadwell, dem wir deshalb zu Danke verpflichtet sind, folgendermassen her:

Ein Gemisch von Lithiumchlorid (ca. 3 Teile) und Kaliumchlorid (ca. 1 Teil) wurde in einem unglasierten Porzellantiegel geschmolzen und auf ca. 700—800° erhitzt. In die Schmelze wurde Magnesium in grossen Stücken eingetragen; nachdem dieses zu einer Kugel zusammengeschmolzen war, wurde die nötige Menge Kupfer (12% des Mg-Gewichtes) als dickes Drahtstück zugegeben, welches sich bald im flüssigen Magnesium löste. Mit einem Tonstäbchen wurde umgerührt, erkalten gelassen und der erhaltene Regulus mit Wasser gewaschen und gründlich mechanisch gesäubert. Durch Abdrehen auf der Drehbank wurden möglichst feine Späne hergestellt.

Brenzschleimsäure-nitril wurde in üblicher Weise¹⁾ aus Furfuraldoxim mit Essigsäure-anhydrid bereitet. Das so gewonnene Produkt enthält immer geringe Mengen Furfurol, die durch mehrstündiges Schütteln mit ca. demselben Volum 35-proz. Bisulfitlösung auf der Maschine entfernt werden müssen, bis das Öl auf Filterpapier, das mit einer wässrigen Lösung von Anilinacetat getränkt ist, keine Rotfärbung mehr zeigt. Es wird dann mit Äther ausgeschüttelt, zunächst im Scheidetrichter nochmals mit Bisulfit und Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert.

1,5 g Kupfer-Magnesium-Legierung (mit 12% Kupfer, in Form von Drehspänen) wurde vorsichtig mit Jod erhitzt, in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Bromierungskolben mit 30 cm³ absolutem Äther gedeckt und zur Einleitung der Reaktion 2 Tropfen Methyljodid zugegeben. In wenigen Sekunden trat Aufhellung ein, dann wurde eine Lösung von 5 g α -Brom-furan in 40 cm³ absolutem Äther zutropfen gelassen, die ohne äussere Wärmezufuhr gut reagierte; zum Schluss wurde 15 Minuten gekocht, dann 5 g reinstes Brenzschleimsäure-nitril mit 5 cm³ absolutem Äther rasch zugegeben. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der dicke Rückstand wurde vorsichtig mit Eis und Essigsäure zerlegt, 15 Minuten zum beginnenden Kochen erhitzt (zur Zerlegung des Ketimins). Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung neutral gewaschen, getrocknet und der Ätherrückstand im Hochvakuum destilliert. In drei Versuchen wurden als Ausbeuten erhalten 2,8 g, 2,1 g und 2,3 g. Sdp._{0,5 mm} ca. 110°. Aus den Vorläufen kann Nitril zurückgewonnen werden. Der Körper erstarrt beim Impfen sofort, beim Kühlen und Kratzen allmählich zu gelblichen Krystallen, die sich mit den früher erhaltenen²⁾ als identisch erwiesen. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Äther-Pentan können sie farblos erhalten werden, Smp. 34°. Unterlässt man es, nach Zugabe des Nitrils zur *Grignard*'schen Lösung den Äther abzudampfen

¹⁾ *Douglas*, B. 25, 1313 (1892); *Pinner*, B. 25, 1415 (1892).

²⁾ *Helv.* 13, 356 (1930).

und den Rückstand auf 100° zu erhitzen, so werden auch nach langem Kochen der ätherischen Lösung bei der Aufarbeitung nur sehr geringe Mengen Keton erhalten.

Das Keton wird nach 6-stündigem Erhitzen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf 150° im Bombenrohr nicht verändert, bei 12-stündigem Erhitzen auf 180° war es vollständig zersetzt, ohne dass sich ein Hydrazon hätte isolieren lassen. — Die Semicarbazonbildung gelingt, wie früher beschrieben, durch sehr langes Stehenlassen bei Zimmertemperatur; in der Wärme (ca. 60—70°) wird fast nur Hydrazo-dicarbonamid gebildet.

Difuryl-methan (III).

In einen Bromierungskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 3 g Natrium gegeben und eine Lösung von 1,6 g Difurylketon in 40 cm³ Alkohol zutropfen gelassen. Zum Schluss wurde auf dem Wasserbad erhitzt und ganz wenig Wasser zugetropft, bis das Natrium in Lösung gegangen war. Die braune Lösung wurde mit Dampf destilliert, bis nur noch reines Wasser übergang. Das gesamte Destillat (*Difuryl-methan* erwies sich als mit Alkoholdampf flüchtig) wurde 5-mal mit Pentan ausgeschüttelt, die Lösungen mit Wasser gut ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Pentan mit kleiner Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp._{12 mm} 78°. Der Körper erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei ca. —30°, an der Luft wird er bald braun und verharzt. Die Fichtenspanreaktion ist stark blaugrün, besonders mit verdünnten ätherischen Lösungen. Mit starken Säuren tritt momentan Verharzung ein. Zur Analyse und für die Umsetzung mit Blausäure wurde über Kalium-Natrium-Legierung im Vakuum destilliert.

Aus drei Versuchen mit zusammen 5,6 g Keton wurden nur 1,4 g *Difuryl-methan* erhalten.

3,501 mg Subst. gaben 9,36 mg CO₂ und 1,71 mg H₂O

C₆H₈O₃ Ber. C 72,94 H 5,44%

Gef. „ 72,92 „ 5,47%

Durch Umsetzung von Furyl-magnesium-bromid aus 5 g Bromfuran mit 3 g Furfurylchlorid¹⁾ unter nachträglichem Abdestillieren des Äthers (wegen starker Dunkelfärbung wurde ein weiteres Erhitzen unterlassen) wurden bei der Aufarbeitung nur ca. 0,2 g *Difuryl-methan* erhalten.

2,2'-Difuryl-methan-5,5'-dialdehyd (IV).

0,8 g *Difuryl-methan* und 3,0 g wasserfreie Blausäure wurden in 20 cm³ absolutem Äther gelöst und bei —15° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach Stehen über Nacht unter Feuchtigkeitsaus-

¹⁾ Kirner, Am. Soc. 50, 1955 (1928).

schluss und äusserer Wasserkühlung hatte sich ein dunkler, von Krystallen durchsetzter Kuchen abgeschieden. Die überstehende Lösung wurde abgossen und der Rückstand mit Wasser und soviel Sodalösung versetzt, dass Kongo nicht mehr gebläut, Lakmus aber noch gerötet wurde, dann wurde einige Minuten zum Kochen erhitzt und nach dem Abkühlen die abgeschiedenen Klumpen im Mörser verrieben und alles sehr gründlich mit Äther ausgezogen (ca. 10-mal). Die mit Wasser gewaschenen und mit Sulfat getrockneten Ätherlösungen hinterliessen beim Abdampfen einen festen Rückstand, der im Hochvakuum bei ca. 165° unter 0,5 mm Druck übergang. Das zu einer gelben Krystallmasse erstarrte Destillat wurde aus Toluol oder aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 118—119° korr. Ausbeute 0,2 g.

3,257 mg Subst. gaben 7,745 mg CO₂ und 1,13 mg H₂O

C₁₁H₈O₄ Ber. C 64,69 H 3,95%

Gef. „ 64,85 „ 3,88%

Löst man eine Spur der Substanz in Alkohol und versetzt mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge, so erhält man im ersten Moment eine rote Lösung, die dort, wo Luft dazu kommt, das folgende Farbenspiel erkennen lässt: rot, violett, blau, grün, schliesslich gelb. Offenbar wird die rote Lösung zunächst zu einem blauen Körper autoxydiert, der schliesslich in einen gelben übergeht; die Zwischenfarben entstehen durch die Mischung. Dasselbe Farbenspiel wird mit Lösungen von Benzoin oder Furoin erhalten, doch kommt eine solche Konstitution für unseren Körper nicht in Frage. — Wegen diesen Umwandlungen durch verdünntes Alkali war es auch nicht möglich, durch Oxydation mit Silberoxyd und Alkali zu einer Dicarbonsäure zu gelangen, es resultierten nur Harze; für den Umweg über Dioxim, Dinitril war nicht genügend Material vorhanden.

Disemicarbazon. 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0,75 g Natriumacetat (kryst.) wurden in einer Reibschale verrieben und die verflüssigte Masse mit 5 cm³ Methylalkohol gut vermischt und von Kochsalz abfiltriert. Um gleich möglichst aschefreies Semicarbazon zu erhalten, wurde zu der klaren Lösung zunächst 1 cm³ destilliertes Wasser und dann die Lösung von 50 mg Dialdehyd in 3 cm³ Methylalkohol von 40° zugegeben. Das bald ausfallende Disemicarbazon wurde abgesaugt. In Wasser sowie in absolutem Alkohol ist es sehr schwer löslich, etwas leichter in 50-proz. Alkohol, es wurde aus diesem umkrystallisiert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Hochvakuum bei 100° getrocknet. Es zersetzt sich bei ca. 260°

2,352 mg Subst. gaben 0,551 cm³ N₂ (22°, 733 mm)

C₁₃H₁₄O₄N₂ Ber. N 26,42 Gef. N 26,14%

Dioxim. Etwas Dialdehyd wurde in Methylalkohol gelöst, je 4 Mol Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat in möglichst wenig Wasser zugegeben und vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, gut mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit Wasser und etwas Bicarbonat gewaschen, über Sulfat getrocknet und durch Destillation von Äther befreit. Der Rückstand wurde zunächst aus verdünntem Alkohol, dann durch Lösen in ca. 2 Tropfen heissem Alkohol und Zugabe

von 0,5 cm³ kochendem Toluol umkrystallisiert, mit etwas Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther, schwer in Benzol, Toluol und Wasser, fast unlöslich in Benzin. Smp. ca. 185—187° unter Zersetzung.

2,460 mg Subst. gaben 0,263 cm³ N₂ (22°, 724 mm) korr.

C₁₁H₁₀O₄N₂ Ber. N 11,68 Gef. N 11,79%

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. *M. Furter* und *A. Brack* ausgeführt.

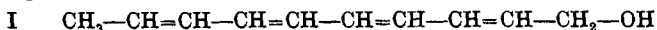
Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule.

Die Eigenschaften des reinen Deca-tetraenols

von T. Reichstein und G. Trivelli.

(12. VII. 32.)

Das Deca-tetraenol (I) wurde vor kurzem beschrieben¹⁾, seine völlige Reinigung und der Konstitutionsbeweis durch Hydrierung mussten wegen Materialmangel verschoben werden und seien hier nachgetragen.



Für die Herstellung des Körpers erwies es sich als zweckmässig, trotz der grossen Verluste von krystallisiertem Deca-tetraenol auszugehen. Dieser empfindliche Aldehyd bildet in analysenreinem Zustand gelbe Nadeln vom Smp. 107—108° korr. Der entsprechend früheren Angaben daraus bereitete 4-fach ungesättigte Alkohol zeigt analysenrein den Smp. 171—172,5° korr., während er früher fast 50° tiefer gefunden wurde. Der grosse Unterschied ist jedoch hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben, dass der Schmelzpunkt lediglich mikroskopisch bestimmt wurde, was bei diesem Körper unzulässig ist. Wegen der relativ hohen Schmelzpunkte nehmen wir an, dass es sich bei den bisher beschriebenen krystallisierten Polyen-alkoholen durchweg um reine trans-Verbindungen handelt.

Die Hydrierung des Deca-tetraenols gab unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff sofort reinen n-Decylalkohol, womit die Konstitution festgelegt und erwiesen ist, dass bei der Reduktion keine Ringbildung eintritt.

Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Deca-tetraenols, Octatrienols und Sorbinalkohols wurde von *P. Karrer* und Mitarbeitern²⁾ im Zusammenhang mit dem A-Vitamin aus Leberölen gemessen. Es war von Interesse, die Bestimmung mit dem reinen Präparat

¹⁾ Helv. 15, 261 (1932).

²⁾ Helv. 15, 502 (1932).

von 0,5 cm³ kochendem Toluol umkrystallisiert, mit etwas Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther, schwer in Benzol, Toluol und Wasser, fast unlöslich in Benzin. Smp. ca. 185—187° unter Zersetzung.

2,460 mg Subst. gaben 0,263 cm³ N₂ (22°, 724 mm) korr.

C₁₁H₁₀O₄N₂ Ber. N 11,68 Gef. N 11,79%

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. *M. Furter* und *A. Brack* ausgeführt.

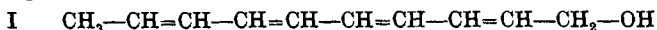
Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule.

Die Eigenschaften des reinen Deca-tetraenols

von T. Reichstein und G. Trivelli.

(12. VII. 32.)

Das Deca-tetraenol (I) wurde vor kurzem beschrieben¹⁾, seine völlige Reinigung und der Konstitutionsbeweis durch Hydrierung mussten wegen Materialmangel verschoben werden und seien hier nachgetragen.



Für die Herstellung des Körpers erwies es sich als zweckmässig, trotz der grossen Verluste von krystallisiertem Deca-tetraenol auszugehen. Dieser empfindliche Aldehyd bildet in analysenreinem Zustand gelbe Nadeln vom Smp. 107—108° korr. Der entsprechend früheren Angaben daraus bereitete 4-fach ungesättigte Alkohol zeigt analysenrein den Smp. 171—172,5° korr., während er früher fast 50° tiefer gefunden wurde. Der grosse Unterschied ist jedoch hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben, dass der Schmelzpunkt lediglich mikroskopisch bestimmt wurde, was bei diesem Körper unzulässig ist. Wegen der relativ hohen Schmelzpunkte nehmen wir an, dass es sich bei den bisher beschriebenen krystallisierten Polyen-alkoholen durchweg um reine trans-Verbindungen handelt.

Die Hydrierung des Deca-tetraenols gab unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff sofort reinen n-Decylalkohol, womit die Konstitution festgelegt und erwiesen ist, dass bei der Reduktion keine Ringbildung eintritt.

Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Deca-tetraenols, Octatrienols und Sorbinalkohols wurde von *P. Karrer* und Mitarbeitern²⁾ im Zusammenhang mit dem A-Vitamin aus Leberölen gemessen. Es war von Interesse, die Bestimmung mit dem reinen Präparat

¹⁾ Helv. 15, 261 (1932).

²⁾ Helv. 15, 502 (1932).

zu wiederholen. Über das Resultat gibt beistehende Kurve Aufschluss¹⁾. Es zeigen sich im Vergleich zum alten Präparat tatsächlich geringe Unterschiede, bemerkenswert ist besonders, dass die Kurve eine gewisse Feinstruktur erkennen lässt. (Diese müsste sich in der Dampfphase wohl noch weiter auflösen lassen). Die zwei Maxima liegen bei 2985 und 3110 Å; $\log E_{\max}$ beträgt 3,63, für das alte Präparat war 3,46 gefunden worden.

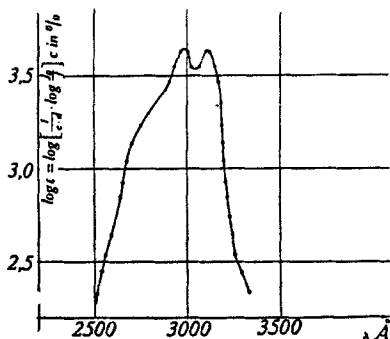


Fig. 1.
Decatetraenol in Alkohol.

Experimenteller Teil.

Deca-tetraenal.

Von dem, entsprechend früheren Angaben²⁾ bereiteten Rohdestillat wird die Fraktion (0,3 mm) 90—120° verwendet. Sie wird mit demselben Volum Äther und dem dreifachen Volum 35-proz. Bisulfittlösung ca. 12 Stunden geschüttelt (die ersten Minuten unter Kühlung). Im Scheidetrichter wird die wässrige Lösung abgelassen und die als Zwischenschicht abgeschiedenen farblosen Blättchen abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Die vereinigten wässrigen und ätherischen Schichten geben bei weiterem Schütteln meist noch etwas Bisulfidverbindung. Die Gewinnung des freien Aldehyds daraus geschieht wie früher.

Dreimal aus Benzin umkrystallisiert. Lebhaft gelbe Nadeln, Smp. 107—108° korr.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,445 mg Subst. gaben 10,25 mg CO₂ und 2,54 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₂ O	Ber. C	81,08	H	8,11%
	Gef. „	81,14	„	8,25%

¹⁾ Die von R. Morf aufgenommene Kurve wurde uns von Hrn. Prof. P. Karrer zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier herzlichst danken.

²⁾ Helv. 15, 261 (1932).

Die Ausbeute ist sehr wechselnd, aber selten höher als früher angegeben. Im Hochvakuum eingeschmolzen ist der Körper einige Zeit haltbar, an der Luft wird er bald klebrig und verharzt.

Deca-tetraenol.

0,5 g obigen Aldehyds wurden, wie beschrieben, mit 50 cm³ absolutem Isopropylalkohol und 0,1 g Aluminium-isopropylat reduziert, unter ständigen Zutropfen von Isopropylalkohol. Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen sehr langsam gelbliche Nadeln über, die, mit Äther gesammelt und einmal aus Benzin umkrystallisiert, den Smp. 162—165° korr. zeigten. Zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Alkohol gab 0,08 g rein weisses Produkt vom Smp. 171—172,5° korr. Im *Reichert'schen* Mikroskop wird der Schmelzpunkt immer viel tiefer gefunden, offenbar weil wegen der unvermeidlichen grossen Oberfläche eine rapide Oxydation eintritt.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,221 mg Subst. gaben 9,435 mg CO₂ und 2,685 mg H₂O

C₁₀H₁₄O Ber. C 79,94 H 9,42%

Gef. „ 79,89 „ 9,33%

Der Körper ist nur im Hochvakuum eingeschmolzen längere Zeit haltbar, an der Luft tritt allmählich Oxydation ein.

Hydrierung. 0,1 g Deca-tetraenol (Smp. 168—170°) wurden in absolutem Äther mit etwas Platinoxid hydriert. Nach 15 Minuten waren 65 cm³ Wasserstoff aufgenommen, von da an nur noch 5 cm³ in 45 Minuten (hydrierende Spaltung des Äthers). Für 4 Doppelbindungen berechnen sich 60 cm³. Erhalten wurde ca. 0,1 g farbloses Öl, Sdp. 113° (11 mm,) das beim Kühlen erstarrte und etwas über 0° wieder schmolz. Diese Daten, sowie der Geruch stimmen mit denen des erwarteten n-Decylalkohols überein. Zur Charakterisierung diente der 3,5-Dinitrobenzoesäure-ester: Aus Pentan fast farblose Nadeln, Smp. 54,5—55°. Synthetisches Vergleichspräparat und Mischprobe 55—56°. Es liegt somit einwandfrei n-Decylalkohol vor.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. *M. Furter* und Hrn. *A. Brack* ausgeführt.

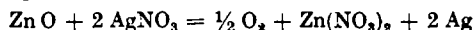
Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie
der Eidgen. Techn. Hochschule.

Über die Einwirkung von Oxyden auf Silbernitrat und Goldchlorid im Licht

von Carl Renz.

16. VII. 32.

Unter den vielerlei Photolysen, die durch Zinkoxyd sensibilisiert¹⁾ werden, verdient die von *E. Baur* und *A. Perret*²⁾ untersuchte Umsetzung von Silbernitrat nach der Gleichung



besonderes Interesse wegen der Sauerstoff-Entbindung.

Veranlasst durch meine Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit verschiedener Oxyde³⁾ kam ich auf den Gedanken, zu prüfen, ob nicht diese und vielleicht noch andere Oxyde imstande wären, in der obigen Lichtreaktion das Zinkoxyd zu ersetzen.

Es hat sich gezeigt, dass dies in der Tat in weitem Masse der Fall ist. Hierüber soll im folgenden berichtet werden. Die Effekte, die zur Beobachtung kamen, sind meines Wissens sämtlich vollständig neu.

Anschliessend sollen die entsprechenden Befunde dargestellt werden, die beim Ersatz von Silbernitrat durch Goldchlorid erhalten werden, da nach *A. Bhattacharya* und *N. Dhar*⁴⁾ Zinkoxyd auch die Photolyse des Goldchlorids sensibilisiert.

1. Qualitatives Verhalten der Oxyde mit Silbernitrat.

Ich beschreibe zunächst die Erscheinungen, die man beobachtet, wenn die fraglichen Oxyde in offenen Reagensgläsern mit kalt gesättigter, wässriger Lösung von Silbernitrat dem Licht der Sonne, der Quecksilberlampe oder einer hochkerzigen Osramlampe ausgesetzt werden.

Dunkelfärbung in der Farbenskala grau-dunkelgrau bis dunkelgraubraun-schwarz, oft mit Stich ins Lila, tritt mit den folgenden Oxyden ein:

amorphes Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd, krystallinisches Aluminiumoxyd, Yttrium⁵⁾-, Lanthan-, Samarium⁶⁾-, Erbiumoxyd, Didymoxyd, Cer-, Zirkon-, Titan-dioxyd nebst Titansäure, Niobpentoxyd, Wolframtrioxyd und Cadmiumoxyd.

¹⁾ Orthographie des Autors. (Die Redaktion).

²⁾ *Helv.* 7, 910—915 (1924).

³⁾ *Helv.* 4, 961—968 (1921) und *Helv.* 15, 839—842 (1932).

⁴⁾ *C.* 1928, I. 648; *Quart. J. Indian chem. Soc.* 4, 299—306 (1927).

⁵⁾ Präparat der Firma *Kunheim & Cie.*, Berlin.

⁶⁾ Präparat *L. Rolla*, Florenz, von *A. Hilger* in London.

Dazu gesellen sich noch Antimontrioxyd, das aber eine besondere Behandlung verlangt (siehe Abschnitt 3), und Wismutoxyd, das im Licht gleichfalls dunkelgrau wird.

Eine schwächere Wirkung (langsamer einsetzende Graufärbung) tritt ein bei Berylliumoxyd, Tantalpentoxyd, Thoriumdioxid und Indiumoxyd, während Vanadin- und Antimonpentoxyd, Molybdäntrioxyd und Zinn-dioxyd gänzlich unwirksam befunden wurden.

Dass die Schwärzung durch metallisches Silber und dessen Oxyd bewirkt wird, lässt sich leicht feststellen, wenn der belichtete und ausgewaschene Oxydkörper zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Salpetersäure ausgezogen wird. Silberion in schwefelsauren Auszug rührt von Silberoxyd her, Silberion im salpetersauren Auszug von Silber.

Abgesehen vom Cadmiumoxyd, vom Titandioxyd und den seltenen Erden habe ich in den näher untersuchten belichteten Oxydkörpern kein Silberoxyd oder nur in geringen Mengen gefunden, sondern hauptsächlich metallisches Silber.

Cadmiumoxyd gibt mit Silbernitrat schon beim Stehen im Dunkeln eine Umsetzung, indem sich dem braunen Cadmiumoxyd Silberoxyd beimengt. Schwefelsäure löst den Bodenkörper bis auf einen Rest von lederbraunem, molekularem Silber, das dann in Salpetersäure aufgenommen und so identifiziert werden kann. Im schwefelsauren Filtrat findet sich derjenige Anteil des angewandten Silbernitrats, der als Silberoxyd zugegen ist, nebst Cadmiumnitrat.

Eine ähnliche doppelte Umsetzung tritt auch schon ohne Licht bei den seltenen Erden ein, deren Oxyde sich dabei hellbraungrau (beige-farben) anfärben; doch kommt die Umsetzung bald zum Stillstand. Die Nachfärbung zu Schwarzgrau erfolgt dann erst im Licht, während der im Lichtschatten bleibende Teil seine Beigefarbe beibehält. Das Licht befördert demnach die bereits im Dunkeln einsetzende Reaktion. In den schwarzgrau gewordenen Belichtungsprodukten wird neben Silberoxyd auch metallisches Silber gefunden.

Eine Besonderheit bietet das zimtbraune Didymoxyd, welches ein Peroxyd des Praseodyms enthält.

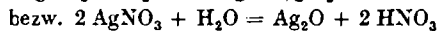
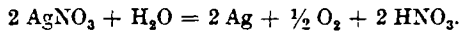
Mit Silbernitratlösung wird das Oxyd im Licht tiefschwarz und entwickelt ein Gas, vermutlich Sauerstoff (aus intermediär gebildetem Ag_2O_2 ?). Die doppelte Umsetzung beginnt auch beim Didymoxyd, wie bei den anderen seltenen Erden, schon beim Stehen im Dunkeln und geht auch durch Erhitzen vor sich. In Anbetracht der nahen Verwandtschaft sämtlicher Glieder der seltenen Erden-gruppe kann wohl mit Recht angenommen werden, dass sich bei allen seltenen Erden der Reaktionsverlauf in gleicher Weise abspielt.

Im allgemeinen sieht man bei intensiver Belichtung in den Belichtungsrohren Gasbläschen aufsteigen. Dieselben sind Sauerstoff, wie in besonderen Versuchen weiter unten nachgewiesen wird

(Abschnitt 2). Silberperoxyd hat sich in den Oxydkörpern nicht sicher nachweisen lassen; immerhin beobachtete ich beim tief-schwarzen Didymoxyd nach der Belichtung ein Brausen bei der Behandlung mit Schwefelsäure. Mit Kaliumjodid-Stärkepapier wurde jedoch keine Reaktion erhalten.

Bei Verwendung der basischen Oxyde hat man nach der Belichtung natürlich die entsprechenden Nitrate in der Lösung¹⁾.

Mit den sauren Oxyden (namentlich Titandioxyd, Niobpentoxyd, auch Cerdioxyd) ist die Lösung über den Oxydkörpern nach der Belichtung gewöhnlich schwach sauer, entsprechend dem Umsatz:



Bei der Behandlung mit Salpetersäure nach der Belichtung verbleiben diese Oxyde natürlich ungelöst und unverändert in ihrer Farbe (weiss) auf dem Filter, während das Silber herausgelöst wird.

Im Gegensatz dazu lässt sich aus den dunklen Oxydkörpern, die mit amorphem Aluminiumoxyd und amorphem Aluminiumhydroxyd erhalten werden, das in ihnen enthaltene Silber nicht ganz herauslösen, ohne den Träger, das Aluminiumoxyd, mit zu lösen. Die Aufhellung geht nur bis Hellgraulila.

Dieses Verhalten lässt darauf schliessen, dass das Silberion durch Basenaustausch an den permutoidartigen Aluminiumoxyden in der Tiefe festsetzt und dort im Licht reduziert wird, so dass eine Art Dispersion des Silbers im Inneren des oxydischen Trägers entsteht, ähnlich wie bei den wohlbekannteren Photochloriden des Silbers und Thalliums. Bemerkenswert ist, dass mit kristallinischem Aluminiumoxyd diese Fixierung im Inneren der Krystalle nicht vorkommt. Hier lässt sich nach der Belichtung das Silber glatt herauslösen.

Was die Sensibilisierungsfähigkeit der verschiedenen Oxyde betrifft, so bedarf sie keiner weiteren Erklärung bei solchen Oxyden, wie denen des Titans und Niobs, die für sich, wie ich früher gezeigt habe²⁾, lichtempfindlich sind, also ein Absorptionsgebiet innerhalb des Glasultravioletts besitzen müssen. Anders ist es mit Aluminiumoxyd (und wohl auch mit den weissen seltenen Erden, wenn sie ganz frei von bunten Erden sind). Hier müssen wir wohl annehmen, dass der Basenaustausch mit Silberion erst diejenige Farbigkeit schafft, die dem Oxyd die Eignung zum Sensibilator erteilt.

Zu erwähnen ist noch, dass die Silbernitrat-Zerlegung auch dann einsetzt, wenn z. B. Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd mit Silbernitratlösung gebadet und dann im Dunkeln getrocknet

¹⁾ Mit Didymoxyd schon äusserlich sichtbar durch die allmählich eintretende Rosafärbung der Lösung.

²⁾ Helv. 4, 961—968 (1921).

werden (blaugraue Färbung der Oxyde¹⁾). Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die Lichtwirkung in der festen Phase verläuft und an demjenigen Silberion angreift, das an der Oberfläche des Kornes festhaftet oder in dessen Inneres eingedrungen ist.

Bei gleicher Behandlung bleiben Titandioxyd, Titansäure und Niobpentoxyd weiss. Die getrockneten weissen Pulver färben sich im Sonnenlicht, und zwar die beiden ersteren schwarzgrau, Niobpentoxyd lilagrau. Merkwürdigerweise wird dann dieses in der Sonne stationär gebliebene, lilagraue Niobpentoxyd erst beim nachfolgenden Stehen im Dunkeln grauschwarz.

2. Quantitatives Verhalten.

Sowohl um über das Ausmass des photolytischen Umsatzes unterrichtet zu werden, als auch um den dabei in Freiheit gesetzten Sauerstoff zu identifizieren, war es nötig, die Reaktion luftfrei und unter beständiger Durchmischung durchzuführen.

Ich bediente mich dazu der in Fig. 1 a und b abgebildeten Gefässe. Modell Fig. a ist leichter zu füllen, Modell Fig. b vermeidet besser mögliche Verstopfungen. Die Gefässe werden nach der Beschickung an der Wasserstrahlpumpe längere Zeit entlüftet, wobei sie in heisses Wasser getaucht werden, um den Inhalt in fortwährendem Sieden zu erhalten. Dann werden die gut gefetteten Hähne geschlossen und mit Wachs-Kolophonium umgossen, um das Undichtwerden möglichst zu verhindern. Auf einer Drehscheibe befestigt, wurden die so vorbereiteten Belichtungsgefässe vor zwei Quecksilberlampen belichtet. Man findet allgemein, dass die Angrauung relativ rasch einsetzt, aber schon nach Stunden gewöhnlich konstant wird. Tagelang fortgesetzte Belichtung verändert die Färbung nicht mehr sichtlich, d. h. wir kommen bald zu einem stationären Zustand. Dementsprechend liefert die Analyse nach der Belichtung eher geringfügige Umsätze.

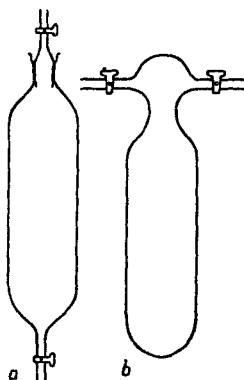


Fig. 1 a und 1 b.

¹⁾ Unter wässrigen Silbernitratlösungen ist dies nicht der Fall.

Folgende Messungen wurden gemacht:

I. 12,5 g TiO_2 und 100 cm^3 kalt gesättigte AgNO_3 -Lösung. 30 Min. evakuiert. 50 Std. mit der Quecksilberlampe belichtet. Oxydkörper am Schluss der Belichtung grau mit Lilastich. Lösung reagiert schwach sauer. Im Filtrat ist kein Titan.

Nach der Belichtung wird durch geeignete Verbindungen mit Gasbürette und Niveaugefäß das Gas aus dem Reaktionsrohr in die Bürette übergeführt und sein Sauerstoffgehalt mit der ammoniakal. Kupferpipette bestimmt. Das Gas erweist sich bis auf einen kleineren Rest als Sauerstoff. Erhalten 0,7 cm^3 Sauerstoff bei 720 mm Druck und 20° C.

Der gründlich ausgewaschene Oxydkörper wird mit Salpetersäure ausgelaugt und im Filtrat der Silberion-Gehalt durch Titration mit Rhodanidlösung nach *Volhard* bestimmt. Gemessen 21,3 cm^3 0,05-n. Ag^1).

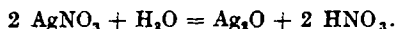
II. 19,23 g TiO_2 und 100 cm^3 kalt gesättigte AgNO_3 -Lösung. 20 Min. evakuiert. 126 Std. belichtet. Oxydkörper graubraun. Im erschöpfend ausgewaschenen Oxydkörper wurden im Schwefelsäure-Auszug bestimmt:

a) von 2,074 g Oxydkörper 3,9 cm^3 0,05-n. Ag^2 ;

b) von 2,046 g Oxydkörper 3,8 cm^3 0,05-n. Ag^2 .

Diese Menge ist im Oxydkörper als Silberoxyd vorhanden. Hierauf wurde noch mit Salpetersäure ausgezogen, wobei aber nur noch sehr wenig (0,2 cm^3 0,05-n. Ag^2) erhalten wurde. Diese Menge muss im Oxydkörper als Silber vorgelegen haben. Prüfungen auf TiO_2 verliefen negativ.

Aus Versuch I und II folgt, dass der Brutto-Vorgang vorwiegend durch die Gleichung wiederzugeben ist:



Das so entstandene Silberoxyd entspricht durchaus demjenigen, das von *E. Baur* und *A. Perret* bei der Photolyse von Silbernitrat mit Zinkoxyd gefunden wurde³); vergleiche auch die Bildung von Kupferoxyd bei der Photolyse von Kupfersulfat mit Zinkoxyd nach *Böhi*³). Stets dürfte das Oxyd sekundär aus primär gebildetem Metall entstanden sein.

III. 7,3 g Nb_2O_5 + 100 cm^3 kalt gesättigte AgNO_3 -Lösung. 20 Min. evakuiert, 53 Std. mit der Quecksilberlampe belichtet. Oxydkörper am Schluss der Belichtung grau. Lösung reagiert neutral. Erhalten (wie oben) 0,35 cm^3 Sauerstoff. Im Oxydkörper (wie oben) bestimmt 0,6 cm^3 0,05-n. Ag^2 .

IV. 7,9 g Nb_2O_5 und 100 cm^3 kalt gesättigte AgNO_3 -Lösung. 25 Min. evakuiert. 122 Std. mit der Quecksilberlampe belichtet. Sonst wie oben. Gemessen 0,7 cm^3 O_2 und 1,2 cm^3 0,05-n. Ag^2 . Lösung schwach sauer.

Beim Titandioxyd, wie beim Niobpentoxyd ist die Endfärbung des ständig bewegten Oxydkörpers, wie gesagt, grau; an den Stellen, an denen die Substanz jedoch fest am Glas anlag, wie in den Hahnansätzen, in Übereinstimmung mit den Reagensglasversuchen schwarz.

Die Berechnung des Versuches IV mit Niobpentoxyd liefert (nach Reduktion der abgelesenen 0,7 cm^3 O_2 auf Normalbedingungen und Trockenheit):

Gefunden Silber: 6×10^{-5} Grammatome

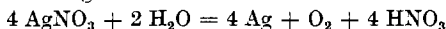
gefunden Sauerstoff: $2,7 \times 10^{-5}$ Mole.

¹) Im Versuch I mit Titandioxyd wird im Salpetersäureauszug weit mehr Silber gefunden, als dem gemessenen Sauerstoff stöchiometrisch entspricht. Es blieb bei diesem Versuch unabgeklärt, ob das überschüssige Silber in dem Oxydkörper als Salz irgendwie gebunden war oder ob der fehlende Sauerstoff im Oxydkörper in Form eines höheren Oxydes (z. B. TiO_3) enthalten war.

²) *Helv.* 7, 914 (1924).

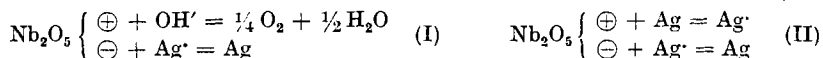
³) *Böhi*, *Helv.* 12, 121 (1929).

Da nach der Gleichung:



auf 4 Grammatome Silber 1 Mol Sauerstoff kommen soll, so sieht man, dass etwa um die Hälfte zu viel Sauerstoff gefunden worden ist. Bei der Kleinheit der Effekte muss man sich mit einer Übereinstimmung in der Grössenordnung begnügen.

Der Grund für das frühe Eintreten eines stationären Zustandes dürfte nach Ansicht von Prof. *Baur* in der desensibilisierenden Wirkung des photolytischen Silbers liegen. Wir haben die Vorgänge:



Die Hemmung der Photolyse durch den Prozess (II) ist mehrfach beobachtet worden und kommt auch beim Silberbromid vor¹⁾.

Im Gegensatz zu den in offenen Reagensgläsern vorgenommenen Versuchen wird auch das Aluminiumoxyd (und -hydroxyd) in den evakuierten Belichtungsgefässen nicht dunkler, als grau und lieferte bei etwa gleichen Mengenverhältnissen wie oben jeweils auch nur einige Zehntel cm³ Sauerstoff (0,4—0,5 cm³).

3. Verhalten des Antimontrioxyds.

Belichtet man Antimontrioxyd in einem offenen Glasrohr unter kaltgesättigter Silbernitratlösung an der Sonne, so wird das Oxyd sofort grau und nach kurzer Zeit tiefschwarz. Bei längerer Exposition entsteht an der dem Licht zugekehrten Glaswand ein Metallspiegel. Der Analogie nach war natürlich anzunehmen, dass die Schwärzung auf einer Silberausscheidung beruhe.

Antimontrioxyd für sich unter Wasser belichtet, verändert sich nur wenig (es entsteht eine hellgraubraune Färbung, die bei langer Besonnung stationär bleibt), während mit Antimontrioxyd und Silbernitratlösung im Dunkeln überhaupt keine Veränderung stattfindet.

Als ich nun den Versuch in den Röhren der Fig. 1 an der Drehscheibe luftfrei ausführte (z. B. etwa 25 g Antimontrioxyd und ca. 100 cm³ kalt gesättigte AgNO₃-Lösung. Rund 30 Stdn. vor zwei Quecksilberlampen belichtet. Oxydkörper am Ende der Belichtung dunkelgrau), konnte ich erstens keine merkliche Sauerstoffentwicklung feststellen und zweitens im ausgewaschenen Oxydkörper kein Silber nachweisen. Das gleiche war bei einem zweiten analogen Versuch im Sonnenlicht (unter Wasserkühlung) der Fall, nur geht hier die Schwärzung wesentlich rascher und intensiver vor sich, als unter der Quecksilberlampe (Oxydkörper alsbald grau, nach 2 Stdn. dunkelgrau, nach 4 Stdn. schwarz). In einem dritten, gleichartig verlaufenen Versuch (10 Stdn. Sonnenlicht) wurde noch saure Reaktion der Lösung festgestellt, was auf Bildung von Antimonpentoxyd hindeutet. Dieselbe wird durch folgendes Verhalten bewiesen: Der in Salzsäure gelöste Oxydkörper gibt mit Kaliumjodid Abscheidung von Jod (ausschüttelbar mit CS₂).

¹⁾ Vergl. *Sihwonon*, Z. wiss. Phot. **25**, 1 (1927); *Burgherr*, Z. wiss. Phot. **24**, 393 (1927); *E. Baur*, Formeln für die sensibilisierte Photolyse. *Helv.* **12**, 793 (1929).

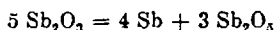
Wenn der gründlich ausgewaschene Oxydkörper (im Waschwasser durch Salzsäure keine Trübung mehr) mit Salzsäure behandelt wird, so löst sich das Antimontrioxyd auf. Es hinterbleiben schwarze Flocken, die nicht so aussehen wie das photolytische Silber auszuhehen pflegt.

Die im durchscheinenden Licht klare Lösung sieht im auffallenden Licht schwärzlich aus, infolge der feinen Suspension des Metalles. Der schwarze Rückstand, in Salpetersäure gelöst, gibt keine Reaktion auf Silber.

Löst man den Oxydkörper in Salpetersäure (in der Wärme), so hinterbleiben weisse Flocken, die offenbar Antimonpentoxyd sind¹⁾. Fügt man dem Filtrat tropfenweise Salzsäure zu, so erhält man zuerst keinen Niederschlag, also ist kein Silberion zugegen. Mit etwas mehr verdünnter Salzsäure erscheint zwar eine weisse, milchige Trübung, die aber aus einem basischen Antimonchlorid besteht, da die Trübung mit weiterer Salzsäure wieder verschwindet.

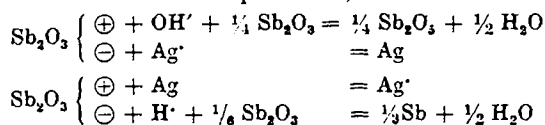
Wird eine weitere Probe des Oxydkörpers mit konz. Salpetersäure gekocht, so entsteht im Filtrat von den zurückbleibenden weissen Oxyden (nach Abstumpfung der Säure) durch Salzsäure weder eine Fällung, noch eine Trübung, zugleich ein weiterer Beweis, dass der schwarze Rückstand (der nach Weglösen der Antimonoxyde mit Salzsäure hinterbleibt) metallisches Antimon (oder anfangs allenfalls ein Suboxyd desselben) ist.

Die Photolyse ist sonach als innere Zerlegung des Trioxyds zu schreiben:



Das Silbernitrat befördert diese Zerlegung sozusagen katalytisch, d. h. es geht unverändert aus dem Prozess hervor.

Nach der Ansicht von Prof. *Baur* muss man sich vorstellen, dass zwei photolytische Vorgänge ineinandergreifen; in dem einen ist Silberion kathodischer Depolarisator, in dem anderen ist Silber anodischer Depolarisator, nach dem Schema:



Wir sehen, wie eine arbeitsspeichernde Reaktion (die Zerlegung einer mittleren Oxydationsstufe in zwei äussere) vom Licht geleistet wird auf dem Umweg über einen Hilfsstoff (AgNO_3), der dazu dient, die gesamte Arbeit des Lichtes in zwei Stufen zu zerlegen.

4. Verhalten des Goldtrichlorids.

Da das Auriion leichter zu reduzieren ist als das Silberion, so wäre eigentlich zu erwarten, dass die mit Silbernitrat beschriebenen

¹⁾ Weisses Antimontetroxyd (von *Schuchardt*) wird unter Silbernitratlösung im Licht dunkelgrau (nicht schwarz). Antimonpentoxyd ergibt unter gleichen Umständen keine Veränderung.

Photolysen mit Goldchlorid nur um so ausgiebiger zu vollziehen wären. Im Versuch ist das Gegenteil eingetreten.

Wirkungslos blieben Aluminiumoxyd (und -hydroxyd), Zinn-dioxyd, Thoriumdioxyd, desgleichen Yttrium- und Erbiumoxyd.

Nur eine leichte Purpurfärbung erhält man mit Niob- und Tantalpentoxyd, desgl. mit Titanhydroxyd und Berylliumoxyd¹⁾.

Dagegen erweist sich Antimontrioxyd als wirksam, aber in anderer Weise als beim Versuch mit Silbernitrat.

Antimontrioxyd, unter Goldchloridlösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, läuft sogleich graublau an. Die Färbung geht über Dunkelgrau blau zu Purpurbraun. Mit der Lupe bemerkt man an der dem Licht zugekehrten Oberfläche zahlreiche goldglänzende Pünktchen und Flitterchen, die über die ganze Fläche einen leichten goldgelben Schimmer verbreiten. Gleichzeitig bemerkt man auch die Entbindung von Gasbläschen, die vielleicht Chlor, wahrscheinlich aber doch (sekundärer) Sauerstoff sein mögen. Der nach Weglösen des Antimontrioxyds mit Salzsäure verbleibende braune Rückstand ist nur in Königswasser löslich.

Das Antimontrioxyd wirkt hier also ganz oder vorwiegend als Sensibilator der Goldchlorid-Photolyse.

Das vielfache Ausbleiben bzw. das Zurückgehen der Effekte dürfte nach der Ansicht von Prof. Baur darin liegen, dass das primär anodisch entwickelte Chlor auf das kathodisch abgeschiedene Gold sofort rückläufig einwirkt unter Rückbildung des Ausgangsstoffes. Photolysen können ja überhaupt nur dann in Erscheinung treten, wenn die Photolysenprodukte sich nicht ebenso schnell gegenseitig vernichten, wie sie durch den Lichtfluss hervorgerufen werden.

Zusammenfassung.

1. Wässrige Lösungen von Silbernitrat erleiden bei Gegenwart zahlreicher Oxyde (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3 , Di_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , $\text{Ti}(\text{OH})_4$, Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , WO_3 , CdO und mit schwächerer Wirkung BeO , Ta_2O_5 , ThO_2 , In_2O_3) im Licht eine Reduktion zu metallischem Silber bzw. eine Hydrolyse zu Silberoxyd.

2. Antimontrioxyd wird bei Belichtung unter einer wässrigen Lösung von Silbernitrat zersetzt in Antimon und Antimonpentoxyd, während das Silbernitrat unverändert bleibt.

3. Einige der vorerwähnten Oxyde scheiden bei Belichtung unter wässrigen Lösungen von Goldchlorid metallisches Gold ab.

Vorliegende Untersuchung wurde mit freundlicher Beratung von Herrn Prof. E. Baur, dem ich auch hier bestens danke, im Physikal.-chem. Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt.

Zürich, Physikal.-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Mehrere dieser Oxyde (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , BeO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) geben mit Goldchlorid auf Zusatz von Ameisensäure und Kalilauge Goldpurpure verschiedener Farbentönung.

Über die Wirkung des Lichtes auf Thallium(I)chlorid in Gegenwart von Ammoniak oder Oxalsäure

von Emil Baur und Carl Renz.

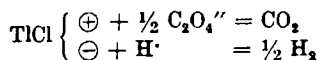
(16. VII. 32.)

Wenn Thallium(I)chlorid unter Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, entsteht das schwarzbraune Photochlorid des Thalliums neben gelben Krystallflittern von Thallothallchlorid¹⁾. Ist gleichzeitig ein organisches Reduktionsmittel anwesend (Oxalat, Tartrat, Mannit, Traubenzucker usw.), so tritt an Stelle des Thallisalzes ein Oxydationsprodukt des organischen Zusatzes auf. Dagegen bleibt fast alle Wirkung aus, wenn in mineralsaurer Lösung ohne Reduktionsmittel belichtet wird. Das hat man zweifellos dahin zu verstehen, dass das Thallium (im Photochlorid) mit dem Thallisalz in der sauren Lösung sich rückwärts umsetzt zu Thallochlorid²⁾.

Nun war es interessant, zu sehen, ob mit einer organischen Säure, z. B. Oxalsäure, das im schwarzen Photochlorid enthaltene Thallium imstande wäre, Wasserstoff zu entwickeln, in welchem Falle das Thallochlorid unverändert aus der Belichtung hervorgehen würde.

Die energetische Möglichkeit zur Wasserstoff-Entwicklung ist jedenfalls gegeben, da das Potential des Thalliums über Thallium(I)chlorid etwa bei $-0,4$ Volt liegt, während in mässig saurer (z. B. oxalsaurer) Lösung das Potential des Wasserstoffs nicht viel oberhalb des Nullpunktes der Potentialzählung liegt. Man hat also etwa $0,3$ Volt als Triebkraft der Umsetzung des photolytisch abgeschiedenen Thalliums mit dem vorhandenen Wasserstoffion zur Verfügung.

Die gesamte Umsetzung bei dieser Photolyse wäre dann zu schreiben:



Bei der Seltenheit von Photolysen, die mit Wasserstoff-Entwicklung einhergehen, wäre dieser Fall von besonderem Belang.

Indessen hat sich gezeigt, dass bei Gegenwart von Oxalsäure doch keine Wasserstoff-Entwicklung zu bemerken ist. Vielmehr tritt die Schwärzung des Thallium(I)chlorids unter den Umständen des Versuches ganz ebenso ein, wie wenn ein Salz der Oxalsäure (z. B. Ammoniumoxalat) verwendet wird. Dieses Verhalten steht zwar im Einklang mit den Eigenschaften des fertigen Photochlorides,

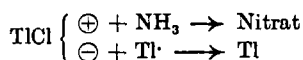
¹⁾ Carl Renz, *Helv.* **2**, 704—717 (1919); **4**, 950—960 (1921).

²⁾ E. Baur und A. Rebmann, *Helv.* **4**, 256 (1921).

welchem auch mit Schwefelsäure der Metallgehalt nicht entzogen werden kann, da die Thallium-Dispersion im Inneren des Thallium-(I)chloridkornes der Einwirkung der Säure offenbar nicht zugänglich ist; allein man hätte hoffen können, dass das Thallium während der Belichtung eher auf das Wasserstoffion wirken würde, da es doch wohl vorwiegend an der Kornoberfläche entsteht.

Ein besonderes Interesse bietet auch die Photolyse des Thallium(I)chlorids in Gegenwart von Ammoniak¹⁾. Beobachtet wird eine starke Schwärzung des Thallium(I)chlorids, wie wenn einer der oben genannten organischen Depolarisatoren anwesend wäre. In der Tat fehlt auch nach der Belichtung sowohl Thallialsalz in der ammoniakalischen Lösung, als auch Thallihydroxyd im Bodenkörper. Es muss daher Ammoniak oxydiert worden sein und man musste sich fragen, welches das Oxydationsprodukt wäre. Am nahesten war wohl von vornherein die Oxydation zu Stickstoff, wie diese beobachtet wird bei der Oxydation von Ammoniak durch Brom, Chlor, Cerisalz usw.

Gegen unsere Erwartung hat sich indessen gezeigt, dass bei der Photolyse kein Stickstoff auftritt. Vielmehr bildet sich Nitrat, und zwar frei von Nitrit. Es wird also das Ammoniak mit Überspringung der zahlreichen möglichen Zwischenstufen (Hydrazin, Hydroxylamin, Stickstoff, Stickoxyd, Nitrit) sofort bis zum oxydativen Endglied der Salpetersäure hinaufoxydiert, so dass wir die Photolyse zu schreiben haben:



Nachfolgend eine kurze Beschreibung der vorgenommenen Versuche und Prüfungen:

I. Thallium(I)chlorid und Ammoniak.

Zur Prüfung auf freiwerdenden Stickstoff bei der Belichtung von Thallochlorid mit Ammoniak wurden drei Versuche durchgeführt.

Die in der vorangehenden Abhandlung schon beschriebenen rotierenden Belichtungsrohren wurden mit je ca. 25 g frisch gefälltem Thallochlorid und Ammoniakwasser von 15% oder 33% beschickt und jeweils 35 Min. evakuiert. Die Belichtungsdauer betrug 24—43—47 Stdn. mit zwei Quarzlampe.

Die Endfarbe der Reaktionsprodukte war Schwarz; die Grautönung beginnt aber schon mit der Belichtung. Nach Anschluss an die Bürette wird festgestellt, dass in dem Belichtungsrohr noch Vakuum herrscht, d. h. es konnte in allen drei Versuchen kein messbarer Gasrest festgestellt werden.

¹⁾ Vgl. *Helv.* **2**, 704—717 (1919); *Helv.* **4**, 950—960 (1921).

Prüfung des schwarzen Photochlorids.

Nach dem Filtrieren und Auswaschen wurden Proben des Photochlorids mit verd. Salzsäure, verd. Schwefelsäure und Essigsäure ausgelaugt. Im Filtrat dieser Säuren wird durch Alkalilaugen kein braunes Thallhydroxyd gefällt. Daher enthält das Photochlorid kein Thallsalz. Schwefelsäure, die kompaktes Thallium leicht löst, vermag das Photochlorid auch bei wochenlangem Stehen oder beim Kochen nicht aufzuhellen, ein Beweis für die Homogenität des Photochlorids.

Untersuchung des ammoniakalischen Filtrats.

Eine Probe der abfiltrierten Lösung wird mit Silbernitrat versetzt und mit Salpetersäure neutralisiert. Es fällt hierbei ziemlich viel Silberchlorid aus; also ist in der ammoniakalischen Lösung Chlorion enthalten.

Eine zweite Probe wird mit Schwefelsäure neutralisiert und angesäuert. Auf Zusatz von Alkalilaugen entsteht weder ein brauner Niederschlag von Thallhydroxyd, noch eine braune Trübung; d. h. das Filtrat enthält kein Thallion.

Prüfungen auf Hydrazin (mit Goldchlorid), auf Hydroxylamin (mit alkalischer Kupfersulfatlösung) und Nitrit (nach der Reaktion von *Ilosvay*¹⁾) verliefen negativ.

Dagegen konnte Nitrat durch Diphenylamin in konz. Schwefelsäure²⁾ an der charakteristischen kornblumenblauen Färbung bei der Überschichtung des Reagens mit der zu prüfenden Lösung zweifelfrei erkannt werden. Auch mit Ferrosulfat und konz. Schwefelsäure verlief der Nachweis positiv. Gegenproben mit dem benutzten Ammoniak gaben die Nitratreaktion nicht. Das verwendete Thallium-(I)chlorid war aus Carbonat hergestellt. In wiederholten Belichtungsversuchen wurde die Nitratreaktion übereinstimmend wiedergefunden.

II. Thallium(I)chlorid und Oxalsäure.

In denselben Belichtungsröhren wie unter I wurden 25 g Thallochlorid mit kalt-gesättigter Oxalsäurelösung angesetzt und 27 Stunden vor den Quecksilberlampen belichtet. Nach 17 Stunden ist das Thallium(I)chlorid tief schwarz. Nach dem Versuch wird das entwickelte Gas in einer Bürette gesammelt und durch Absorption mit der Kalipipette 0,5 cm³ CO₂ bestimmt. Es verblieb ein unbestimmter Gasrest von wenigen Zehntel cm³.

Hieraus ist zu folgern, dass die Wasserstoff-Entwicklung, nach der gesucht werden sollte, nicht in merklichem Masse einsetzt, wie ja schon aus der starken Schwärzung des Photochlorids zu entnehmen war.

¹⁾ Vgl. *Treadwell*, Lehrb. d. anal. Chem. I, S. 269 (1904, III. Aufl.).

²⁾ Vgl. *Ebenda* S. 318.

Zur Ergänzung wurde noch ein Belichtungsversuch mit Ammoniumoxalat vorgenommen, der äusserlich nicht anders verlief wie mit Oxalsäure. Die Schwärzung tritt vergleichsweise schneller ein (tiefschwarz nach 1½ Stunden Belichtung). Im übrigen fand sich, wie beim Oxalsäure-Versuch, in der Lösung die nach dem photolytischen Umsatz zu erwartende Menge Chlorion, während Thallion sich weder im Filtrat, noch im Bodenkörper vorfindet.

Zusammenfassung.

1. Thallium(I)chlorid mit Ammoniak belichtet liefert Photochlorid und eine Oxydation des Ammoniaks zu Nitrat.
2. Thallium(I)chlorid mit Oxalsäure belichtet gibt Photochlorid und Kohlendioxyd, aber keinen Wasserstoff.

Zürich, Physikal.-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Methylencellulose

von Max Schenk.

(4. VII. 32.)

B. Tollens¹⁾ beschrieb im Jahre 1899 „ein neues Glucosid“, welches er durch Zusammenwirken von Salzsäure, Eisessig und Formaldehyd auf gewöhnliche d-Glucose nach sechsmonatiger Reaktion bei Zimmertemperatur erhalten hatte, charakterisierte diese neue, gut krystallisierende Verbindung als Methylenglucose von der chemischen Zusammensetzung von zwei Glucose- mit einer Formaldehydmolekel und gab ihr die Formel $2(C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot O_6) \cdot H_2O$. Kurz darauf veröffentlichte er eine Arbeit von G. H. A. Clowes²⁾ über eine „Analytische Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd sowohl in freiem Zustande als auch in seinen Verbindungen“, welcher die Reaktion des Phloroglucins mit Formaldehyd in stark saurer Lösung und bei erhöhter Temperatur zugrunde gelegt war.

In Anlehnung an diese Arbeiten habe ich nun versucht, unter den gleichen Bedingungen eine formalisierte Cellulose darzustellen und das erhaltene Produkt in ähnlicher oder etwas abgeänderter Weise zu analysieren. Dabei sah ich mich im Laufe der ersten Untersuchungen gezwungen, von der Verwendung von Salzsäure, welche ja übrigens auch hier einen ausgezeichneten Katalysator (vgl. Acetal- und Formalsynthese) darstellt, infolge ihrer hydrolysierenden Wirkung ganz abzusehen.

Von Versuchen, die Formalkondensation der Cellulose mit Formaldehyd und Salzsäure durchzuführen, habe ich bereits in

¹⁾ B. 32, 2585 (1899).

²⁾ B. 32, 2341 (1899).

Zur Ergänzung wurde noch ein Belichtungsversuch mit Ammoniumoxalat vorgenommen, der äusserlich nicht anders verlief wie mit Oxalsäure. Die Schwärzung tritt vergleichsweise schneller ein (tiefschwarz nach 1½ Stunden Belichtung). Im übrigen fand sich, wie beim Oxalsäure-Versuch, in der Lösung die nach dem photolytischen Umsatz zu erwartende Menge Chlorion, während Thallion sich weder im Filtrat, noch im Bodenkörper vorfindet.

Zusammenfassung.

1. Thallium(I)chlorid mit Ammoniak belichtet liefert Photochlorid und eine Oxydation des Ammoniaks zu Nitrat.
2. Thallium(I)chlorid mit Oxalsäure belichtet gibt Photochlorid und Kohlendioxyd, aber keinen Wasserstoff.

Zürich, Physikal.-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Methylencellulose

von Max Schenk.

(4. VII. 32.)

B. Tollens¹⁾ beschrieb im Jahre 1899 „ein neues Glucosid“, welches er durch Zusammenwirken von Salzsäure, Eisessig und Formaldehyd auf gewöhnliche d-Glucose nach sechsmonatiger Reaktion bei Zimmertemperatur erhalten hatte, charakterisierte diese neue, gut krystallisierende Verbindung als Methylenglucose von der chemischen Zusammensetzung von zwei Glucose- mit einer Formaldehydmolekel und gab ihr die Formel $2(C_6H_{10} \cdot CH_2 \cdot O_6) \cdot H_2O$. Kurz darauf veröffentlichte er eine Arbeit von G. H. A. Clowes²⁾ über eine „Analytische Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd sowohl in freiem Zustande als auch in seinen Verbindungen“, welcher die Reaktion des Phloroglucins mit Formaldehyd in stark saurer Lösung und bei erhöhter Temperatur zugrunde gelegt war.

In Anlehnung an diese Arbeiten habe ich nun versucht, unter den gleichen Bedingungen eine formalisierte Cellulose darzustellen und das erhaltene Produkt in ähnlicher oder etwas abgeänderter Weise zu analysieren. Dabei sah ich mich im Laufe der ersten Untersuchungen gezwungen, von der Verwendung von Salzsäure, welche ja übrigens auch hier einen ausgezeichneten Katalysator (vgl. Acetal- und Formalsynthese) darstellt, infolge ihrer hydrolysierenden Wirkung ganz abzusehen.

Von Versuchen, die Formalkondensation der Cellulose mit Formaldehyd und Salzsäure durchzuführen, habe ich bereits in

¹⁾ B. 32, 2585 (1899).

²⁾ B. 32, 2341 (1899).

einer im Jahre 1931 erschienenen Abhandlung „über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cellulose“¹⁾ gesprochen. Um auch die geringste Hydrolyse zu vermeiden, beschritt ich damals den Weg über die partielle Acetylierung, indem ich einfach die Salzsäure im *Tollens*'schen Reaktionsgemisch durch Essigsäure-anhydrid, und den Formaldehyd zwecks restloser Fernhaltung von Wasser durch einen wasserfreien Körper, der unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Formaldehyd freigibt, ersetzte. Als geeignetste formaldehydabspaltende Substanz habe ich das Formal des *n*-Propylalkohols oder auch des Isopropylalkohols gewählt, da dasselbe bei der Reaktionstemperatur (100° C) noch nicht sehr flüchtig ist und ausserdem im Eisessig leicht in seine Komponenten gespalten wird. Obschon damals eine geeignete Methode zur analytischen Bestimmung des an die Cellulose gebundenen Formaldehyds noch nicht zur Verfügung stand, sprach ich auf Grund des so verschiedenartigen Verhaltens dieses neuen Produktes gegen Wasser und wässrige Alkalien und in Anbetracht seiner veränderten mechanischen Eigenschaften die Vermutung aus, es handle sich dabei um eine Reaktion der freien Hydroxyle der Cellulose mit dem Formaldehyd bzw. mit Dioxymethylen, d. h. es müsse sich unter Wasserabspaltung ein Oxymethylcellulose-äther oder noch wahrscheinlicher eine Methylencellulose gebildet haben.

Inzwischen ist es mir nun auch gelungen, eine geeignete Reaktionsmischung zur Darstellung einer relativ hoch formalisierten Cellulose herauszufinden, und weiterhin eine zuverlässige analytische Methode zur Bestimmung des an Cellulose gebundenen Formaldehyds auszuarbeiten worauf ich weiter unten noch ausführlich zu sprechen kommen werde.

Zunächst wiederhole ich die schon früher mitgeteilte Tatsache, dass nämlich durch die Formalisierung — oder wie ich mich damals vorsichtig ausdrückte, durch die Immunisierung (gegenüber dem Anfärbevermögen der substantiven Farbstoffe) — die Quellbarkeit der regenerierten Cellulose (Viskoseseide) in Wasser und Natronlauge verschiedenster Konzentration wesentlich vermindert und dass das Aufnahmevermögen von Alkali dadurch stark herabgesetzt wird. Durch geeignete Behandlung habe ich jetzt auch eine Cellulose herstellen können, welche weder in Wasser noch in Natronlauge bis zu 40% einer beobachtbaren Quellung unterworfen ist.

Als Beispiel gebe ich den folgenden Versuch wieder: Ca. 3 g getrocknete Viskoseseide werden im Thermostaten mit einem Gemisch von 100 cm³ Eisessig, 30 cm³ Essigsäure-anhydrid und 25 cm³ Diisopropylformal während 220 Stunden bei einer Temperatur von 100° C behandelt, dann gut im fliessenden Wasser und schliesslich im destillierten Wasser ausgewaschen und bei 100° C getrocknet. Die Messung der linearen Querquellung mit dem Mikroskop ergab die folgenden Werte:

¹⁾ Helv. 14, 525 (1931).

Tabelle I.

Konzentration der Quellungs-NaOH in Normalitäten . . .	0	0,5	1	2,5	5	10
Lineare Querquellung in Prozenten	0	0	< 3	< 3	< 2	0

Ebenso verhält sich dieses Produkt in bezug auf die Aufnahme von Alkali. Seine Analyse ergab die folgenden Werte:

Essigsäuregehalt 5,73%
 Formaldehydgehalt 7,52%

entsprechend einer Formel von ungefähr $(C_6H_9O_5)_2 \cdot CH_2$, wenn man den Acetatgehalt unberücksichtigt lässt, also auf zwei Glucosereste rund eine Formaldehydmolekel oder pro Glucosegruppe ein verestertes — formalisiertes — Hydroxyl. Diese Acetyl-methylen-cellulose lässt sich nun sehr leicht wie Acetylcellulose selbst mit Natronlauge verseifen zu der reinen Methylencellulose, so dass ihr Essigsäuregehalt genau, wie bei letzterer — im vorliegenden Fall stets nach der ausgezeichneten von *Yarsley*¹⁾ modifizierten Methode von *Torii* (Verseifen mit Äthylalkohol und Natronlauge und Rücktitrieren) — ermittelt werden kann.

In das verseifte Produkt nun lässt sich, abgesehen von seiner geringen Quellbarkeit, ebenso wie in das unverseifte kein Alkali mehr einführen. Ich habe bereits erwähnt, dass das Alkaliaufnahmevermögen um so schwächer ist, je stärker formalisiert wurde, was bedeutet, dass Alkaliaufnahme und Methylengehalt in einem umgekehrten Verhältnis zueinander stehen müssen. Ausserdem ändert sich die Quellbarkeit in Alkalien auch bei längerem Behandeln mit stärksten Laugen nicht oder nur unwesentlich, welche Beobachtung zeigt, dass die Methylencellulose gegenüber Alkalien sehr beständig ist und dass sie zum mindesten ihre Methylengruppen nicht ohne weiteres wieder abgibt, dass diese also nicht nur locker an die Cellulose gebunden oder etwa gar nur adsorptiv angelagert sein können. Parallel zur Verminderung des Alkaliaufnahmevermögens verläuft natürlich auch die Alkalilöslichkeit. Das nach oben beschriebenen Beispiel erhaltene Produkt gibt auch nach wochenlangem Liegen in 10-proz. Natronlauge kein Milligramm in die Lösung ab, während der lösliche Anteil von Viskoseseide in 10-proz. Natronlauge bis zu 40% betragen kann. Es versteht sich von selbst, dass diese Methylencellulose sich nicht mehr durch Natronlauge und Schwefelkohlenstoff in den entsprechenden Dithiokohlensäure-ester umwandeln lässt, was mir das Experiment auch wiederholt bestätigte.

¹⁾ *Yarsley*, Celluloseacetate, S. 29, Verlag *Springer* (1927); *Torii*, J. Chem. Ind. Japan 25, 110 (1922).

Desgleichen gelingt es nicht, dieselbe in der üblichen *Schweizer-Lösung* aufzulösen, und zwar schon von einem Formaldehydgehalt von 2% an. (Figur 1.)

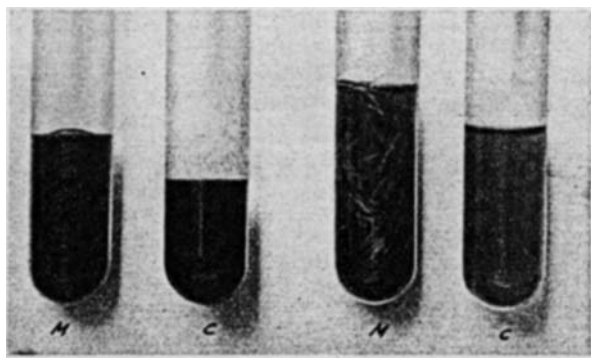


Fig. 1.

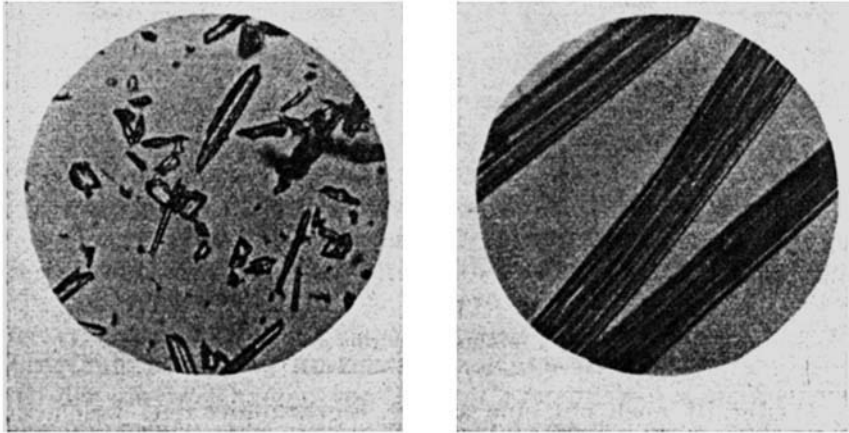
Methylcellulose (M) und unbehandeltes Ausgangsmaterial (C),
in Schweizer-Lösung und in NaOH + CS₂.

Weiter ist noch auf eine andere Eigentümlichkeit, welche ich früher noch nicht erwähnt habe, aufmerksam zu machen. Mit zunehmender Formalisierung nimmt auch die Härte und Sprödigkeit der Cellulose stark zu; sie verliert dabei sowohl an Elastizität als auch an Dehnbarkeit. Bis zu einem gewissen Grade erhöht sich auch die Festigkeit (Reissfestigkeit), woraus die verschiedenen bis heute bekannt gewordenen technischen Anwendungsmethoden und Verfahren (Sthenosage) wirtschaftlichen Nutzen zu ziehen versucht haben. Wenn auch noch keines dieser Verfahren bis heute überragende Wichtigkeit erlangt hat, so liegt dies unbedingt in der wesentlichen Tatsache, dass eben Hand in Hand mit der Festigkeitszunahme eine Abnahme der für alle Textilien zum Verarbeiten notwendigen Elastizität und Bruchdehnung einhergeht. Bei sehr starker und durchgreifender Formalisierung wird die Cellulose schliesslich so brüchig, dass sie sich im Mörser ohne weiteres fast wie Zucker pulverisieren lässt. Im Mikroskop zeigt ein solches fein zerriebenes Pulver längliche, stark doppelbrechende, durchsichtige Gebilde von beträchtlich geringerem Querschnitt als demjenigen der ursprünglichen Faser. (Figur 2.)

Eigentümlich aber ist die Beobachtung, dass ein schwach formalisiertes Produkt nach der Mercerisation mit Natronlauge sowohl erhöhte Reissfestigkeit als auch vergrösserte Dehnbarkeit aufwies. Ich führe hier den diesbezüglichen, interessanten Versuch zahlenmässig auf an Hand von folgendem Beispiel:

Ca. 3 g getrocknete Cellulose (Viskosekunstseide) werden im Gemisch von 100 cm³ Eisessig, 30 cm³ Essigsäure-anhydrid und 37,5 cm³ Dipropylformal 6 Stdn. lang bei

100° C im Thermostaten behandelt, dann im fließenden Wasser gewaschen, getrocknet und schliesslich in Natronlauge verschiedener Konzentration während 72 Stdn. liegen gelassen. Hernach wird bis zur neutralen Reaktion (Phenolphthalein) gewaschen und wieder bei ca. 90° C getrocknet. An den verschiedenen Mustern wird die Reissfestigkeit und die Bruchdehnung mit dem Garnprüfer gemessen. Tabelle II führt die erhaltenen Zahlenwerte auf.



a)

Fig. 2.

b)

a) sehr vorsichtig in der Achatreibeischaie zerquetschte Methylcellulose (7,52% CH₂O)
b) zum Vergleich dasselbe Präparat nicht pulverisiert.

Man erkennt deutlich die in der Faserrichtung und schräg dazu bevorzugte Spaltbarkeit. Die Spaltstücke sind stark doppelbrechend (zwischen gekreuzten Nicols mit Gipsplättchen leuchtend blaugrüne Interferenzfarbe).

Vergrößerung 250 ×.

Tabelle II.

Normalität der Mercerisierlauge	Reissfestigkeit g/denier	do. Zunahme in %	Bruchdehnung in %
unbehandeltes Muster	1,40	—	18,6
0	1,43	—	4,0
1	1,73	24	10,2
2	1,60	14	9,8
2,5	1,67	19	10,0
5	1,60	14	10,6
7,5	1,78	27	11,4
10	1,67	19	8,4

Welche Ursache für diese merkwürdige mechanische Veränderung massgebend sein mag, kann ich vorläufig noch nicht erklären; vielleicht sind hier die gleichen Kräfte im Spiele wie bei der Mercerisation der gewachsenen Faser (Baumwolle). Immerhin sei, um

irrigue Auslegungen zu vermeiden, betont, dass die obigen Messungen an einer nur schwach formalisierten Cellulose (1,2% Formaldehyd) angestellt wurden, und dass dieser Versuch an stark behandeltem Muster noch nicht ausgeführt wurde, was aber gelegentlich noch nachzuholen sein wird.

Zur Prüfung der Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Einwirkungsdauer des Formaldehyds wurden ca. 3 g bei 100° getrocknete Viskoseseide mit einer Mischung von 100 g Eisessig, 30 g Essigsäure-anhydrid und 10 g Dipropylformal im elektrischen Thermostaten bei 100° behandelt. Vom Reaktionsprodukt wurde in verschiedenen Zeitabständen ein gewisser zur Analyse und Quellungs-messung benötigter Teil entnommen. Tabelle III gibt die Versuchsergebnisse wieder:

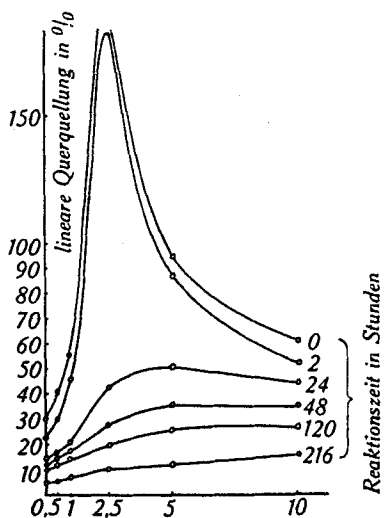
Tabelle III.

Reaktions- dauer in Stunden	Lineare Querquellung in % Normalität der Natronlaugen						Essigsäure- gehalt in %	Formal- dehydgehalt in %
	0	0,5	1	2,5	5	10		
0	30	41	55	∞	95	62	—	—
2	22	29	45	∞	87	52	5,19	0,25
24	14	17	20	43	50	44	14,98	0,93
48	10	15	17	27	35	35	17,15	0,94
120	8	12	14	19	25	27	21,11	1,14
216	4	5	7	10	12	16	24,13	1,54

In Figur 3 sind die gefundenen Quellungswerte graphisch aufgezeichnet; die Abhängigkeit des Quellvermögens vom Formaldehyd-gehalt tritt ganz evident hervor, wobei ich ergänzend bemerke, dass der entsprechende Einfluss (Verminderung der Quellbarkeit) durch die Acetylierung bzw. den Acetatgehalt kaum merklich und in den stärkeren Laugen gleich Null zu setzen ist, da die betreffende Quellungs-messung jeweils erst 10 Min. nach erfolgter Imbibition ausgeführt wurde. Ich verweise diesbezüglich auch auf die Quellungs-messungen an verschieden stark acetylierten Cellulosen von *A. L. Bernoulli*, *M. Schenk* und *W. Hagenbuch*¹⁾, welche eindeutig erkennen lassen, dass eine merkliche Quellungsabnahme erst von einem Essig-säuregehalt von ca. 34% an nachzuweisen ist. Die Art der Quell-barkeitsverminderung durch den Formaldehyd muss wegen der gewaltigen Konzentrationsunterschiede wesentlich verschieden sein von derjenigen, welche durch die Acetylierung verursacht wird; es kann sich hier nicht mehr um eine einfache Absättigung der Hydroxyle handeln, sonst müsste für denselben Effekt durch die-

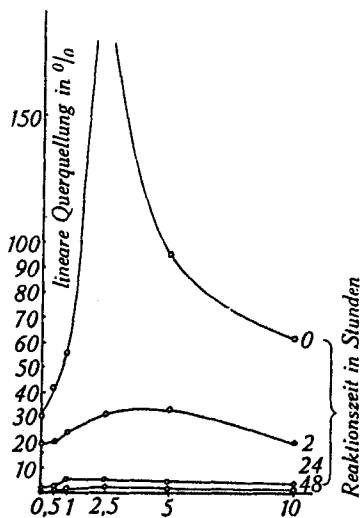
¹⁾ Helv. 13, 565 (1930).

selbe Ursache (Veresterung) bei äquivalenter Konzentration (an abgesättigten Hydroxylen) auch die gleiche Quellbarkeitsverminderung eintreten, was aber bei weitem nicht der Fall ist.



Normalität der Quellungsnatronlauge

Fig. 3.



Normalität der Quellungsnatronlauge

Fig. 4.

Wählt man nun an Stelle des obigen Reaktionsgemisches ein solches mit 25 g Dipropylformal statt nur 10, während man alle übrigen Reaktionsbedingungen genau gleich lässt, so erhält man bald ein Produkt, dessen Quellungsvermögen in Wasser und Natronlauge so minim ist, dass man es mit dem Mikroskop nicht mehr feststellen, geschweige denn überhaupt messen kann. Tabelle IV und Figur 4 beziehen sich auf diesen Versuch:

Tabelle IV.

Reaktionsdauer in Stunden	Lineare Querquellung in % Normalität der Natronlauge						Essigsäuregehalt in %	Formaldehydgehalt in %
	0	0,5	1	2,5	5	10		
0	30	41	55	∞	95	62	—	—
2	19	20	24	32	33	20	1,9	0,7
24	2	3	5	5	4	4	4,26	5,88
48	0	1	2	3	2	2	4,98	6,97
120	0	0	< 3	< 3	0	0	5,60	7,30

An diesem Beispiel wird noch augenfälliger, welchen Einfluss der Formaldehyd bzw. der Methylengehalt auf die Quellbarkeit ausübt; das Endprodukt des letzten Versuches nimmt absolut

kein Alkali mehr auf, bildet kein Xanthogenat mehr und löst sich auch nicht in Cupritetramminlösung. Schon nach 24 Stunden ist mit obigem Reaktionsgemisch vollständige Immunisierung erreicht, die Faser lässt sich nicht mehr anfärben. In ihrer Alkalibeständigkeit und Schwerverseifbarkeit gleicht die Methylencellulose durchaus den bis jetzt bekannten Celluloseäthern; sie unterscheidet sich aber grundsätzlich von diesen in ihrem hydrophilen Verhalten gegenüber wässrigen Medien.

Äusserst interessant ist nun aber die aus den letzten beiden Versuchen resultierende Tatsache, dass der Formaldehyd der Essigsäure den Eintritt stark verwehrt bzw. dass er die Acetylierung ganz erheblich zu hemmen imstande ist. Schon vor einem Jahre habe ich diese Beobachtung veröffentlicht¹⁾ und damals hauptsächlich darauf hingewiesen, welche Schutzwirkung der Formaldehyd bei der Veresterung im Faserverbände ausüben kann. Wenn man Cellulose mit einer Mischung von Eisessig und Essigsäure-anhydrid auch noch so vorsichtig verestert, stets wird sich ein kleiner Anteil der acetylierten Faser abtrennen und in der Reaktionsflüssigkeit lösen, was man schon an der starken Ausflockung beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser deutlich erkennen kann. Setzt man aber nur 2% Formaldehyd zum Veresterungsgemisch, so wird sich die Acetylierung im Faserverbände ohne das geringste Inlösengehen glatt vollziehen. Vorläufig kann eine exakte Erklärung für diese interessante Erscheinung, worauf etwa die Schutzwirkung beruhen mag und warum relativ geringe Mengen gebundenen Formaldehyds schon einen deutlichen Einfluss erkennen lassen, noch nicht gegeben werden. Immerhin wird zur theoretischen Beurteilung von Wichtigkeit sein, dass parallel zu dieser Schutzwirkung eine Reaktionshemmung zu beobachten ist, und zwar kann der reaktionshemmende, d. h. der die Veresterung hindernde Einfluss unter Umständen sehr wirksam sein, was aus den beiden letzten Versuchen eindeutig hervorgeht. In Figur 5 sind die betreffenden Werte für den Gehalt an Essigsäure und Formaldehyd in Abhängigkeit von der Reaktionszeit eingezeichnet und die zusammengehörenden Werte zur Erkennung des Reaktionsverlaufs miteinander verbunden. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf die Acetylierung und die gestrichelten auf die Formalisierung. Es gelten, um es der Übersichtlichkeit wegen kurz zusammenzufassen, folgende Reaktionsgemische:

Kurve 0:	100	Eisessig,	30	Eg. anhydrid,		Temp.	100°
Kurven I:	100	„	30	„	10	Diprop. formal	„ 100°
„ II:	100	„	30	„	25	„	„ 100°

¹⁾ l. c. S. 527, 532 ff.

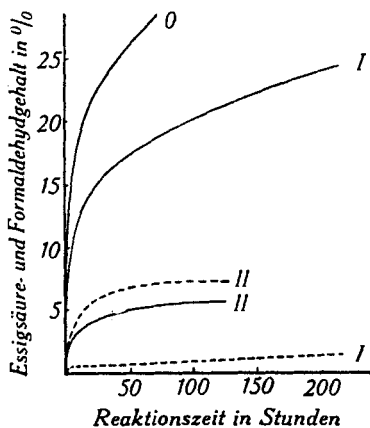


Fig. 5.

Es ist nicht zu verkennen, dass mit steigendem Formalgehalt der Reaktionsflüssigkeit auch die Acetylierung zurückgedrängt wird, indem sich langsam die Formalisierung der Cellulose durchsetzt. Es lässt sich nun bei eingehender Betrachtung von Figur 5 leicht folgern, dass die Acetylierung der Cellulosehydroxyle nicht durch deren Besetzung durch das Formal oder die Methylengruppe behindert wird, sondern dass hier unbedingt noch eine andere wahrscheinlich auf sterischem oder topochemischem Gebiet zu suchende Ursache und Erscheinung im Spiele sein muss. Ich denke dabei ganz besonders an die Micellarstruktur der Cellulose und an die unweigerliche Tatsache, dass primär alle Cellulosereaktionen, welche in quellenden Medien vor sich gehen, sich an der Oberhaut des Micells abspielen müssen und dass gerade die Beschaffenheit dieser Oberhaut oder Oberfläche massgebend sein muss für sämtliche intermicellaren Quellungserscheinungen und nicht zuletzt für die mechanischen Eigenschaften der Cellulose, wobei ich in bezug auf die besondere Reaktionsfähigkeit der Hydroxyle mich streng der Auffassung anschliesse, dass immer zuerst diejenigen, welche an der Oberfläche des Micells gelegen sind, sich beteiligen (intermicellare Quellung), und dass erst dann gegebenenfalls (z. B. bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure) durch intramicellares Eindringen auch die „innern Hydroxylgruppen“ mitreagieren¹⁾.

Diese meine Auffassung beschränkt sich nicht nur auf die Veresterung oder Verätherung der Cellulose, sondern gilt auch streng für die Alkalisierung in wässrigen Alkalien und starken organischen Basen. Jeder Fachmann ist heute davon überzeugt, dass die sogenannte Gladstone'sche Verbindung ein chemisch einheitlicher Körper von der Formel

¹⁾ Siehe auch die interessanten Ausführungen über Oberflächenreaktion und micellares Durchreagieren bei der Cellulose, von H. Mark in seinem Buche „Physik und Chemie der Cellulose“ (Verlag Springer, Berlin, 1932).

$[(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH]$ sein muss. Als Hauptbeweise konnte man aber bisher eigentlich nur zwei oder drei Erscheinungen vorbringen: die *Gladstone'sche* Verbindung, die *Vieweg'sche* Knickpunktskurve und das *Katz'sche* Röntgeninterferenzbild der alkalisierten Cellulose. Niemand konnte aber bis jetzt erklären, warum gerade ein einwertiges Natriumion sich an zwei Glucosereste bindet oder doch von je zweien nur das eine besonders bevorzugt. Schon die *Vieweg'sche* ausgezeichnete Absorptionskurve wird in dieser Hinsicht illusorisch, wenn man anstelle von reiner Natronlauge eine mit Kochsalz gesättigte Lauge zur Absorptionsmessung wählt, was übrigens von *Vieweg* selbst beobachtet, aber leider unbeachtet gelassen worden ist¹⁾. Er sagt dort wörtlich von dem Knickpunkte in Kochsalz-Natronlauge: „Dieser ist nicht so scharf, wie bei den reinen Laugen, und er entspricht auch einer NaOH-Aufnahme von 15 statt 12,3%, doch ist immerhin eine molekulare also chemische Beeinflussung im Sinne der Bildung von $(C_6)_2 \cdot NaOH$ nicht zu verkennen“. Setzen wir den Fall, die Verteilung der Cellulosemolekeln wäre in der Natronlauge eine rein molekulare (freie Ketten in der Lösung schwimmend), dann müsste doch sicherlich eine stetige logarithmische Verteilungskurve für die Absorption der Natronlauge die Folge sein, wenigstens solange man für die Absorption das Verteilungs- oder Massenwirkungsgesetz geltend machen darf, und solange nicht eine verschiedene starke Reaktionsfähigkeit eines von sechs Hydroxylen oder überhaupt der drei Glucopyranosehydroxylgruppen einwandfrei erwiesen ist. Nimmt man aber die mit grösster Wahrscheinlichkeit existierende Micellarstruktur der Cellulose als gegeben an, dann ist sofort zu berücksichtigen, dass alle Reaktionen primär unbedingt topochemischen Charakter annehmen müssen, und dass deshalb im obigen Falle von einer reinen chemischen Absorption im Sinne des Gleichgewichtsgesetzes gar nicht mehr die Rede sein kann. Es bedarf hier vom reaktionskinetischen Standpunkte aus unbedingt einer weitgehenden Revision unserer Anschauung der Cellulose und ihrer Reaktionen; es ist überhaupt kaum verständlich, wie manche Forscher über die obigen Tatsachen einfach hinwegsehen konnten. Solange aber das Verschwinden des Knickpunktes durch gesättigte Kochsalzlösung und die eigenartige Zusammensetzung der *Gladstone'schen* Verbindung nicht einwandfrei erklärt werden kann, solange darf diese Alkalicellulose nicht als chemisch-einheitlicher Körper aufgefasst werden.

Verhält sich die Methylencellulose Alkalien gegenüber äusserst passiv, so ist sie gegen Säuren etwas empfindlich, allerdings nur gegen die starken Mineralsäuren, welche auch auf Cellulose selbst stark hydrolysierend einwirken. Durch Kochen mit verdünnter doppeltnormaler Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure wird das Methylene radikal als Formaldehyd wieder restlos abgespalten. Bringt man eine kleine Probe formalisierter Cellulose im Reagenzglas mit verdünnter Salzsäure und etwas Phloroglucin durch anhaltendes Kochen zur Reaktion, dann kann man bald beobachten, wie die Faser an Glanz verliert bzw. trübe wird und sich bald gelblich und orange färbt und wie das gebildete Phloroglucid sich als orangefarbener Niederschlag in der Flüssigkeit zusammenballt. Nicht formalisierte Cellulose gibt diesen Niederschlag mit seiner typischen Farbe naturgemäss nicht. (Schon durch Kochen mit Oxalsäurelösung kann eine Spaltung der Methylencellulose erreicht werden. Wässrige Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure scheinen auch bei längerem Kochen nicht spaltend zu wirken). Diese Reaktion lässt sich in ausgezeichneter Weise zur qualitativen analytischen Erkennung des an Cellulose gebundenen Formaldehyds — auch in Spuren —

¹⁾ B. 40, 3876 (1907); 41, 3269 (1908).

verwerten; sie eignet sich jedoch aus naheliegenden Gründen durchaus nicht zur quantitativen Analyse. Einesteils wird durch das anhaltende Kochen in der verdünnten Säure ein gewisser Teil der Cellulose selbst hydrolysiert, welcher sich in Flockenform von der Faser ablöst und in der Flüssigkeit neben dem Phloroglucid herum schwimmt, und es würde unmöglich sein, die Reaktion mit absoluter Sicherheit so zu leiten, dass die Cellulose nicht im geringsten abgebaut wird. Andererseits würde ein grosser Teil des ausgeflockten Phloroglucids in der Faser eingeschlossen und daraus schwer zu entfernen sein. Eine Destillation des entstandenen Formaldehyds mit Wasserdampf würde auch wegen der sich bildenden Celluloseabbauprodukte (Furfurolerivate) gewisse Unsicherheiten ergeben. Aus diesen Gründen ist es vorteilhafter und gewiss zuverlässiger, die Cellulose in der Kälte durch konz. Mineralsäuren erst bis zur Glucose abzubauen und dann erst den freigewordenen Formaldehyd analytisch zu erfassen, zumal es sich im Laufe meiner Untersuchungen gezeigt hat, dass zugleich mit dem vollständigen Abbau zu Glucose auch die Methylengruppe wieder ganz abgespalten wird. Löst man einerseits Viskoseseide und andererseits formalisierte Viskoseseide in konz. oder rauchender Salzsäure in der Kälte und überlässt diese Lösungen einige Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst, bis sie sich mit Wasser ohne Trübung verdünnen lassen, und setzt man der verdünnten Lösung je einige Tropfen salzsaurer Phloroglucinlösung zu, so wird man beim Erwärmen auf ca. 70° bald feststellen können, dass sich bei der formalisierten Viskose das typische, zuerst weissliche, dann gelborange werdende flockige Phloroglucid ausscheidet, während sich bei der unbehandelten Viskoseseide keinerlei Veränderungen zeigen. Diese Methode schien sich für die quantitative Bestimmung des gebundenen Formaldehyds sehr gut zu eignen, welcher Schluss sich in der Folge auch als richtig bestätigt hat.

Unter teilweiser Anlehnung an die Bestimmungsweise von *Clowes* (l. c.) — Bestimmung des gebundenen Formaldehyds in methylenierten Kohlehydraten, Polyalkoholen, Weinsäure usw. — und unter Ausnutzung oben beschriebener Ausführungen habe ich nun die nachfolgend beschriebene Methode zur quantitativen analytischen Bestimmung des an Cellulose gebundenen Formaldehyds ausgearbeitet.

Quantitative Formaldehydbestimmung in Methylencellulose.

Da die Cellulose durch konz. Salzsäure besser und rascher abgebaut wird als durch konz. Schwefel- oder Phosphorsäure, habe ich ausschliesslich Salzsäure zur Hydrolyse verwendet. Diese wiederum eignet sich am ehesten in der handelsüblichen, reinsten Konzentration von $d = 1,19$; überkonzentrierte Säure löst schneller, besitzt aber den sehr erheblichen Nachteil, eine stärkere Trübung,

welche nicht mehr verschwindet, zu hinterlassen und die Glucose leichter in niedrigmolekulare Substanzen abzubauen.

Ungefähr 1,5 g Methylcellulose, welche vorher im Trockenschrank bei 100° C sorgfältig getrocknet wurde, werden genau gewogen und in 50 cm³ reinster Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 langsam durch zeitweiliges Umschwenken der Flasche in der Kälte (Zimmertemperatur) gelöst und das Gemisch während 24 Stdn. sich selbst überlassen.

Gewöhnliche native (Baumwolle) oder regenerierte (Viscoseseide) Cellulose löst sich in der Salzsäure verhältnismässig rasch unter starkem vorherigen Quellen auf; Methylcellulose nimmt je nach ihrem Methylengehalt längere Zeit in Anspruch, ohne jedoch einer so starken Vorquellung dazu zu bedürfen; sie braucht je nach Celluloseart und Gehalt an Formaldehyd bis zu 5 Stdn. Nach eingehenden polarimetrischen Studien dürfte aber der gesamte Abbau zu Glucose vom Moment der totalen Lösung an in 15—20 Stdn. mit Sicherheit sich vollzogen haben, sodass in jedem Falle, wenn man die Lösedauer mit einrechnet, im Ganzen 24 Stdn. durchaus genügen werden.

Auch in Schwefelsäure löst sich Methylcellulose bedeutend weniger leicht als Cellulose; in konz. Phosphorsäure scheint nach den bisherigen Beobachtungen eine durchformalisierte Cellulose auch bei 50° C ganz unlöslich zu sein. *Fehling'scher* Lösung und ammoniakalischer Silbernitratlösung gegenüber verhält sie sich ähnlich wie Cellulose; eine ganz minimale auf Verunreinigungen (oder auf die Aldehydgruppen der Kettenendglieder?) zurückzuführende Reduktion ist zu erkennen.

Nach 24 Stdn. wird die Lösung, welche klar oder nur schwach getrübt und wenig gefärbt sein soll, mit dem dreifachen Volumen destillierten Wasser verdünnt und mit dem fünften Teil einer Lösung von 3—5 g Phloroglucin in einer Mischung von 100 cm³ Wasser und 100 cm³ Salzsäure $d = 1,19$ (bei 45—50° C lösen, erkalten lassen und nach einer Stunde abfiltrieren; bei diresorcinfreiem Phloroglucin nicht nötig) versetzt und schliesslich auf 60—70° C erwärmt. Die Lösung wird sofort gelblich und es bildet sich darin bald eine weissliche Trübung, worauf sogleich das Phloroglucid (Methylen-bis-phloroglucin) als gelber resp. gelborange gefärbter Niederschlag ausfällt, welches sich bald zu Flocken vereinigt und absitzt. Man lässt noch eine Stunde bei dieser Temperatur stehen, filtriert dann durch einen vorher genau gewogenen Jenaer Glasfiltertiegel, und wäscht zur restlosen Entfernung der Salzsäure und Glucose 5- bis 6-mal gut aus. Der Tiegel wird schliesslich samt Inhalt während 4 Stdn. im Trockenschrank getrocknet und hierauf kalt gewogen.

Die gefundene Menge Phloroglucid (C₆H₆O₃) wird durch die Zahl 4,6 dividiert, woraus sich das entsprechende Gewicht an Formaldehyd (CH₂O) ergibt.

Ausführungsbeispiel: 3 g regenerierte Cellulose (Viscoseseide Emmenbrücke) werden während 120 Stdn. in einem Gemisch von 100 cm³ Eisessig, 30 cm³ Essigsäure-anhydrid und 25 cm³ Dipropylformal bei 102° C behandelt, dann ausgewaschen, während 2 Stdn. mit 2-n. Natronlauge (Essigsäureabspaltung) verseift, gründlich gewaschen bis zur neutralen Reaktion (Phenolphthalein), getrocknet und analysiert:

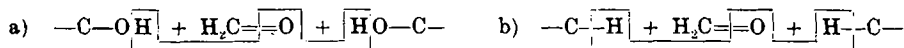
I	II	
1,4232	1,2806 g	Subst. gaben
0,5027	0,4430 g	Phloroglucid, welche
0,1093	0,0963 g	Formaldehyd entsprechen
7,68	7,52 %	Formaldehyd

Die Resultate sind gut übereinstimmend und bestätigten sich in der Folge weitgehend. Nach dieser Methode wird man mit nicht formalisierter Cellulose nicht den geringsten Niederschlag erhalten, sodass die Wahrscheinlichkeit einer Verunreinigung des Phloroglucids durch Celluloseabbauprodukte nicht vorhanden ist.

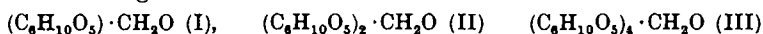
Schlussbetrachtungen.

Die Frage, wie und wo der Formaldehyd sich an die Cellulosemolekel bindet, hängt natürlich eng mit derjenigen nach der Kon-

stitution der Cellulose selbst zusammen. Wir können mit grosser Sicherheit annehmen, dass der Formaldehyd sich acetalartig unter Wasserabspaltung mit den Hydroxylen der Cellulose verknüpft und nicht unter Kondensation mit irgendeinem Wasserstoffatom des Glucoserestes. Wir setzen also mithin voraus, dass das Reaktionsschema nach a) und nicht nach b) verläuft.



Auch die Methylenglucose besitzt die Formel $2\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2)\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechend einem Glucoseformal, und nicht einem an den Kettenkohlenstoffatomen kondensierten Methylenprodukt. Unter dieser wichtigen Voraussetzung würde die Berechnung des Formaldehydgehalts der folgenden stöchiometrischen Formeln



ergeben:

I) pro 1 Glucoserest	2 OH	acetalartig gebunden	=	15,62%	CH ₂ O
II) „ 1	„ 1 OH	„ „	=	8,47%	„
III) „ 2	„ 1 OH	„ „	=	4,42%	„

Man könnte also einfach annehmen, dass sich ähnlich wie bei der Methylierung oder Äthylierung oder auch Acetylierung der Cellulose ebenfalls der entsprechende Methylenäther bilden würde. Dass der Vorgang aber hier nicht ganz so einfach vor sich gehen kann, darauf deuten unbedingt die eigenartigen Quellungserscheinungen dieser neuen Substanz hin; denn die Abnahme der Quellbarkeit steht in keinem linearen Verhältnis zum Formalgehalt. Schon der Eintritt von 1,54% CH₂O bewirkt eine fast völlige Unterbindung des Quellvermögens nicht nur in Wasser, sondern auch in Natronlauge jeglicher Konzentration. Das will sagen, dass schon dann, wenn auf 5—6 Glucosemolekeln nur eine Hydroxylgruppe acetalartig abgesättigt ist, das Quellvermögen gegen Null tendiert, im schroffen Gegensatz zur Acetylcellulose, wo man zum gleichen Zwecke fast bis zum Diacetat gehen muss (pro 1 Glucoserest 2 abgesättigte Hydroxyle). Die Ungleichartigkeit dieser beiden Erscheinungen ist allzu auffallend, als dass man daran diskussionslos vorüberschreiten kann. Woher aber stammt dieser merkwürdige Unterschied? Wie muss man ihn deuten? Würde man sich — wie es heute einige Forscher wieder gerne tun — das wirkliche Celluloseaggregat gleich wie die Cellulosemolekel als Kette von 60—100 (nach anderer Version bis zu 800) aneinander glucosidisch gebundener Glucose- oder (nach *Haworth*) Glucopyranosering-Molekeln vorstellen, also ohne Micellarstruktur, dann würde mit bestem Willen sicherlich keine Erklärung für obige typischen Differenzen und auch für die mechanische Veränderung der Cellulose durch die Methylierungen aufzubringen sein; denn z. B. eine Schrumpfung der Faser findet nicht statt, so dass

auch keine Kettenverbiegung oder irgendwelche Kontraktion zu vielleicht ring- oder spiralförmigen Gebilden wahrscheinlich sein kann.

Nimmt man aber die micell- oder krystallit-artige Struktur der Cellulose mit all ihren daraus zu folgernden Quellungsarten — inter- und intramicellare Reaktionsfähigkeit — als wahrscheinlich an, dann kann man die Möglichkeit, der Formaldehyd wirke vorerst oder sogar ausschliesslich nur an der Micelloberfläche, als gegeben betrachten, wobei nicht ausgeschlossen zu sein scheint, dass durch den Formaldehyd auf Grund seines zweiwertigen Charakters unter Umständen Hydroxylgruppen von benachbarten Molekelketten oder sogar von Krystalliten miteinander acetalartig verbunden werden. Durch eine solche Bindung einander nahestehender Ketten würde logischerweise bewirkt, dass sich diese Ketten oder Krystallite gegenseitig nicht mehr ohne weiteres und ohne Bruch der Bindung voneinander distanzieren (Verhinderung des Eintritts der Quellfähigkeit) und dass sie sich nicht mehr parallel zueinander verschieben können (Zunahme der Festigkeit und der Sprödigkeit bzw. Abnahme der Elastizität und Dehnbarkeit). Auf diese Weise würde leicht erklärlich, warum durch den Formaldehyd die Veresterungsgeschwindigkeit herabgesetzt bzw. der Essigsäure der Eintritt in das Celluloseaggregat erschwert wird.

Wie schon bereits mitgeteilt, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, mehr als 8% Formaldehyd in die Cellulose einzuführen. Diese Tatsache könnte leicht zur Anschauung verführen, der Formaldehyd reagiere im stöchiometrischen Verhältnis unter Bildung einer einheitlichen chemischen Verbindung mit der Cellulose oder die Reaktion strebe der Verbindung von je zwei Glucoseresten mit einer Formaldehydmolekel zu. Ich möchte mit einer solchen Behauptung recht vorsichtig sein und sie eher durch eine näher liegende ersetzen. Zu diesem Zwecke will ich mich wieder an die obige Anschauungsweise über die besondere Reaktionsfähigkeit der Micelloberfläche halten. Berechnet man die Zahl der an dieser besonders reaktionsfähigen Oberhaut des Krystallits sitzenden Hydroxyle unter der Annahme, die Grösse eines Krystallits sei gegeben durch ein Bündel von 60—90 annähernd parallel gelagerten Celluloseketten mit je 60—100 glucosidisch gebundenen Glucoseresten, so wird man zu der überraschenden Wahrscheinlichkeit gelangen, dass rund ein Drittel bis maximal die Hälfte¹⁾ sämtlicher Hydroxylgruppen auf oder an der Oberfläche des Krystallits sitzen muss. Man sieht nun leicht aus dem oben angegebenen Verbindungsverhältnis von zwei Glucosemolekeln zu einer Formaldehydmolekel, dass ungefähr der dritte Teil der verfügbaren Hydroxyle zur Methylalbildung beansprucht worden ist, was sich mit der obigen, zugegebener-

¹⁾ Siehe auch *K. H. Meyer*, Z. physikal. Ch. [B] 2, 136 (1929).

massen freien Wahrscheinlichkeitsberechnung gut deckt. Auf diese Art und Weise wird auch sofort verständlich, warum zur vollständigen Elimination der Quellbarkeit ein viel geringerer Ab-sättigungsgrad als bei der Acetylierung und Äthylierung genügt, weil zur festen Verbindung zweier Ketten relativ wenig Dioxy-methylenbrücken benötigt werden, wodurch die restlichen freien Hydroxylgruppen gehindert werden, ihre hydrophilen Eigenschaften gegenüber wässrigen Medien usw. zu betätigen.

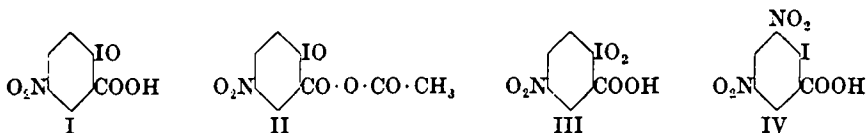
Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Quelques dérivés de l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque

par Henri Goldstein et Anghel Vladimir Grampoloff.

(26. VII. 32.)

Dans la présente note, nous apportons quelques compléments à notre communication concernant l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque¹). En oxydant ce composé par l'acide azotique fumant, nous avons obtenu facilement l'acide 5-nitro-2-iodoso-benzoïque (I); ce dérivé avait déjà été préparé par *Gümbel*²), mais la position de la fonction nitrée était restée inconnue.



L'acide iodosé, soumis à l'action de l'anhydride acétique, donne l'anhydride mixte II; par oxydation énergique, au moyen d'hypochlorite de sodium, il se transforme en acide iodylé correspondant III.

D'autre part, nous avons préparé l'acide 3,5-dinitro-2-iodo-benzoïque (IV), par réaction diazoïque, à partir de l'acide 3,5-dinitro-2-amino-benzoïque.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide 5-nitro-2-iodoso-benzoïque (I).

Le mode opératoire suivant nous paraît préférable à celui de *Gümbel*.

On introduit 1 gr. d'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque dans 4 cm³ d'acide azotique fumant (Ph.H.IV; $d = 1,5$); il se produit un dé-

¹) Helv. 13, 310 (1930).

²) B. 26, 2474 (1893).

massen freien Wahrscheinlichkeitsberechnung gut deckt. Auf diese Art und Weise wird auch sofort verständlich, warum zur vollständigen Elimination der Quellbarkeit ein viel geringerer Ab-sättigungsgrad als bei der Acetylierung und Äthylierung genügt, weil zur festen Verbindung zweier Ketten relativ wenig Dioxy-methylenbrücken benötigt werden, wodurch die restlichen freien Hydroxylgruppen gehindert werden, ihre hydrophilen Eigenschaften gegenüber wässrigen Medien usw. zu betätigen.

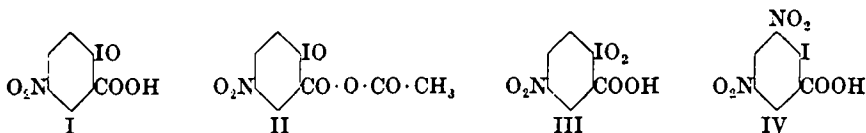
Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Quelques dérivés de l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque

par Henri Goldstein et Anghel Vladimir Grampoloff.

(26. VII. 32.)

Dans la présente note, nous apportons quelques compléments à notre communication concernant l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque¹). En oxydant ce composé par l'acide azotique fumant, nous avons obtenu facilement l'acide 5-nitro-2-iodoso-benzoïque (I); ce dérivé avait déjà été préparé par *Gümbel*²), mais la position de la fonction nitrée était restée inconnue.



L'acide iodosé, soumis à l'action de l'anhydride acétique, donne l'anhydride mixte II; par oxydation énergique, au moyen d'hypochlorite de sodium, il se transforme en acide iodylé correspondant III.

D'autre part, nous avons préparé l'acide 3,5-dinitro-2-iodo-benzoïque (IV), par réaction diazoïque, à partir de l'acide 3,5-dinitro-2-amino-benzoïque.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide 5-nitro-2-iodoso-benzoïque (I).

Le mode opératoire suivant nous paraît préférable à celui de *Gümbel*.

On introduit 1 gr. d'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque dans 4 cm³ d'acide azotique fumant (Ph.H.IV; $d = 1,5$); il se produit un dé-

¹) Helv. 13, 310 (1930).

²) B. 26, 2474 (1893).

gagement de chaleur et la substance entre en solution; on chauffe jusqu'à 50°, puis on verse le mélange sur de la glace et purifie le précipité par cristallisation dans l'eau bouillante; on élimine l'acide iodé par un lavage à l'éther. Rendement: 76%.

Nous avons pu confirmer et compléter les indications de *Gümbel*¹⁾ concernant les propriétés de la substance. Elle forme de fines aiguilles incolores, fondant avec décomposition à 197° (*Gümbel* indique 194—196°); par chauffage avec une solution très diluée d'iodure de potassium, acidifiée par l'acide sulfurique, le composé est réduit en acide iodé correspondant, qui cristallise par refroidissement. L'acide iodosé est insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène, ce qui permet de le séparer de l'acide iodé, soluble dans ces dissolvants; il se dissout à froid dans une solution diluée de soude caustique: la solution est incolore et devient jaune clair au bout de quelques heures.

3,201 mgr. subst. ont donné 0,127 cm³ N₂ (21,5°, 761 mm.)

8,508 mgr. subst. ont exigé 0,55 cm³ Na₂S₂O₃ 0,1-n.

C₇H₄O₅NI Calculé N 4,53 O actif 5,18%

Trouvé „ 4,60 „ „ 5,17%

Pour le dosage microchimique de l'oxygène actif, nous avons adapté à la microanalyse la méthode usuelle: on introduit la substance dans une solution aqueuse d'iodure de potassium acidifiée par l'acide acétique et chauffe quelques minutes à 50° environ; une quantité équivalente d'iode est mise en liberté et colore la solution en brun; après refroidissement, on titre par l'hyposulfite de sodium 0,1-n. jusqu'à décoloration.

En chauffant trois heures à l'ébullition l'acide 5-nitro-2-iodosobenzoïque avec de l'alcool méthylique, en présence d'acide sulfurique concentré, nous avons obtenu, à côté d'une quantité très faible de 5-nitro-2-iodo-benzoate de méthyle, un produit insoluble dans les dissolvants usuels et dans une solution diluée de soude caustique, fondant avec décomposition vers 200—205°; comme l'action de l'eau bouillante permet de régénérer l'acide iodosé, il nous paraît probable qu'il s'agit de l'*anhydride 5-nitro-2-iodosobenzoïque*. La substance n'est toutefois pas très stable, jaunit à la lumière, et nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats analytiques décisifs.

En remplaçant, dans l'essai ci-dessus, l'alcool méthylique par l'alcool éthylique absolu, nous avons obtenu un produit présentant les mêmes propriétés; il s'est formé, en outre, une petite quantité de 5-nitro-2-iodo-benzoate d'éthyle.

Anhydride 5-nitro-2-iodosobenzoïque-acétique (II).

On chauffe quelques instants à l'ébullition 0,2 gr. d'acide 5-nitro-2-iodosobenzoïque avec 2,5 cm³ d'anhydride acétique; après refroi-

¹⁾ B. 26, 2475 (1893).

dissement, l'anhydride mixte se dépose sous forme de petits cristaux incolores, fondant avec décomposition à 187—188°.

La substance est insoluble dans une solution de soude caustique à froid; au bout de quelques heures, elle entre en solution. Traitée par l'iodure de potassium en présence d'acide, elle réagit avec mise en liberté d'iode.

11,999 mgr. subst. ont donné 8,055 mgr. AgI
 $C_9H_6O_6NI$ Calculé I 36,18 Trouvé I 36,28%

Acide 5-nitro-2-iodylo-benzoïque (III).

On introduit 0,2 gr. d'acide 5-nitro-2-iodoso-benzoïque dans un mélange de 8 cm³ d'hypochlorite de sodium (contenant 10% de chlore actif) et de 10 cm³ d'eau; on laisse reposer une heure et demie à température ordinaire, puis on acidifie par l'acide sulfurique. L'acide iodylé cristallise sous forme de rosettes; on filtre, lave à l'eau, puis à l'éther. Rendement: environ 62%.

Aiguilles incolores à reflets nacrés, fondant vers 199—202° en se décomposant (déflagration), peu solubles dans l'eau, l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial, insolubles dans l'éther. La substance se dissout à froid dans une solution diluée de soude caustique; au bout de quelques secondes, la solution devient jaune intense: cette réaction permet de différencier facilement l'acide iodylé de l'acide iodosé correspondant (voir ci-dessus).

3,543 mgr. subst. ont donné 0,130 cm³ N₂ (18,5°, 741 mm.)
 5,925 mgr. subst. ont exigé 0,71 cm³ Na₂S₂O₃ 0,1-n.
 $C_7H_4O_6NI$ Calculé N 4,31 O actif 9,84%
 Trouvé „ 4,19 „ „ 9,59%

Acide 3,5-dinitro-2-iodo-benzoïque (IV).

L'acide 3,5-dinitro-2-amino-benzoïque a été obtenu, d'après *Purgotti et Contardi*¹⁾, en procédant comme suit:

On chauffe six heures au bain-marie, en tube scellé, 3 gr. d'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque²⁾ avec 8 cm³ d'ammoniaque concentrée et 22 cm³ d'eau. Le sel ammoniacal de l'acide aminé cristallise en longues aiguilles jaunes; on filtre après refroidissement, dissout dans l'eau chaude, précipite par l'acide acétique et cristallise dans l'eau bouillante. En traitant les eaux-mères par l'acide chlorhydrique, on obtient encore une petite quantité du produit. Rendement: 82%.

Pour la diazotation, on dissout 1,13 gr. d'acide 3,5-dinitro-2-amino-benzoïque dans 20 cm³ d'acide sulfurique à 80%, ajoute par petites portions 0,35 gr. de nitrite de sodium et laisse reposer environ quinze heures à température ordinaire; on contrôle la marche de la réaction en versant une goutte du mélange sur de la glace et

¹⁾ G. 32, I, 531 (1902).

²⁾ Préparé d'après *Ullmann*, A. 366, 82 (1909).

effectuant l'essai au papier amido-ioduré. Lorsque la diazotation est terminée, on verse la solution sur de la glace et ajoute immédiatement une solution aqueuse de 3,5 gr. d'iodure de potassium; il se produit un abondant dégagement d'azote et l'acide iodé se dépose sous forme d'un précipité jaune. On cristallise dans l'eau bouillante. Rendement: 0,65 gr.

Il se forme simultanément une petite quantité d'un produit secondaire, exempt d'iode, très difficile à éliminer. Après plusieurs cristallisations fractionnées dans l'eau bouillante, l'acide iodé a été repris par l'éther, puis recristallisé dans l'eau bouillante.

L'acide 3,5-dinitro-2-iodo-benzoïque ainsi obtenu forme des aiguilles jaunes, groupées en rosettes, fondant à 219°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et le benzène; sous l'action de la soude caustique, il se transforme en acide 3,5-dinitro-2-oxybenzoïque (coloration caractéristique avec le chlorure ferrique).

3,262 mgr. subst. ont donné 0,240 cm³ N₂ (21°, 755 mm.)

3,063 mgr. subst. ont donné 1,092 mgr. I (Schoeller)

C₇H₃O₆N₂I Calculé N 8,28 I 37,57%

Trouvé „ 8,40 „ 35,65%

D'après les résultats analytiques, notre acide iodé n'est pas tout à fait pur; nous n'avons pas réussi à éliminer complètement le produit secondaire, exempt d'iode, mentionné ci-dessus.

Quant au produit secondaire, il forme de petites aiguilles orangées, peu solubles dans l'éther, fondant à 286° avec décomposition; son étude n'est pas encore terminée.

D'autre part, nous avons cherché à préparer l'acide iodé en traitant l'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque par un iodure alcalin; mais nos essais n'ont pas abouti au résultat désiré.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Über 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd

von Tadeus Reichstein und Heinrich Zschokke.

(I. VIII. 32.)

Von Furan-aldehyden, welche die Aldehydgruppe in β -Stellung tragen, ist, soweit wir übersehen können, bis heute noch kein Vertreter bekannt¹⁾. Wir stellten uns die Aufgabe, in der leicht zugänglichen²⁾ 2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure (I) die Carboxyl- zur

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist eine vorläufige Mitteilung von Gilman und Burtner erschienen, Am. Soc. 54, 3014 (1932), denen die Bereitung von Furan-3-aldehyd, sowie von 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd gelang.

²⁾ Feist, B. 26, 747 (1893); 35, 1551 (1902).

effectuant l'essai au papier amido-ioduré. Lorsque la diazotation est terminée, on verse la solution sur de la glace et ajoute immédiatement une solution aqueuse de 3,5 gr. d'iodure de potassium; il se produit un abondant dégagement d'azote et l'acide iodé se dépose sous forme d'un précipité jaune. On cristallise dans l'eau bouillante. Rendement: 0,65 gr.

Il se forme simultanément une petite quantité d'un produit secondaire, exempt d'iode, très difficile à éliminer. Après plusieurs cristallisations fractionnées dans l'eau bouillante, l'acide iodé a été repris par l'éther, puis recristallisé dans l'eau bouillante.

L'acide 3,5-dinitro-2-iodo-benzoïque ainsi obtenu forme des aiguilles jaunes, groupées en rosettes, fondant à 219°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et le benzène; sous l'action de la soude caustique, il se transforme en acide 3,5-dinitro-2-oxybenzoïque (coloration caractéristique avec le chlorure ferrique).

3,262 mgr. subst. ont donné 0,240 cm³ N₂ (21°, 755 mm.)

3,063 mgr. subst. ont donné 1,092 mgr. I (Schoeller)

C₇H₃O₆N₂I Calculé N 8,28 I 37,57%

 Trouvé „ 8,40 „ 35,65%

D'après les résultats analytiques, notre acide iodé n'est pas tout à fait pur; nous n'avons pas réussi à éliminer complètement le produit secondaire, exempt d'iode, mentionné ci-dessus.

Quant au produit secondaire, il forme de petites aiguilles orangées, peu solubles dans l'éther, fondant à 286° avec décomposition; son étude n'est pas encore terminée.

D'autre part, nous avons cherché à préparer l'acide iodé en traitant l'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque par un iodure alcalin; mais nos essais n'ont pas abouti au résultat désiré.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Über 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd

von Tadeus Reichstein und Heinrich Zschokke.

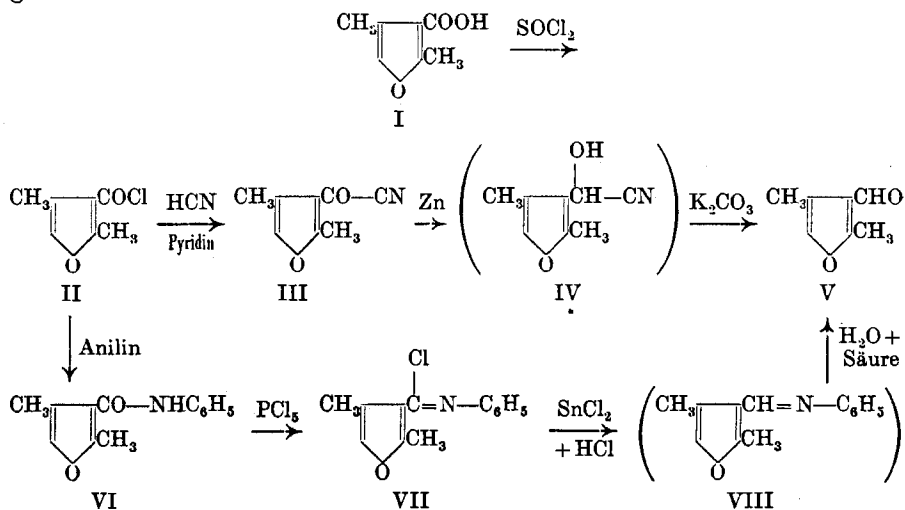
(I. VIII. 32.)

Von Furan-aldehyden, welche die Aldehydgruppe in β -Stellung tragen, ist, soweit wir übersehen können, bis heute noch kein Vertreter bekannt¹⁾. Wir stellten uns die Aufgabe, in der leicht zugänglichen²⁾ 2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure (I) die Carboxyl- zur

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist eine vorläufige Mitteilung von Gilman und Burtner erschienen, Am. Soc. 54, 3014 (1932), denen die Bereitung von Furan-3-aldehyd, sowie von 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd gelang.

²⁾ Feist, B. 26, 747 (1893); 35, 1551 (1902).

Aldehydgruppe zu reduzieren, um so den ersten Vertreter dieser Körper kennen zu lernen. Dies ist auf den folgenden zwei Wegen geschehen.



Das aus (II) mit wasserfreier Blausäure und Pyridin¹⁾ bereitete Säurecyanid (III) wollten wir ursprünglich mit konz. Salzsäure zur Ketosäure hydrolysieren, um sie nach *Bouveault*²⁾ mit Anilin zum Aldehyd zu spalten. Da jedoch die Hydrolyse nicht gelang (es trat Polymerisation ein), wurde (III) direkt mit Zinkstaub reduziert und so der Aldehyd (V) über das Cyanhydrin (IV) erhalten, ein Weg, der beim Benzoyl-cyanid bereits von *Kolbe*³⁾ beschritten wurde. Die Methode liefert sehr reinen Aldehyd, aber in schlechter Ausbeute.

In besserer Ausbeute, wenn auch weniger rein, wurde der Körper nach der Methode von *Sonn* und *Müller*⁴⁾ aus II über VI, VII und VIII gewonnen.

Der Aldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, die im Geruch etwas an Marzipan erinnert, an der Luft ziemlich zersetzlich und gegen Alkalien sehr empfindlich. Beim Versuch, ihn mit Silberoxyd und Alkali zu oxydieren, verharzte er vollständig. Die Konstitution geht dagegen einwandfrei daraus hervor, dass sein Oxim mit Essigsäure-anhydrid ein Nitril liefert, das bei der alkalischen Verseifung die Ausgangssäure (I) gibt. Mit Anilinacetat tritt normale Anilbildung ein und dementsprechend nur leichte Gelbfärbung. Dadurch unterscheidet sich der Körper prinzipiell von allen Furan- α -aldehy-

¹⁾ Methode von *Claisen*, B. **31**, 1023 (1898).

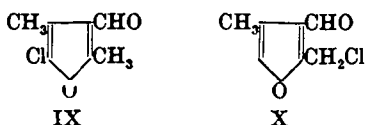
²⁾ Bl. [3] **15**, 1014 (1896); **17**, 363; 366, 940 (1897); vgl. *Mauthner* B. **42**, 188 (1909).

³⁾ A. **98**, 347 (1856), vgl. *T. und I. Reichstein*, Helv. **13**, 1276 (1930).

⁴⁾ B. **52**, 1927 (1919).

den, welche durch aromatische Basen in saurer Lösung Kernspaltung, unter Bildung tieffarbiger Derivate des Oxyglutacon-dialdehyds usw. erleiden. Dies dürfte wahrscheinlich ein allgemeines Unterscheidungsmerkmal aller α - und β -Furan-aldehyde sein¹⁾.

Wendet man bei der Herstellung von VII einen Überschuss von Phosphor-pentachlorid an, so resultiert zum Schluss ein krystallisierter, chlorhaltiger Aldehyd (C₇H₇O₂Cl) vom Smp. 42°, dem voraussichtlich Formel IX oder X zukommt. Für X spricht, dass mit alkoholischem Silbernitrat beim Kochen Abscheidung von Silberchlorid eintritt, dagegen jedoch die Tatsache, dass das Semicarbazon noch ein Atom Chlor enthält und sich aus siedendem Alkohol unzer setzt umkrystallisieren lässt (IX sollte ein sehr „festes“, X ein „lockeres“ Chlor besitzen).



Versuche zur Herstellung anderer Furan- β -aldehyde sind im Gange.

Experimenteller Teil.

2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure (I).

Zur Herstellung grösserer Mengen dieser Säure ist das erste Verfahren²⁾ von *Feist* aus Isodehydracetsäure wenig ergiebig, da schon von dieser aus 500 g Acetessigester³⁾ nur ca. 78 g erhalten werden und die weitere Umsetzung zu (I) ebenfalls mit schlechter Ausbeute verläuft. Besser ist das zweite Verfahren⁴⁾ durch partielle Decarboxylierung von 4-Methyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure, deren Diäthylester aus Aceton-dicarbonester und Chloraceton erhältlich ist⁵⁾. Die Verseifung des Diäthylesters mit alkoholischem Kali (Überschuss) verläuft sehr rasch, nach Abdestillieren des Alkohols wird die Dicarbonsäure durch Ansäuern mit Salzsäure fast quantitativ erhalten. Zur partiellen Decarboxylierung wird die gut getrocknete Rohsäure in einem geräumigen Rundkolben im Ölbad zum beginnenden Sieden erhitzt (ca. 240°), bis kein Kohlendioxyd

¹⁾ α - und β -Furan-carbonsäuren können mit Eisen(III)chlorid unterschieden werden, ein Tropfen davon erzeugt in der gesättigten wässrigen Lösung nur bei α -Säuren eine Fällung.

²⁾ B. 26, 755 (1893).

³⁾ *Vorschrift* von *Hantzsch*, A. 222, 4 (1883), abgeändert von *Anschütz*, A. 259, 153 (1890).

⁴⁾ B. 35, 1551 (1902).

⁵⁾ *Feist* und *Molz*, B. 32, 1766 (1899); *Widmer*, Diss. Zürich 1901. *Reichstein* und *Zschokke*, Helv. 14, 1272 (1931). *I. J. Rinkes*, R. 50, 1127 (1931). Die langwierige Destillation mit Wasserdampf kann hier weggelassen werden (vgl. *Rinkes*).

mehr entweicht, und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die rein weiss übergehenden Krystalle werden mit Äther gesammelt und aus Benzin umkrystallisiert (zweimal). Smp. korr. 125—126°. Sdp._{12 mm} 131°. Fichtenspanreaktion grün (!). Aus 105 g Rohester wurden 43 g reiner Säure erhalten.

2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyanid (III).

Mehrstündiges Kochen der Säure (I) mit reinstem Thionylchlorid liefert das Säurechlorid (II). Sdp._{11 mm} 78—79°. 5,8 g desselben wurden in 30 cm³ absolutem Äther gelöst, mit 2 g wasserfreier Blausäure vermischt und 5 g trockenes Pyridin unter Kühlung auf -15° tropfenweise zugegeben. Nach Stehen über Nacht wurde die Ätherschicht vom salzsauren Pyridin abgegossen und gründlich mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung unter Eiszusatz ausgewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 3,2 g Säurecyanid, Sdp._{11 mm} 91°. Bei längerem Schütteln mit konz. kalter Salzsäure tritt Reaktion ein, es bilden sich jedoch nur polymere Produkte, eine Ketosäure konnte nicht isoliert werden.

2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd (V).

3 g des obigen Cyanids wurden in 5 g Eisessig gelöst und mit 2 g Zinkstaub versetzt, zuletzt wurde kurz aufgekocht, mit Wasser verdünnt, zur Spaltung des Cyanhydrins Pottaschelösung in geringem Überschuss zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit verdünnter Soda gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 0,55 g Aldehyd, Sdp._{11 mm} 73°. Ein Versuch, das Cyanid mit ätherischem Zinn(II)chlorid und Chlorwasserstoffgas zu reduzieren, verlief negativ.

Semicarbazon. Der sich sofort bildende Körper wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Smp. 168° korr., farblos.

4,500 mg Subst. gaben 8,72 mg CO₂ und 2,375 mg H₂O
 2,640 mg Subst. gaben 0,566 cm³ N₂ (22°; 733 mm) korr.
 C₈H₁₁O₂N₃ Ber. C 53,01 H 6,12 N 23,19%
 Gef. „ 52,75 „ 5,90 „ 22,93%

Rückoxydation zur Säure. 0,3 g Aldehyd wurden mit 0,6 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,9 g Natriumacetat in 50-proz. Alkohol einige Stunden gekocht, mit Wasser verdünnt, mit Kaliumbicarbonat neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt und mit Sulfat getrocknet. Der Rückstand der Ätherlösung wurde im Vakuum destilliert (11 mm). Sdp. 105—110°. Das Oxim erstarrte; Smp. 74—76°. Zur Wasserabspaltung wurde es mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid 2 Stunden gelinde gekocht, dann mit Wasser das überschüssige Anhydrid zerstört (ca. 15 Minuten). Das entstandene Nitril wurde in wenig Äther aufgenommen, neutral ge-

waschen und bei 11 mm destilliert; Sdp. 66°. Durch 4-stündiges Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali unter Rückfluss wurde es verseift (Ammoniakentwicklung beendet). Der Alkohol wurde abdestilliert, die ausgefällte und aus Benzin umkrystallisierte Säure zeigte einen Smp. 122° korr. Mischprobe keine Depression.

2,4-Dimethyl-furan-carbonsäure-phenylimid-chlorid (VII).

20 g Chlorid (II) wurden mit 100 cm³ abs. Äther verdünnt und zu einer Lösung von 38 g frisch destilliertem Anilin in 150 cm³ absolutem Äther unter Kühlung zufließen gelassen. Das momentan entstandene Anilid (VI) wurde mit Salzsäure und Natronlauge neutral gewaschen (es ist schwer ätherlöslich), beim Abdampfen des Äthers wurde es praktisch quantitativ und sehr rein erhalten. Zum Umkrystallisieren kann Benzin verwendet werden, für die weitere Umsetzung ist dies aber unnötig. Smp. 135–136° korr.

15 g Anilid (VI) wurden in 75 cm³ abs. Toluol durch gelindes Wärmen in einem geräumigen Claisen-Kolben gelöst und zu der warmen Lösung 1 Mol (= 17 g) Phosphor-pentachlorid in dem Masse zugegeben, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Das Pentachlorid löst sich unter stürmischer Chlorwasserstoff-Entwicklung. Nach beendigter Reaktion wurde Toluol und Phosphoroxychlorid bei 60 mm Druck abdestilliert und das zurückbleibende Imid-chlorid im Hochvakuum überdestilliert. Sdp. 0,7 mm 132°. Gelbe viscose Flüssigkeit, die nicht krystallisierte. Ausbeute 14,3 g = 88% der Theorie.

2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd aus VII.

Zinn(II)chlorid wurde nach der bequemen Methode von *Stephen*¹⁾ entwässert. 3 Mol wasserfreies Zinn(II)chlorid wurden mit der fünffachen Menge absoluten Äthers überschichtet und unter Kühlung mit Wasser und energischem Umschwenken mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Das Zinn(II)chlorid löste sich erst, als der Äther mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt war, bis auf einen kleinen Rest, der flüssig wurde. Nun wurde das Imidchlorid (VII) in der doppelten Menge absoluten Äthers unter starkem Schütteln zugegeben, wodurch Gelbfärbung entstand, und über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluss stehen gelassen. Ohne die gelbe viskose Schicht abzutrennen, wurde der Äther vollständig abgedampft, der Rückstand noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und nach Zusatz von 300 cm³ 2-n. Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit Soda gewaschen und getrocknet. Der entstandene Aldehyd war mit obigem aus Cyanid identisch. Ausbeute 4 g aus 14 g VII. Sdp. 72° (11 mm). Semicarbazon zweimal aus Alkohol, Smp. 168° korr., Mischprobe ebenso.

Aldehyd C₇H₈O₂Cl IX oder X.

Bei Anwendung eines grösseren Überschusses von Phosphor-pentachlorid zur Bereitung von VII wurde ein wenig höher siedendes Imidchlorid erhalten, das bei der Reduktion nach *Sonn* und *Müller* ein Produkt lieferte, welches meist schon bei der Destillation mit Wasserdampf im Kühler krystallisierte. Das Rohprodukt war sehr

¹⁾ Soc. 1930, II. 2789.

zersetzlich, während die auf Ton abgepressten Krystalle sich gut im Vakuum destillieren und aus Äther-Pentan umkrystallisieren liessen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Smp. 42°.

3,239 mg Subst. gaben 6,23 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O

2,428 mg Subst. gaben 2,25 mg AgCl

C₇H₇ClO₂ Ber. C 52,99 H 4,45 Cl 22,37%

Gef. „ 52,46 „ 4,63 „ 22,92%

Semicarbazon. Der rasch ausfallende Körper wurde längere Zeit in alkoholischer Lösung gekocht, um zu sehen, ob das Chlor dann unter Ringschluss entfernt wird. Smp. 189° korr.

4,070 mg Subst. gaben 6,62 mg CO₂ und 1,73 mg H₂O

8,165 mg Subst. gaben 4,681 mg AgCl

C₈H₁₀ClO₂N₃ Ber. C 44,53 H 4,67 Cl 16,45%

Gef. „ 44,36 „ 4,76 „ 14,18%

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. A. Brack ausgeführt.

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

Die Fichtenspan-Reaktion der Furane

von T. Reichstein.

(1. VIII. 32.)

Pyrrole und Indole geben bekanntlich rote Fichtenspanreaktion, sofern sie mindestens ein freies Methin-Wasserstoffatom enthalten. Die Reaktion wird häufig als charakteristisch für Pyrrole angesehen und bleibt erst bei vollständig C-substituierten Homologen aus¹⁾, z. B. dem 2,3,4,5-Tetramethyl-pyrrol.

Von Furanen ist bekannt, dass sie häufig grüne Fichtenspanreaktion geben. Die Grenzen dieser Probe sind nie festgelegt worden. Da uns eine Reihe methylierter Furane zur Verfügung stand, hatten wir Gelegenheit, ihr Verhalten zu prüfen. Als bemerkenswertestes Resultat hat sich dabei ergeben, dass höher methylierte Furane rein rote (permanganatfarbige) Fichtenspan-Reaktion geben, die von einer Pyrrol-Reaktion nicht zu unterscheiden ist. Es ist zu erwarten, dass sich andere Alkylreste ähnlich verhalten, dass die rote Reaktion somit nicht für Pyrrole charakteristisch ist. Die höher methylierten Furane geben übrigens auch die *Ehrlich*'sche Probe mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung, ebenfalls nicht von einer Pyrrolreaktion zu unterscheiden; dies ist jedoch weniger auffallend, da diese Probe auch mit einfacheren Furanen wie Sylvan (Furan selbst undeutlich) rot ausfällt, die auf Fichtenholz rein grün reagieren.

¹⁾ Diese geben auch keine *Ehrlich*'sche Reaktion mit p-Dimethylamido-benzaldehyd und werden von Quecksilbersalzen nicht gefällt.

zersetzlich, während die auf Ton abgepressten Krystalle sich gut im Vakuum destillieren und aus Äther-Pentan umkrystallisieren liessen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Smp. 42°.

3,239 mg Subst. gaben 6,23 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O

2,428 mg Subst. gaben 2,25 mg AgCl

C₇H₇ClO₂ Ber. C 52,99 H 4,45 Cl 22,37%

Gef. „ 52,46 „ 4,63 „ 22,92%

Semicarbazon. Der rasch ausfallende Körper wurde längere Zeit in alkoholischer Lösung gekocht, um zu sehen, ob das Chlor dann unter Ringschluss entfernt wird. Smp. 189° korr.

4,070 mg Subst. gaben 6,62 mg CO₂ und 1,73 mg H₂O

8,165 mg Subst. gaben 4,681 mg AgCl

C₈H₁₀ClO₂N₃ Ber. C 44,53 H 4,67 Cl 16,45%

Gef. „ 44,36 „ 4,76 „ 14,18%

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. A. Brack ausgeführt.

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

Die Fichtenspan-Reaktion der Furane

von T. Reichstein.

(1. VIII. 32.)

Pyrrole und Indole geben bekanntlich rote Fichtenspanreaktion, sofern sie mindestens ein freies Methin-Wasserstoffatom enthalten. Die Reaktion wird häufig als charakteristisch für Pyrrole angesehen und bleibt erst bei vollständig C-substituierten Homologen aus¹⁾, z. B. dem 2,3,4,5-Tetramethyl-pyrrol.

Von Furanen ist bekannt, dass sie häufig grüne Fichtenspanreaktion geben. Die Grenzen dieser Probe sind nie festgelegt worden. Da uns eine Reihe methylierter Furane zur Verfügung stand, hatten wir Gelegenheit, ihr Verhalten zu prüfen. Als bemerkenswertestes Resultat hat sich dabei ergeben, dass höher methylierte Furane rein rote (permanganatfarbige) Fichtenspan-Reaktion geben, die von einer Pyrrol-Reaktion nicht zu unterscheiden ist. Es ist zu erwarten, dass sich andere Alkylreste ähnlich verhalten, dass die rote Reaktion somit nicht für Pyrrole charakteristisch ist. Die höher methylierten Furane geben übrigens auch die *Ehrlich*'sche Probe mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung, ebenfalls nicht von einer Pyrrolreaktion zu unterscheiden; dies ist jedoch weniger auffallend, da diese Probe auch mit einfacheren Furanen wie Sylvan (Furan selbst undeutlich) rot ausfällt, die auf Fichtenholz rein grün reagieren.

¹⁾ Diese geben auch keine *Ehrlich*'sche Reaktion mit p-Dimethylamido-benzaldehyd und werden von Quecksilbersalzen nicht gefällt.

Übersicht.

Furankörper	Fichtenspan	p-Dimethylamidobenzaldehyd
Furan	grün	schmutzig orange
2-Methyl-	„	orangerot
2-Äthyl-	„	nicht geprüft
2-Isopropyl- ¹⁾	„	orangerot
2,5-Dimethyl- ²⁾	rot (langsam)	rot (langsam und schwach)
2,4-Dimethyl-	permanganatfarbig (sofort)	rot-violett (sofort)
2,3,4-Trimethyl- ¹⁾	„ (sofort)	„ „
2,3,5-Trimethyl- ¹⁾	„	„ „
2,3,4,5-Tetramethyl- ³⁾	„	„ „
Difuryl	grün	grün-blau-violettrot
Difuryl-methan	„	braun-orange
Difuryl-äthan	„	orangerot
Furan-2-carbonsäure	„ schwach, langsam	keine Reaktion
5-Methyl-furan-2-carbons.	„ langsam	rot mit viel HCl
2,4-Dimethyl-f-3-carbons.	„	rot ziemlich rasch mit viel HCl

Für manche der genannten Körper scheint die Anwesenheit von Fichtenholz nicht unbedingt erforderlich zu sein. Tetramethyl-furan färbt sich auch auf reinstem Filterpapier ganz allmählich rot, doch gilt dies nicht für andere, und die Spanprobe ist durchwegs viel empfindlicher.

Von *Erdmann*⁴⁾ ist gezeigt worden, dass die Fichtenspanprobe auf einer Reaktion mit den aldehydischen Bestandteilen des Holzes beruht, analoge Färbungen konnten mit verschiedenen Aldehyden statt Holz erzielt werden. Für Pyrrole sind solche Reaktionen, wie z. B. die *Ehrlich*'sche mit p-Dimethylamino-benzaldehyd gebräuchlich, und die entstehenden Farbstoffe konnten in einzelnen Fällen krystallisiert erhalten werden⁵⁾.

Eine definitive Regel für die Färbung kann aus dem bisherigen Material nicht abgeleitet werden. Ersichtlich ist, dass offenbar nur alle monosubstituierten Furane grün färben. Ferner spielt eine

¹⁾ Siehe spätere Mitteilung.

²⁾ Aus reinster Carbo-pyrottritar-säure mit Chinolin und Kupferchromit hergestellt, über K-Na-Legierung destilliert.

³⁾ Bei Präparaten, die nach *Willstätter*, B. 47, 292 (1914), bereitet sind, ist die Reinheit nicht gewährleistet, da das als Ausgangsmaterial verwendete $\text{CH}_3\text{-CO-CHCl-CH}_3$ immer kleine Mengen des Isomeren $\text{Cl-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$ enthält, die zur Bildung von 2,3-Dimethyl-5-äthyl-furan führen müssen, welches denselben Siedepunkt wie Tetramethyl-furan besitzen dürfte. Über sicher reines Tetramethyl-furan siehe später, es gibt dieselben Färbungen.

⁴⁾ B. 32, 1218 (1899); 35, 1859 (1902).

⁵⁾ *H. Fischer und Nenitzescu*, Z. physiol. Ch. 145, 295; C. 1925, II. 1429.

freie α -Stelle eine gewisse, wenn auch nicht grosse Rolle. 2,4-Dimethyl- und 2,3,4-Trimethyl-furan färben sofort rot, die Isomeren langsamer, jedoch ebenfalls rot. Von Dimethyl-furanen fehlen leider noch zwei Vertreter, die in diesem Zusammenhang interessant wären.

Ausführung der Proben.

Fichtenspanreaktion. Am besten sind saubere Hobelspäne aus Tannenholz geeignet, die möglichst weiss und dünn sein sollen. Es wurde stets zuerst ein Tropfen Furankörper aufsaugen gelassen und dann mit konz. Salzsäure befeuchtet. Manche Färbungen treten sofort, andere erst nach ca. 5—10 Minuten auf. Die grünen werden nach Abwaschen mit Wasser fast rein blau, die roten oder violett-roten dadurch violett.

Ehrlich'sche Probe. Ca. 50 mg p-Dimethylamino-benzaldehyd wurden mit 1 cm³ Alkohol übergossen, leicht umgeschüttelt (ohne alles zu lösen), 1 Tröpfchen des Furankörpers zugemischt und 1—2 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben. Für manche Färbungen ist ein grösserer Überschuss von Salzsäure schädlich, andere werden dadurch verstärkt. Verdünnen mit Alkohol verschiebt die Nuance gegen Blau.

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

Synthese der zwei Trimethyl-furane und des Trimethyl-furfurols

von T. Reichstein, H. Zschokke und W. Syz.

(3. VIII. 32.)

Als Trimethyl-furan (IV) fasst *Willstätter*¹⁾ das „Dimethylketopenten“ von *Fittig*²⁾ auf. Wahrscheinlich handelt es sich dabei aber um 2-Äthyl-5-methyl-furan³⁾, was bei Gelegenheit geprüft werden soll.

Wir gewannen 2,4,5-Trimethyl-furan (IV) durch Decarboxylierung der krystallisierten 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäure (III) mit Chinolin und Kupferchromit⁴⁾, wodurch Gewähr für völlige

¹⁾ B. 47, 294 (1914).

²⁾ A. 250, 210 (1888).

³⁾ Da „Methyluvinsäure“ bei 98° schmilzt, kommt ihr sicherlich nicht Formel (III), viel eher die einer 2-Methyl-5-äthyl-furan-3-carbonsäure zu. Methyl-methronsäure wäre dann 2-Methyl-furan-3-carbonsäure-5-(α -propionsäure).

⁴⁾ Reichstein, Zschokke und Grüssner, Helv. 15, 1066 (1932).

freie α -Stelle eine gewisse, wenn auch nicht grosse Rolle. 2,4-Dimethyl- und 2,3,4-Trimethyl-furan färben sofort rot, die Isomeren langsamer, jedoch ebenfalls rot. Von Dimethyl-furanen fehlen leider noch zwei Vertreter, die in diesem Zusammenhang interessant wären.

Ausführung der Proben.

Fichtenspanreaktion. Am besten sind saubere Hobelspäne aus Tannenholz geeignet, die möglichst weiss und dünn sein sollen. Es wurde stets zuerst ein Tropfen Furankörper aufsaugen gelassen und dann mit konz. Salzsäure befeuchtet. Manche Färbungen treten sofort, andere erst nach ca. 5—10 Minuten auf. Die grünen werden nach Abwaschen mit Wasser fast rein blau, die roten oder violett-roten dadurch violett.

Ehrlich'sche Probe. Ca. 50 mg p-Dimethylamino-benzaldehyd wurden mit 1 cm³ Alkohol übergossen, leicht umgeschüttelt (ohne alles zu lösen), 1 Tröpfchen des Furankörpers zugemischt und 1—2 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben. Für manche Färbungen ist ein grösserer Überschuss von Salzsäure schädlich, andere werden dadurch verstärkt. Verdünnen mit Alkohol verschiebt die Nuance gegen Blau.

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

Synthese der zwei Trimethyl-furane und des Trimethyl-furfurols

von T. Reichstein, H. Zschokke und W. Syz.

(3. VIII. 32.)

Als Trimethyl-furan (IV) fasst *Willstätter*¹⁾ das „Dimethylketopenten“ von *Fittig*²⁾ auf. Wahrscheinlich handelt es sich dabei aber um 2-Äthyl-5-methyl-furan³⁾, was bei Gelegenheit geprüft werden soll.

Wir gewannen 2,4,5-Trimethyl-furan (IV) durch Decarboxylierung der krystallisierten 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäure (III) mit Chinolin und Kupferchromit⁴⁾, wodurch Gewähr für völlige

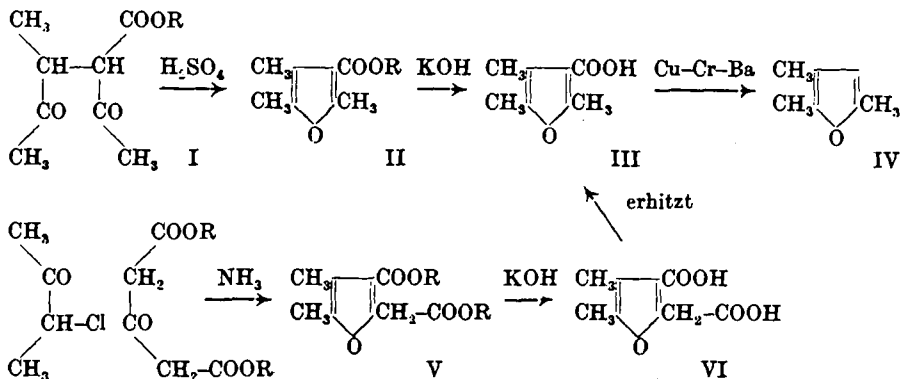
¹⁾ B. 47, 294 (1914).

²⁾ A. 250, 210 (1888).

³⁾ Da „Methyluvinsäure“ bei 98° schmilzt, kommt ihr sicherlich nicht Formel (III), viel eher die einer 2-Methyl-5-äthyl-furan-3-carbonsäure zu. Methyl-methronsäure wäre dann 2-Methyl-furan-3-carbonsäure-5-(α -propionsäure).

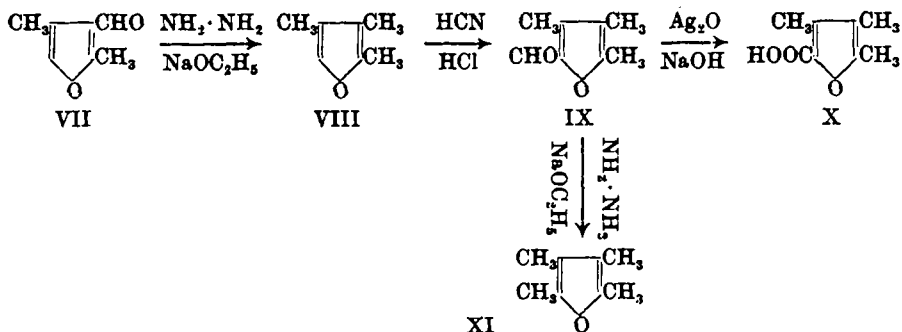
⁴⁾ Reichstein, Zschokke und Grüssner, Helv. 15, 1066 (1932).

Einheitlichkeit geboten wird. Die Säure (III) konnte auf folgenden zwei Wegen bereitet werden:



Der erste, von Diacet-buttersäure-ester (I) ausgehend, ist präparativ weit vorzuziehen, er ist eine Übertragung der Synthese des Pyrotitresters aus Diacet-propionester¹⁾. Beim zweiten liefert der erste Schritt, die Kondensation von Methyl-chloräthyl-keton mit Aceton-dicarbonester²⁾ sehr schlechte Ausbeuten, doch ist der erhaltene Ester (V) ein ausgezeichnetes Material für weitere Umwandlungen.

2,3,4-Trimethyl-furan (VIII) konnte leicht aus dem jüngst beschriebenen³⁾ 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd VII durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* erhalten werden. Der Körper zeigt praktisch denselben Siedepunkt wie sein Isomeres und gibt sofort intensivrote Fichtenspanreaktion.



Das Trimethyl-furan (VIII) bot willkommene Gelegenheit für weitere Synthesen. Mit wasserfreier Blausäure liess sich eine Aldehydgruppe einführen, womit die früher vermutete Regel bestätigt wird,

¹⁾ *Paal*, B. 17, 2765 (1884).

²⁾ Reaktion von *Feist-Benary*, B. 34, 1993 (1901); 44, 493 (1911).

³⁾ *Helv.* 15, 1105 (1932).

dass bei alkylierten Furanen eine freie α -Stellung für diese Reaktion nicht nur notwendig, sondern auch hinreichend ist. Der Aldehyd ist ein fester Körper (Smp. 32°), der einen sehr angenehmen, etwas würzigen Geruch hat. Mit Anilinacetat tritt nur intensive Gelbfärbung, keine Rötung mehr ein, wie bei weniger stark alkylierten Furfurolen. (Ob Anilinacetat in diesem Falle keine Aufspaltung des Kerns mehr bewirkt, ist dadurch nicht entschieden.) Mit Silberoxyd und Alkali wird die Trimethyl-brenzschleimsäure (X), durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* das Tetramethyl-furan (XI) gebildet. Auch dieses sicher reine Tetramethyl-furan¹⁾ gibt rote Fichtenspanreaktion.

Experimenteller Teil.

2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäure-äthylester (II).

5 g Diacet-buttersäure-ester²⁾ wurden mit 35 g 10-proz. Schwefelsäure 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. (Am Anfang entweichen geringe Mengen CO_2). Man liess abkühlen, schüttelte mit Äther aus und trennte den Auszug in Sodalösliches, Laugelösliches und Neutrales. Die Sodalösungen gaben beim Ansäuern 0,11 g 2,4,5-Trimethylfuran-3-carbonsäure, Smp. roh $128\text{--}129^{\circ}$ (korr.), Ausbeute 2,8%. Die Laugelösung ergab fast nichts. Hauptprodukt war das Neutrale, welches bei der Destillation im Vakuum unter 12 mm bei $100\text{--}105^{\circ}$ überging und bereits sehr reinen Ester (II) darstellte. Ausbeute 4,3 g = 94,5%.

2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäure (III).

Obiger Ester wurde durch Kochen mit überschüssigem methylalkoholischem Kali rasch verseift; nach Zusatz von etwas Wasser wurde der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit Salzsäure stark angesäuert und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die gelblich ausgefallene Säure ging dabei rein weiss über. Ausbeute 3,5 g. Sie wurde aus Benzin umkrystallisiert und zeigte dann einen Smp. korr. $131\text{--}132^{\circ}$. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,319 mg Subst. gaben 7,59 mg CO_2 und 1,90 mg H_2O
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ Ber. C 62,30 H 6,54%
 Gef. „ 62,37 „ 6,41%

Der Körper ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther, Benzin

¹⁾ Tetramethyl-furan wurde früher von *Willstätter*, B. 47, 292, 308 (1914), erhalten, dieses Präparat dürfte geringe Mengen 2,3-Dimethyl-5-äthyl-furan enthalten (welches gleichhoch sieden wird), da als Ausgangsmaterial $\text{CH}_3\text{--CHCl--CO--CH}_3$ verwendet wird, das nie ganz frei von Isomeren $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CO--CH}_2\text{Cl}$ zu gewinnen ist, und krystallisierte Zwischenstufen für eine Reinigung fehlen.

²⁾ *Korschun*, B. 38, 1125 (1905); *Willstätter*, B. 47, 307 (1914).

usw. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid keine Fällung. Die Fichtenspanreaktion ist zunächst negativ, erst nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde tritt allmählich schmutzig violette Färbung ein.

2,4,5-Trimethyl-furan IV.

2,9 g obiger Säure (III) wurden mit 0,5 g Kupferchromit¹⁾ und ca. 5 g Chinolin in einem *Ladenburg*-Kölbchen im Metallbad zum gelinden Sieden erhitzt und das aus dem Ansatzrohr der Vorlage abziehende Kohlendioxyd in einem Messzylinder über Wasser aufgefangen. Das Trimethyl-furan tropfte langsam mit Spuren Wasser gemischt über. Nachdem 375 cm³ CO₂ abgespalten waren, hörte die Gasentwicklung auf (berechnet 420 cm³), es wurde noch kurz stärker erhitzt, bis eben Chinolin anfang überzugehen, um alle Reste überzutreiben. Das Destillat wurde in wenig Äther aufgenommen, mit Wasser und Lauge gewaschen, mit Sulfat getrocknet, der Äther im *Widmer*-Kölbchen abdestilliert und der Rückstand bei 58 mm überdestilliert. Sdp. 46°. Das Destillat wurde kurz mit K-Na-Legierung gekocht, bis diese ganz blank blieb (Sdp. _{720 mm} 114°, dann bei 62 mm überdestilliert. Sdp. scharf 51,5°.

Fichtenspanreaktion allmählich rot-permanganatfarbig, nach dem Abwaschen mit Wasser violett. Mit alkoholischen Lösungen von Trinitrobenzol und von Pikrinsäure tritt Orangefärbung ein, krystallisierte Komplexe konnten jedoch nicht erhalten werden. Tetranitromethan färbt tief braun.

4,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure-diäthylester (V).

30 g Acetondicarbonester und 17,5 g Methyl-chloräthyl-keton wurden in 200 cm³ absolutem Äther gelöst und unter Kühlung auf — 15° mit Ammoniakgas gesättigt, wodurch eine dicke Fällung entstand. Es wurde eine Stunde bei 0°, dann noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf der Äther langsam abdestilliert. Da der Rückstand noch stark nach Chlorketon roch, wurde der abdestillierte ammoniakhaltige Äther wieder zugegeben und nochmals langsam abdestilliert, dies wurde ein zweites Mal wiederholt. Der nun nicht mehr nach Chlorketon riechende Rückstand wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad, dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde im Ölbad auf 135° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther und Wasser getrennt, die Ätherlösungen mit Wasser, Salzsäure und verdünnter Natronlauge neutral gewaschen und im Hochvakuum destilliert. Das Destillat wurde nochmals in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, da diese wieder etwas aufnahm. Bei der anschliessenden Destillation im Vakuum wurden 4,5 g Dicarbonester, Sdp. _{0,2 mm} ca. 110—115°, erhalten (= 10,7% der Theorie).

¹⁾ Hergestellt nach *Connor, Folkers* und *Adkins*, Am. Soc. 54, 1138 (1932). Es wurde hier der Cu-Cr-Ba-Katalysator Nr. 25, K. A. F. verwendet.

4,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure (VI).

Obiger Ester wurde $\frac{1}{4}$ Stunde mit methylalkoholischem Kali (doppelter Überschuss) unter Rückfluss gekocht, nach Zugabe von 30 cm³ Wasser der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Salzsäure stark angesäuert. Die hellbraun ausfallende Rohsäure zeigte einen Zersetzungspunkt von 195°. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Blutkohle kann sie farblos erhalten werden. Smp. (Zers.) 211°.

2,4,4-Trimethyl-furan-3-carbonsäure (III) aus Säure VI.

1 g der rohen Säure VI wurde in einem Rundkolben im Ölbad erhitzt, bei 220° trat lebhaftes Kohlendioxyd-Abspaltung ein, die durch Erhitzen bis 250° rasch beendet wurde. Der braune Rückstand wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei rein weisse Krystalle übergingen. Diese wurden mit Äther gesammelt, die Ätherlösung mit kleinen Portionen verdünnter Sodalösung ausgezogen und diese mit Salzsäure gefällt. Die abgesaugte Rohsäure zeigte einen Smp. 109—114°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzin stieg er auf 130—131° korr. Auch aus heissem Wasser wurden schöne Krystalle erhalten. Mischprobe mit der Säure III aus Diacet-buttersäure-ester gab keine Depression. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,851 mg Subst. gaben 8,82 mg CO₂ und 2,19 mg H₂O

C₈H₁₀O₃ Ber. C 62,30 H 6,54%

Gef. „ 62,46 „ 6,36%

2,3,4-Trimethyl-furan VIII.

1,5 g wasserfreies Hydrazin-hydrat wurden mit 2 cm³ Methylalkohol vermischt und dazu langsam eine Lösung von 1,5 g 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd¹⁾ in wenig Methanol zugegeben. Unter Wärmeentwicklung trat Reaktion ein. Nach kurzem Stehen wurde das Hydrazon durch Zusatz von starker Kalilauge ausgefällt, in Äther aufgenommen und mit wenig Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Pottasche wurde der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Hydrazon krystallisierte beim Evakuieren. Smp. roh bei 52°. Durch kurzes Erwärmen mit Essigsäure wird es in Azin übergeführt.

0,4 g Natrium wurden in einem Destillierkölbchen mit 5 cm³ Methylalkohol gelöst und soviel abdestilliert, dass noch ca. 2 cm³ einer halbfesten Masse zurückblieben, in diese wurde das Hydrazon eingetragen. Nach gehörigem Durchmischen wurde im Ölbad langsam auf 200° erhitzt, wobei reichliche Gasentwicklung eintrat. Methylalkohol und Trimethyl-furan destillierten über. Das Destillat

¹⁾ Helv. 15, 1105 (1932).

wurde mit ca. 30 cm³ einer gesättigten Calciumchloridlösung versetzt wodurch das Trimethyl-furan abgeschieden wurde. Es wurde mit wenig Äther ausgeschüttelt und die Auszüge noch mehrmals mit Calciumchloridlösung gewaschen, mit etwas Calciumchlorid getrocknet und dann im *Widmer*-Kölbchen destilliert. Ausbeute 0,7 g zweimal über K-Na-Legierung destilliertes Produkt, Sdp. 57 mm ca 54—55°.

3,600 mg Subst. gaben 10,02 mg CO₂ und 2,89 mg H₂O

C₇H₁₀O Ber. C 76,38 H 9,14%

Gef. „ 75,91 „ 8,98%

Fichtenspanreaktion sofort rot-permanganatfarbig, nach dem Abwaschen mit Wasser violett. Ein Tropfen auf Filterpapier wird durch konz. Salzsäure nur allmählich orange gefärbt, auf Porzellan tritt mit Salzsäure allmählich schmutzig gelbbraune Färbung auf.

3,4,5-Trimethyl-furfurol (IX).

1,5 g 2,3,4-Trimethyl-furan (VIII) und 3,0 g wasserfreie Blausäure wurden in 30 cm³ absolutem Äther gelöst und bei —15° mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Nach einer Stunde hatte sich das Gemisch violett gefärbt. Es wurde 24 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss bei 20° (Wasserkühlung) stehen gelassen, wonach sich eine Kruste am Boden abgesetzt hatte. Die überstehende Lösung wurde auf Eis gegossen, die Kruste in Eiswasser gelöst und zugegeben und das Ganze nach Zugabe von soviel Pottaschelösung, dass eben keine kongosaure Reaktion mehr vorhanden war, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zuerst ging Äther, dann Aldehyd in kleinen Tröpfchen über. Das Destillat wurde mit Äther erschöpft, die Lösungen mit verdünnter Soda gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Destillation im Vakuum gab 0,6 g Aldehyd, Sdp._{0,3 mm} 68°. Farbloses Öl, das beim Abkühlen und Durchkratzen erstarrte. Auf Ton abgepresst, zeigte es den Smp. 31—32°. Es hat einen angenehmen würzigen Geruch. Anilinacetat färbt tief gelb.

3,4,5-Trimethyl-brenzschleimsäure (X).

0,15 g 3,4,5-Trimethyl-furfurol (IX) wurden in wenig Alkohol gelöst und eine Aufschwemmung von frisch aus 2 g Silbernitrat bereitetem Silberoxyd in 50-proz. Alkohol zugegeben. Unter gutem Schütteln wurde 1 cm³ 2-n. Natronlauge zugetropft, das Ganze eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und dann noch zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Durch Filtration wurde darauf der Silberschlamm entfernt, das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit und eine Spur Verunreinigungen durch Schütteln mit Äther entfernt. Die klare alkalische Lösung gab beim Ansäuern die 3,4,5-Trimethyl-brenzschleimsäure in weissen Flocken. Diese wurden mit Äther gesam-

melt und im Hochvakuum sublimiert. Zur Analyse wurde aus Benzin umkrystallisiert und nochmals sublimiert. Smp. 185° unter Zersetzung.

1,216 mg Subst. gaben 2,80 mg CO₂ und 0,755 mg H₂O
C₈H₁₀O₃ Ber. C 62,31 H 6,54%
Gef. „ 62,80 „ 6,95%

2,3,4,5-Tetramethyl-furan (XI) aus (IX).

(XI) wurde aus (IX) genau wie (VIII) aus 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd bereitet. Sdp. 44° bei 12 mm (nur in kleiner Menge bestimmt) über K-Na-Legierung. Farblose Flüssigkeit. Geruch etwas toluol- und holzteerartig. Bei starker Kühlung erstarrt sie zu weissen Krystallen, die bei ca. — 30° wieder schmelzen. Fichtenspanreaktion langsam permanganatfarbig. Mit Trinitrobenzol und Pikrinsäure werden ganz ähnliche Färbungen erhalten wie beim Trimethyl-furan, auch hier waren keine krystallisierten Komplexe zu isolieren, beim Eindunsten wurden lediglich die Nitrokörper zurückerhalten, das Tetramethyl-furan verdampfte.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. Brack ausgeführt.

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

Synthese des 2-Isopropyl-furans und des 5-Isopropyl-furfurols

von T. Reichstein, H. Zschokke, R. Gehring und G. Rona.

(3. VIII. 32.)

In einigen Naturstoffen ist der Furankern mit α -ständiger Isopropylgruppe enthalten¹). Vorliegende Arbeit bezweckte, ein Ausgangsmaterial für Synthesen solcher Stoffe zu liefern.

Isopropyl-furan (IV) wurde auf drei Wegen bereitet, von denen aber nur die beiden ersten präparativ in Frage kommen.

a) Brenzschleimsäure-ester (I) oder α -Acetyl-furan wird mit Methyl-magnesium-jodid in das tertiäre Carbinol (II) übergeführt, dieses mit Essigsäure-anhydrid dehydratisiert zum Isopropenyl-furan (III), welches durch katalytische Reduktion in (IV) übergeht. Die Methode hat zwei Nachteile. Erstens wird zur Bereitung von (I) wegen des kleinen Molekulargewichts von (I) sehr viel Methyljodid benötigt, zweitens gibt die Dehydratisierung vorläufig schlechte Ausbeuten. Wir suchten daher nach weiteren Wegen.

¹) z. B. im Rotenon resp. Iso-rotenon, vgl. *Butenandt und Hilgetag, A. 494, 17 (1932), 495, 172 (1932).*

melt und im Hochvakuum sublimiert. Zur Analyse wurde aus Benzin umkrystallisiert und nochmals sublimiert. Smp. 185° unter Zersetzung.

1,216 mg Subst. gaben 2,80 mg CO₂ und 0,755 mg H₂O
C₈H₁₀O₃ Ber. C 62,31 H 6,54%
Gef. „ 62,80 „ 6,95%

2,3,4,5-Tetramethyl-furan (XI) aus (IX).

(XI) wurde aus (IX) genau wie (VIII) aus 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd bereitet. Sdp. 44° bei 12 mm (nur in kleiner Menge bestimmt) über K-Na-Legierung. Farblose Flüssigkeit. Geruch etwas toluol- und holzteerartig. Bei starker Kühlung erstarrt sie zu weissen Krystallen, die bei ca. — 30° wieder schmelzen. Fichtenspanreaktion langsam permanganatfarbig. Mit Trinitrobenzol und Pikrinsäure werden ganz ähnliche Färbungen erhalten wie beim Trimethyl-furan, auch hier waren keine krystallisierten Komplexe zu isolieren, beim Eindunsten wurden lediglich die Nitrokörper zurückerhalten, das Tetramethyl-furan verdampfte.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. Brack ausgeführt.

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

Synthese des 2-Isopropyl-furans und des 5-Isopropyl-furfurols

von T. Reichstein, H. Zschokke, R. Gehring und G. Rona.

(3. VIII. 32.)

In einigen Naturstoffen ist der Furankern mit α -ständiger Isopropylgruppe enthalten¹). Vorliegende Arbeit bezweckte, ein Ausgangsmaterial für Synthesen solcher Stoffe zu liefern.

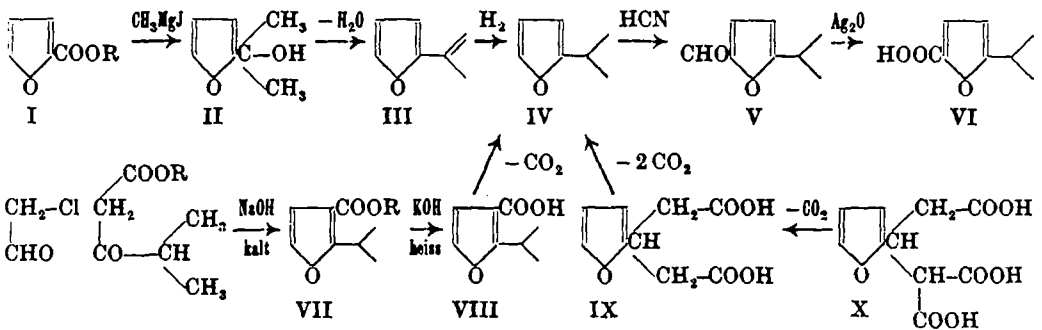
Isopropyl-furan (IV) wurde auf drei Wegen bereitet, von denen aber nur die beiden ersten präparativ in Frage kommen.

a) Brenzschleimsäure-ester (I) oder α -Acetyl-furan wird mit Methyl-magnesium-jodid in das tertiäre Carbinol (II) übergeführt, dieses mit Essigsäure-anhydrid dehydratisiert zum Isopropenyl-furan (III), welches durch katalytische Reduktion in (IV) übergeht. Die Methode hat zwei Nachteile. Erstens wird zur Bereitung von (I) wegen des kleinen Molekulargewichts von (I) sehr viel Methyljodid benötigt, zweitens gibt die Dehydratisierung vorläufig schlechte Ausbeuten. Wir suchten daher nach weiteren Wegen.

¹) z. B. im Rotenon resp. Iso-rotenon, vgl. *Butenandt und Hilgetag, A. 494, 17 (1932), 495, 172 (1932).*

b) Isobutyryl-essigester¹⁾ wurde nach der Methode von Benary²⁾ mit α, β -Dichloräther (als Chloracetaldehyd reagierend) kondensiert und gab 2-Isopropyl-furan-3-carbonester (VII), der zur freien Säure (VIII) verseift wurde. Diese gab bei der Decarboxylierung mit Chinolin und Kupferchromit³⁾ glatt (IV). Hier ist die Bereitung des Isobutyryl-essigesters mühsam und die erste Stufe zu (VII) wenig ergebnisreich.

c) Endlich wurde versucht, (IV) durch Decarboxylierung von β -Furyl-glutar-säure (IX)⁴⁾ zu erhalten. Diese Säure ist ausserordentlich schwer zu decarboxylieren. Mit Chinolin und Kupferchromit ist die Reaktion nicht durchführbar. Schliesslich liess sie sich durch längeres Kochen mit β -Naphtho-chinolin und Kupferpulver erzwingen, jedoch sind die Ausbeuten ganz schlecht. Für die Herstellung von (IX) wurde eine neue Methode gefunden durch Anlagerung von Natrium-malonester an Furyl-acrylsäure-ester⁵⁾. Der entstandene Tricarbonester gibt bei der Verseifung die Tricarbonsäure (X), die beim Erhitzen oder Destillieren im Hochvakuum in (IX) übergeht.



Das zunächst nach a) erhaltene α -Isopropyl-furan gab bei Behandlung mit wasserfreier Blausäure 5-Isopropyl-furfural (V), welches als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen dienen soll. Mit Silberoxyd und Alkali entsteht daraus die 5-Isopropyl-brenzschleimsäure (VI).

Experimenteller Teil.

Dimethyl-furyl-carbinol (II).

Aus Acetyl-furan. 20 g α -Acetyl-furan⁶⁾ (aus Pentan umkrystallisiert) wurden in absolutem Äther gelöst und unter guter Kühlung zur ätherischen Lösung von Methyl-magnesium-jodid (aus

¹⁾ Bouveault, C. r. 131, 47 (1900).

²⁾ B. 44, 493 (1911).

³⁾ Helv. 15, 1069 (1932), vgl. Shepard, Winslow und Johnson, Am. Soc. 52, 2083 (1930).

⁴⁾ Knoevenagel, B. 35, 393 (1902).

⁵⁾ Claisen, B. 24, 144 (1891).

⁶⁾ Sandelin, B. 33, 493 (1900).

31 g Methyl-jodid und 4,7 g Magnesium bereitet, entsprechend $1\frac{1}{3}$ Mol) zutropfen gelassen. Die Mischung wurde gut verschlossen über Nacht stehen gelassen, mit Eiswasser zerlegt und nach Zusatz von viel Pottasche mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Dampfdestillat wurde der tertiäre Alkohol wieder mit Pottasche ausgesalzen, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther-Rückstand zur Entfernung von etwas unverändertem Keton mit einer alkoholischen Lösung von 5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 7,5 g kryst. Natriumacetat einige Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde wieder mit Pottaschelösung versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Pottaschelösung gewaschen und über Pottasche getrocknet. Die Destillation im Vakuum gab sofort reines Produkt, Sdp._{11mm} 62°, während ca. 2 g Semicarbazon im Kolben zurückblieben, die langsam krystallisierten. Der Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, bei stärkerem Kühlen erstarrt er und schmilzt dann bei ca. 11—12°. Ausbeute 80% der Theorie.

3,895 mg Subst. gaben 9,51 mg CO₂ und 2,775 mg H₂O
 C₇H₁₀O₂ Ber. C 66,51 H 7,99%
 Gef. „ 66,59 „ 7,97%

Aus Brenzschleimsäure-ester. Mit derselben Ausbeute und gleich rein kann der Körper aus dem billigeren Brenzschleimsäure-ester bereitet werden, nur muss entsprechend mehr Methylmagnesium-jodid ($2\frac{1}{2}$ Mol) verwendet werden. Die geringe Beimengung von unverändertem Ester wird am Schluss durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali entfernt.

2-Isopropenyl-furan (III).

Wegen der Empfindlichkeit des entstehenden Körpers kommen für die Wasserabspaltung alle stark sauren Mittel nicht in Betracht. Auch eine Spur Jod sowie wasserfreie Oxalsäure wirkten bei kurzem Kochen schon stark verharzend. — 10 g des obigen Carbinols (II) wurden mit 8,9 g Essigsäure-anhydrid (= 1,1 Mol) ca. $\frac{1}{2}$ Stunde im Ölbad gekocht. Der Kolbeninhalt wurde unter Kühlung mit überschüssiger Pottaschelösung versetzt und so lange destilliert, als noch Öltropfen mit dem Wasser übergingen. Diese wurden mit wenig Äther gesammelt, mit Pottasche getrocknet, der Äther im Widmer-Kölbchen abdestilliert und der Rückstand bei 12 mm fraktioniert (besser wäre bei 70 mm gewesen); bis ca. 30° gingen 2,4 g über. Der Körper wurde sofort weiter hydriert. Bei Verarbeitung der höher siedenden Nebenprodukte (auch der nicht dampfflüchtigen) wurde noch eine konstante Fraktion (0,3 mm) 75° erhalten, nach der Analyse handelt es sich um ein Dimeres des Isopropenyl-furans. Prüfung auf Aldehyd- und Ketongruppen mit Semicarbazid negativ.

3,857 mg Substanz gaben 10,96 mg CO₂ und 2,61 mg H₂O
 C₇H₈O Ber. C 77,74 H 7,46%
 Gef. „ 77,50 „ 7,57%

Dem Siedepunkt nach kann aber nur $C_{14}H_{16}O_2$ vorliegen. Die Hauptmenge bestand aus einem zähflüssigen gelben Öl, das noch beträchtlich höher destillierte, (0,3 mm) 140—180°, und nicht weiter untersucht wurde.

Isopropyl-furan (IV) aus Isopropenyl-furan.

Die 2,4 g (III) wurden in absolutem Äther mit 0,5 g Platinoxid hydriert. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde war das berechnete Quantum aufgenommen. Die von Platin abfiltrierte Ätherlösung wurde vorsichtig mit kleiner Kolonne abdestilliert und der Rückstand bei 60 mm über K-Na-Legierung destilliert. Sdp. ca. 40°. Fichtenspanreaktion grün.

5-Isopropyl-furfurol (V).

Aus 0,5 g Isopropyl-furan wurden genau wie beim Trimethyl-furfurol¹⁾ beschrieben, 0,25 g 5-Isopropyl-furfurol erhalten. Sdp._{11 mm} 86—87°. Reaktion mit Anilinacetat rot. Das Semicarbazon kann aus verdünntem Alkohol oder aus Toluol-Benzin umkrystallisiert werden. Smp. 167° korr.

5-Isopropyl-brenzschleimsäure (VI).

Aus Isopropyl-furfurol (V) lässt sich der Körper mit Silberoxyd leicht bereiten, es wurde genau wie bei Trimethyl-brenzschleimsäure¹⁾ verfahren, nur dass man nicht so lange zu kochen braucht, da die Oxydation schon in der Kälte rasch verläuft. Die leicht ölig ausfallende Säure erstarrt nach der Destillation im Vakuum. Sie wurde aus Petroläther bei 0° umkrystallisiert. Smp. 66—67° korr. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

3,640 mg Subst. gaben 8,32 mg CO_2 und 2,135 mg H_2O

$C_8H_{10}O_3$ Ber. C 62,31 H 6,54%

Gef. „ 62,34 „ 6,56%

In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, sehr leicht in allen üblichen organischen Lösungsmitteln ausser kaltem Petroläther. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid eine dicke orange Fällung.

2-Isopropyl-furan-3-carbonester (VII).

30 g roher Isobutyryl-essigester²⁾, 33 g α, β -Dichloräther³⁾ und 60 g Äther wurden unter energischem Turbinieren von aussen mit Eiswasser gekühlt und im Laufe von 40 Minuten eine kalte Lösung von 19 g festem Natriumhydroxyd in 250 cm³ Wasser⁴⁾ zulaufen

¹⁾ Vgl. vorstehende Arbeit, S. 1117.

²⁾ *Bouveault*, C. r. **131**, 47 (1900). Der hier verwendete Ester enthielt noch O-acylierten Acetessigester.

³⁾ *Wildmann*, Am. Soc. **41**, 1122 (1919).

⁴⁾ Vgl. *Gilman* und *Burtner*, C. **1931**, II. 3209; *Reichstein* und *Zschokke*, Helv. **15**, 269, 271 (1932).

gelassen. Die bald dunkel werdende Lösung wurde darauf noch eine Stunde bei 0° turbiniert, dann im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden gründlich mit verdünnter Lauge gewaschen, mit Sulfat getrocknet und gaben bei der Destillation im Vakuum 15 g rohen Ester, Sdp._{12 mm} ca. 90—112°. Diese gaben bei der Fraktionierung im *Widmer*-Kolben die folgenden Fraktionen:

- | | |
|---------------------------------------|-------|
| 1) 85—95° (fast alles bei 92°) . . . | 4,1 g |
| 2) 95—102° | 2,1 g |
| 3) 102—110° (fast alles bei 106°) . . | 7,9 g |

1) erwies sich nach dem Resultat der Verseifung als fast reiner Ester (VII); 2) war ein Gemisch, das noch viel (VII) enthielt; 3) war fast reiner β -Isobutyroxy-crotonsäure-ester, der von Anfang an im rohen Isobutyryl-essigester enthalten gewesen war. Berücksichtigt man diese 7,9 g, so ist die Ausbeute von ca. 5,1 g = ca. 20% der Theorie.

2-Isopropylfuran-3-carbonsäure (VIII).

Die 4,1 g Fraktion 1) wurden mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 3 cm³ Wasser und so viel Methylalkohol versetzt, dass beim Erhitzen homogene Mischung eintrat. Die Reaktion war ziemlich lebhaft. Nach kurzem Kochen wurde etwas Wasser zugesetzt, der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand unter Kühlung mit konz. Salzsäure stark angesäuert. Die zunächst ölig ausfallende Säure erstarrte bald, sie wurde mit Äther gesammelt, mit Sulfat getrocknet und im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 3,2 g = 92%. Das farblose Öl erstarrte beim Impfen sofort. Ein Teil wurde zur Analyse aus wenig Pentan bei 0° umkrystallisiert. Weisse Nadeln, Smp. 79° korr.

3,502 mg Subst. gaben 8,01 mg CO ₂ und 2,03 mg H ₂ O
C ₈ H ₁₀ O ₃ Ber. C 62,31 H 6,54%
Gef. „ 62,38 „ 6,49%

In Wasser ist die Säure etwas schwerer löslich als ihr Isomeres VI, in Pentan und Petroläther dagegen leichter. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid keine Fällung. Auch aus Fraktion 2) des Esters VII wurde noch etwas von dieser Säure erhalten, nicht jedoch aus Fraktion 3).

5-Isopropyl-furan aus (VIII).

3,7 g der rohen, im Hochvakuum destillierten Säure (VIII) wurden mit 5 cm³ Chinolin und 0,5 g Kupferchromit¹⁾ wie beim Trimethyl-furan²⁾ beschrieben decarboxyliert. Ausbeute 1,5 g an zweimal über K-Na-Legierung destilliertem Produkt = 57% der Theorie. Sdp._{720 mm} 102°; Sdp._{65 mm} 41,5°.

¹⁾ Nr. 25. K. A. F. von *Connor, Folkers* und *Adkins*, Am. Soc. **54**, 1138 (1932).

²⁾ Siehe vorige Mitteilung, S. 1115.

2-(2-Furyl-)propan-1,3,3-tricarbonester (Triäthylester der Säure X).

3,45 g Natrium wurden in 40 cm³ absolutem Alkohol gelöst und 25 g Furyl-acrylester¹⁾ sowie 24 g Malonester eingetragen. Es entstand eine weisse Fällung, welche beim 6-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rückfluss (Feuchtigkeitsausschluss) fast verschwand. Das Produkt wurde auf ein Gemisch von Eis und Äther, dem 30 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt waren, gegossen, getrennt, die ätherische Schicht mit Wasser und Soda ausgewaschen und über Sulfat getrocknet. Die Destillation im Vakuum gab nach einem kleinen Vorlauf 31 g Tricarbonester, Sdp._{0,7 mm} 162—165°, entsprechend 49,1% der Theorie.

2-Furyl-propan-1,3,3-tricarbonsäure (X).

5 g des Esters wurden mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in verdünntem Methylalkohol (beim Vermischen tritt Selbsterwärmung ein) $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, der Methylalkohol nach Zusatz von 20 cm³ Wasser abdestilliert, der Rückstand stark angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mit Sulfat getrocknet und hinterliessen die Tricarbonsäure (zunächst ölig), die nach einem Tag krystallisierte. (Mit Impfkristallen erstarrt sie sehr rasch). Sie schmilzt in diesem Zustand bei 158° unter Zersetzung und Übergang in β -Furyl-glutarsäure (IX). Ausbeute 3,5 g = 95% der Theorie. Die Krystalle sind in Äther ziemlich schwer löslich, in Wasser leicht. Zur Reinigung kann in wenig Aceton gelöst und vorsichtig mit heissem Toluol versetzt werden, so dass noch keine ölige Abscheidung erfolgt, dann wird geimpft.

Decarboxylierung zu (IX). Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird nur sehr langsam und unvollständig CO₂ abgespalten, sehr glatt dagegen bei Erhitzen der trockenen Säure über den Schmelzpunkt. Bei der anschliessenden Destillation im Hochvakuum geht sofort reine β -Furyl-glutarsäure (IX) über. Sdp._{0,4 mm} ca. 180°. Smp. 138° korr. Mischprobe mit der nach Knoevenagel²⁾ bereiteten Säure genau gleich. Die letztere wurde ebenfalls im Hochvakuum destilliert und aus siedendem Toluol umkrystallisiert.

Isopropyl-furan (IV) aus β -Furyl-glutarsäure (IX).

Bei einem Versuch, 9 g Säure (IX) mit 5 g Chinolin und 1 g Kupferchromit zu decarboxylieren, wurden erst nach mehreren Stunden allmählich 830 cm³ CO₂ entwickelt (= 41% der Theorie), dann gar nichts mehr. Als Destillat hatten sich nur wenige Tropfen gesammelt.

Bei einem weiteren Versuch wurden 15 g Säure mit derselben Menge β -Naphto-chinolin (Sdp. ca. 315°) und 3 g Kupferpulver

¹⁾ Claisen, B. 24, 144 (1891). Der Ester lässt sich nicht aus Furyl-acrylsäure mit Alkohol und HCl gewinnen, da der Kern dabei aufgespalten und Aceton-diessig-ester erhalten wird.

²⁾ B. 35, 393 (1902).

(Kupferchromit kann bei der hohen Temperatur zu leicht Nebenreaktionen veranlassen) decarboxyliert. In bedeutend rascherem Tempo wurden so ca. 2750 cm³ Gas entwickelt, statt der berechneten 3400 cm³ (= 81%). Hingegen wurde wieder viel zu wenig Destillat erhalten. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden nach zweimaliger Destillation über K-Na-Legierung nur ca. 5 Tropfen erhalten, Sdp._{0.8 mm} ca. 55°, (also etwas zu hoch, wegen der geringen Menge schlecht zu bestimmen). Fichtenspanreaktion grün. Die β-ständigen Carboxylgruppen sind offenbar sehr schwer abspaltbar, wir gaben weitere Versuche daher auf.

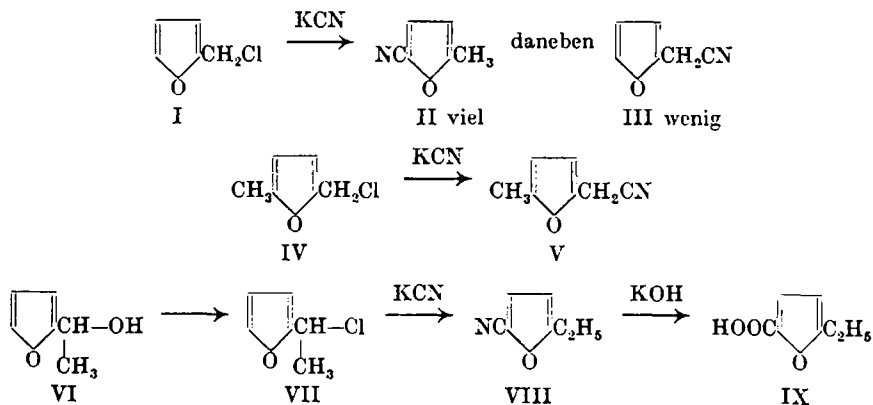
Zürich, Inst. für allgemeine und analytische Chemie,
Edg. Techn. Hochschule.

Zur Kenntnis der anomalen Reaktion von Furfuryl-halogeniden mit Kaliumcyanid

von T. Reichstein und H. Zschokke.

(3. VIII. 32.)

Furfuryl-chlorid (I) setzt sich mit Kaliumcyanid in zweierlei Weise um, wobei die anomale, zum Nitril (II) führende Reaktion vorwiegt¹⁾. Dagegen liefert das Chlorid (IV) nur normales Umsetzungsprodukt (V)²⁾. In vorliegender Arbeit sollte versucht werden, die Chloride (VII) und (XI) zu bereiten und ihre Umsetzung zu studieren.



¹⁾ *Runde, Scott und Johnson, Am. Soc. 52, 1284 (1930); T. Reichstein, B. 63, 749 (1930). Eine analoge Reaktion in der aliphatischen Reihe vgl. Reichstein und Trivelli, Helv. 15, 244 (1932).*

²⁾ *Reichstein und Zschokke, Helv. 15, 250 (1932); Scott und Johnson, Am. Soc. 54, 2549 (1932).*

(Kupferchromit kann bei der hohen Temperatur zu leicht Nebenreaktionen veranlassen) decarboxyliert. In bedeutend rascherem Tempo wurden so ca. 2750 cm³ Gas entwickelt, statt der berechneten 3400 cm³ (= 81%). Hingegen wurde wieder viel zu wenig Destillat erhalten. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden nach zweimaliger Destillation über K-Na-Legierung nur ca. 5 Tropfen erhalten, Sdp._{0.8 mm} ca. 55°, (also etwas zu hoch, wegen der geringen Menge schlecht zu bestimmen). Fichtenspanreaktion grün. Die β-ständigen Carboxylgruppen sind offenbar sehr schwer abspaltbar, wir gaben weitere Versuche daher auf.

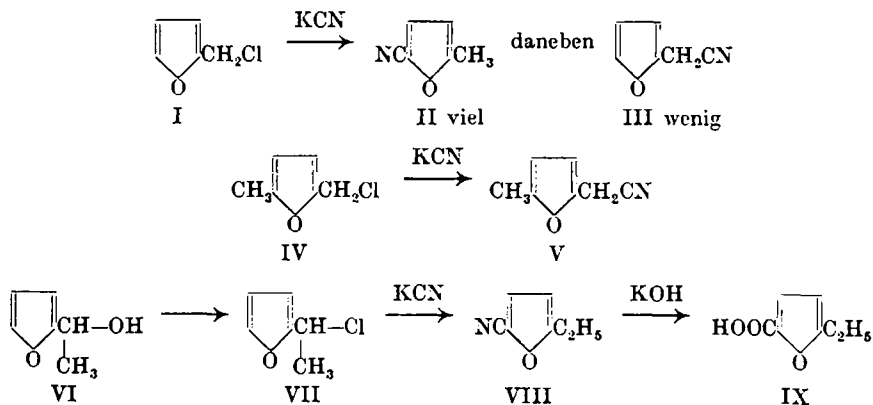
Zürich, Inst. für allgemeine und analytische Chemie,
Edg. Techn. Hochschule.

Zur Kenntnis der anomalen Reaktion von Furfuryl-halogeniden mit Kaliumcyanid

von T. Reichstein und H. Zschokke.

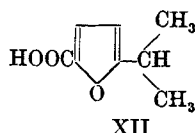
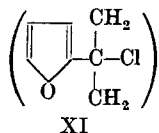
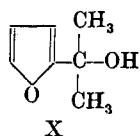
(3. VIII. 32.)

Furfuryl-chlorid (I) setzt sich mit Kaliumcyanid in zweierlei Weise um, wobei die anomale, zum Nitril (II) führende Reaktion vorwiegt¹⁾. Dagegen liefert das Chlorid (IV) nur normales Umsetzungsprodukt (V)²⁾. In vorliegender Arbeit sollte versucht werden, die Chloride (VII) und (XI) zu bereiten und ihre Umsetzung zu studieren.



¹⁾ *Runde, Scott und Johnson, Am. Soc. 52, 1284 (1930); T. Reichstein, B. 63, 749 (1930). Eine analoge Reaktion in der aliphatischen Reihe vgl. Reichstein und Trivelli, Helv. 15, 244 (1932).*

²⁾ *Reichstein und Zschokke, Helv. 15, 250 (1932); Scott und Johnson, Am. Soc. 54, 2549 (1932).*



Die Arbeit stiess wegen der grossen Zersetzlichkeit der gewünschten Halogenide auf gewisse Schwierigkeiten.

Aus Furyl-methyl-carbinol (VI)¹⁾ liessen sich zwar nach der *Darzens'schen* Methode²⁾ mit Thionylchlorid und Pyridin in Äther bei tiefer Temperatur Lösungen gewinnen, die nach ihren Reaktionen in frischem Zustand das Chlorid (VII) enthalten, hingegen trat beim Versuch, den Körper in Substanz zu fassen, stets Zersetzung ein. Für die Umsetzung konnten daher nur die unreinen Lösungen verwendet werden. Mit Kaliumcyanid entstand in geringer Menge ein Nitril, dem die Konstitution (VIII) zukommt, da bei der Verseifung 5-Äthyl-brenzschleimsäure (IX) gebildet wird. Die Formel der letzteren geht daraus hervor, dass dieselbe Säure aus 5-Äthyl-furfurol mit Silberoxyd gebildet wird. Die Umsetzung war somit, wenigstens der Hauptsache nach, anomal, wie bei (I) verlaufen. Ganz analog reagiert das Bromid, das aus (VI) mit Phosphortribromid in Äther und wenig Pyridin etwas besser, aber auch nur in Lösung erhalten werden kann.

Beim Versuch zur Herstellung des tertiären Chlorids (XI) wurden nur negative Resultate erhalten. Auch die unter gelindesten Bedingungen bei -20° auf analogem Wege aus Dimethyl-furyl-carbinol (X)³⁾ bereiteten und sofort mit Kaliumcyanid umgesetzten Lösungen gaben nur sehr geringe Mengen Neutralteile, die das Nitril enthalten konnten. Bei der Verseifung resultierten nur Spuren saurer Bestandteile, die für eine Identifizierung nicht genügten. Die zu erwartende 5-Isopropyl-brenzschleimsäure (XII) wurde kürzlich auf einem anderen Wege⁴⁾ bereitet, ihre Eigenschaften waren uns daher bekannt, so dass sie uns bei fassbaren Mengen nicht entgangen wäre.

Experimenteller Teil.

Methyl-furyl-brom-methan und seine Umsetzung zu 5-Äthyl-brenzschleimsäure.

Methyl-furyl-carbinol (VI) wurde nach *Peters* und *Fischer*⁵⁾ bereitet. Da es noch Furfurolreaktion gab (mit Anilinacetat) wurde es einige Stunden mit 35-proz. Bisulfitlösung auf der Maschine

¹⁾ *Peters* und *Fischer*, Am. Soc. **52**, 2079 (1930).

²⁾ C. r. **152**, 1314 (1911).

³⁾ *Reichstein*, *Zschokke*, *Geering* und *Róna*, Helv. **15**, 1119 (1932).

⁴⁾ Dasselbst S. 1121.

⁵⁾ Am. Soc. **52**, 2079 (1930).

geschüttelt, mit Bisulfit und Sodalösung gewaschen und erneut destilliert. Eine andere Probe wurde mit Semicarbazidlösung einige Stunden stehen gelassen, was noch wirkungsvoller ist. Ausbeute 79%. Sdp. $_{11\text{ mm}}$ 65,5—66,5°.

Eine Mischung von 3 g Methyl-furyl-carbinol, 20 Tropfen Pyridin und 10 cm³ Pentan wurden unter Kühlung auf -15° mit einer Lösung von 2,6 g Phosphortribromid (= ca. $\frac{1}{3}$ Mol) in 6 cm³ Pentan tropfenweise versetzt. Die Reaktion geht unter energischem Zischen vonstatten. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wurde die Pentanlösung von der schwarzen Kruste abgegossen, die letztere mit frischem Pentan ausgewaschen und die vereinigten Lösungen bei ständiger Gegenwart von feinem Eis rasch je mehrmals mit Wasser, verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Sodalösung gewaschen. Es muss sehr rasch gearbeitet werden, um Zersetzungen möglichst zu vermeiden, wodurch Dunkelfärbung eintritt.

Die gereinigte Pentanlösung wurde sofort mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 5 g Kaliumcyanid einige Stunden auf der Maschine geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt, die wässrigen Teile noch mit Äther ausgeschüttelt. Die im Vakuum bis ca. 100° übergehende Menge (beträchtlichen Rückstand verbleibt im Kolben) zeigte noch etwas Furfurolreaktion und wurde daher nochmals mit Semicarbazid-Chlorhydrat in Alkohol einige Stunden stehen gelassen. Die erneute Aufarbeitung ergab 0,6 g Neutralöl von Nitrilgeruch. Sdp. ca. 68—70°.

Beim Kochen des Nitrils mit methylalkoholischer Kalilauge unter Rückfluss entwickelte sich langsam etwas Ammoniak; als kein solches mehr nachzuweisen war (nach ca. 6 Stunden), wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die Säure daraus nochmals mit verdünnter Sodalösung ausgezogen und wiederum gefällt und mit Äther gesammelt. Die getrocknete Lösung hinterliess beim Abdampfen des Äthers ein Öl, das beim Kratzen erstarrte. Es wurde in einem Röhrchen der Destillation im Vakuum unterworfen und in zwei Fraktionen getrennt. Eine kleinere (0,3 mm) ca. 70°, und eine grössere (0,3 mm) ca. 100°. Die letztere wurde sofort fest. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzin gab den Smp. 94,5—95° korr. Das Vergleichspräparat (siehe weiter unten) sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

Wird das Carbinol (VI) mit Thionylchlorid und Pyridin, wie beim 5-Methyl-furfuryl-chlorid angegeben¹⁾ behandelt, so entsteht eine Lösung, die Methyl-furyl-chlor-methan (VII) enthält, die ebenfalls sehr zersetzlich ist und aus der bei analoger Behandlung schliesslich dieselbe Säure Smp. 93—94° (Mischprobe 94—95°) erhalten wurde, die Ausbeute ist eher schlechter.

¹⁾ Helv. 15, 250 (1932).

5-Äthyl-brenzschleimsäure (IX) aus 5-Äthyl-furfurol.

Aus 5-Äthyl-furfurol¹⁾, einer wässrigen Aufschwemmung von überschüssigem, frisch gefällten Silberoxyd und einem geringen Überschuss von verdünnter Natronlauge wurde eine Säure erhalten, die nach dem Sublimieren im Vakuum und Umkrystallisieren aus Benzin bei 94—95° korr. schmolz. Die Mischprobe mit obiger Säure schmolz gleich.

Zur Analyse wurde nochmals sublimiert (bei 0,2 mm):

3,913 mg Subst. gaben 8,68 mg CO₂ und 2,06 mg H₂O

C₇H₈O₃ Ber. C 60,00 H 5,76%

Gef. „ 60,50 „ 5,89%

Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid eine dicke orange Fällung.

Versuche mit Dimethyl-furyl-carbinol (X).

Zwei Versuche, in analoger Weise dieses tertiäre Carbinol²⁾ ins Chlorid oder Bromid zu verwandeln, verliefen ganz negativ, beim Waschen wurden nur Lösungen erhalten, die nicht einmal mehr mit Silbernitratlösung reagierten. Schliesslich wurde wie folgt verfahren:

5 g Carbinol wurden in Pentanlösung unter Zusatz von 0,3 g Pyridin in Pentanlösung bei —20° mit 3,5 g Phosphortribromid umgesetzt, nach 10 Minuten Stehen bei —20° die klare Lösung abgegossen und sofort mit einem grossen Überschuss konz. wässriger Kaliumcyanidlösung auf der Maschine geschüttelt (6 Stunden). Die Aufarbeitung gab nur weniger als einen Tropfen Neutralöl, das bei 12 mm ca. bei 80° überging. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge konnte eine Ammoniakentwicklung nicht beobachtet werden. Die minimale Menge erhaltener Säure krystallisierte teilweise, war aber zur Reinigung und Identifizierung ungenügend.

Die Mikroanalyse wurde von Herrn A. Brack ausgeführt.

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

¹⁾ Helv. 13, 348 (1930).

²⁾ Reichstein, Zschokke, Geering und Róna, Helv. 15, 1119 (1932).

Über den Reaktionsverlauf der Phasenprobe und die Konstitution von Chlorophyll a und b.

Vorläufige Mitteilung nach einem Vortrag, gehalten an der 113. Jahresversammlung der Schweiz. Naturf. Ges. in Thun am 7. August 1932

von Arthur Stoll und Erwin Wiedemann.

(7. VIII. 32.)

Wir haben vor kurzem mitteilen können, dass wir die intensive Alkalibehandlung von Chlorophyll als verantwortlich für drei verschiedene Vorgänge ansehen, und dass wir die braune Phase bei der Spaltungsprobe nicht als Vorbedingung für die Bildung stark basischen Chlorins und Rhodins betrachten¹⁾. Bei gleicher Gelegenheit haben wir gezeigt, dass die Phäophorbide der a-Reihe fünf, die der b-Reihe dagegen sechs Sauerstoffatome besitzen, wie dies schon von *Willstätter* und *Stoll*²⁾ gefunden, später aber von *H. Fischer* und *R. Bäuml* bezweifelt³⁾ worden war. Durch den Übergang zu Chlorin e bzw. Rhodin g steigt der Sauerstoffgehalt um je ein Atom an, wie wir zuletzt exakt bestätigen konnten¹⁾. Chlorin e enthält also sechs, Rhodin g sieben Atome Sauerstoff im Gegensatz zu den bisherigen Formeln⁴⁾.

Die Auffassung über die Konstitution des Blattfarbstoffes hat hierdurch eine wesentliche Vereinfachung erfahren; insbesondere müssen die Beziehungen zwischen Phäophorbid a und Phäoporphyrin a₅⁵⁾ einerseits und Chlorin e und Chloroporphyrin e₆⁶⁾ andererseits ziemlich enge sein. Jedoch bestanden bisher zwischen den natürlichen Chlorophyllen und den Derivaten, die die Phase nicht mehr geben, unaufgeklärte Unterschiede. *J. B. Conant* sowie *H. Fischer* haben aus ihren Untersuchungen über die Allomerisation einerseits den Übergang einer Oxy-ketogruppe in ein α -Diketon, also $-\text{CHOH}-\text{CO}-$ in $-\text{CO}-\text{CO}-$ formuliert⁷⁾, bzw. „Kern-Dehydrierung, verbunden mit Isomerisation“⁸⁾ angenommen.

Unsere Versuche, über die wir später in dieser Zeitschrift ausführlich berichten wollen, haben ergeben, dass die Allomerisation des Chlorophylls einfach eine Dehydrierungsreaktion — im Gegensatz zu *J. B. Conant* — an C₉ ist. An diesem Ort wird aus einem sekundären Hydroxyl bei a ein Carbonyl und aus einer primären Alkoholgruppe bei b eine Aldehydgruppe gebildet. Wenn demnach

¹⁾ Naturwiss. 20, 628 (*Willstätter-Jubiläumsh*eft vom 12. Aug. 1932).

²⁾ A. 387, 381 (1912).

³⁾ A. 474, 69 (1929).

⁴⁾ A. 466, 265 (1928).

⁵⁾ A. 474, 69 (1929) und A. 486, 107 (1932).

⁶⁾ A. 478, 54 (1929).

⁷⁾ Am. Soc. 53, 4436 (1931).

⁸⁾ A. 495, 12 (1932).

früher von uns betont wurde, „die Allomerisation kann also ohne Sauerstoffaufnahme erfolgen“¹⁾, so soll damit ausgedrückt sein, dass bei diesem Vorgang die Zahl der Sauerstoffatome in der Chlorophyllmolekel nicht ansteigt.

Diese Dehydrierung findet auch im alkalischen Medium der Phasenprobe statt²⁾. Wir wollen im folgenden die von *J. B. Conant*³⁾ zuerst entdeckte Oxydation durch Luftsauerstoff, die zu schwer definierbaren Gemischen führt, ausser Acht lassen und nur die Allomerisation betrachten, die beim alkalischen Abbau noch die „normalen“ Abbauprodukte Chlorin e aus Chlorophyll a und Rhodin g aus der b-Komponente liefert. Unsere durch eigene Versuche gewonnene Erkenntnis findet in Verbindung mit dem bereits vorhandenen Tatsachenmaterial der Literatur in folgender Konstitution der beiden Komponenten a und b des Chlorophylls, wie uns scheint, ihren besten Ausdruck.

Die Komponente a des Chlorophylls.

H. Fischer und Mitarbeiter⁴⁾ haben verschiedene Chlorophyll-derivate der a-Reihe, hauptsächlich aber Gemische von a und b mittels Chinon, Jod und Hydroperoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln allomerisiert. Wir konnten Phäophorbid a durch Auflösen in jod-haltigem Eisessig und kurzes Stehenlassen der Lösung bei Zimmertemperatur ebenfalls allomerisieren. Die Phasenprobe der Lösung wurde negativ, während sich das Spektrum, von einer sehr kleinen Violettverschiebung des IV. und V. Bandes abgesehen, nicht geändert hatte.

Nummehr prüften wir einerseits natives und andererseits auf obige Weise allomerisiertes Phäophorbid a mit Benzoylchlorid und Hydroxylamin. Das Resultat war eindeutig: natives Phäophorbid a reagierte nur mit Benzoylchlorid, und zwar schon in der Kälte in wenigen Sekunden quantitativ zu einem durch Spektrum und Salzsäurezahl scharf charakterisierten Ester, während allomerisiertes Phäophorbid a nur mit Hydroxylamin, ebenfalls in wenigen Sekunden in der Kälte, quantitativ zu seinem genau definierten Oxim umgesetzt werden konnte. Der leichte und glatte Verlauf dieser letzteren Umsetzung ist wesentlich, denn *H. Fischer* und Mitarbeiter⁵⁾ haben gezeigt, dass Methylchlorophyllid und Phäophytin auch mit Hydroxylamin reagieren, allerdings erst bei 120° im Einschlussrohr, also unter Bedingungen, unter denen nach unseren Erfahrungen Allomerisation erfolgen musste.

Die Allomerisation der Komponente a des Chlorophylls besteht also in der Dehydrierung eines sekun-

¹⁾ Naturwiss. 20, 628 (1932).

²⁾ Vgl. A. 486, 107; A. 490, 2; A. 490, 47 (1931).

³⁾ Am. Soc. 53, 1615; 53, 2382; 53, 3171 (1931).

⁴⁾ A. 495, 1 (1932).

⁵⁾ A. 495, 13 (1932).

dären Carbinols, dessen Hydroxyl sich, auf Grund der Ergebnisse des sauren Abbaus, an C₉ befinden muss, zum Ringketon, und wir werden versuchen, dies für alle nativen Derivate von Chlorophyll a zu beweisen. Phäoporphyrine a und Phylloerythrin¹⁾ leiten sich also, soweit sie an C₉ eine Ketogruppe tragen, vom allomerisierten Chlorophyll a ab, und unsere Dehydrierung mittels Jod in Eisessig zeigt, wie diese Allomerisation verbunden ist mit der Darstellung der Phäoporphyrine a.

Das dem Phäophorbid a zugrunde liegende, bisher noch unbekannte Oxy-porphyrin, das wir mit „Proto-phäoporphyrin a“ bezeichnen wollen, und das, wie jenes, eine positive Phasenprobe geben muss, bei gleichzeitig fast völliger spektroskopischer Identität mit Phäoporphyrin a₅, war nach dem vorhergehenden nur durch schonendste Umsetzung mit Eisessig-Jodwasserstoff aus Phäophorbid a zu erwarten.

Es gelang uns, die Reaktion so zu leiten, dass schliesslich nur Kerndehydrierung eintrat²⁾, und Proto-phäoporphyrin a isoliert werden konnte. Die paradox erscheinende Dehydrierung am Kern mit Eisessig-Jodwasserstoff erklären wir durch die vorübergehende Bildung einer Perhydroverbindung (Aufhellen der Farbe bis hellorange!). Das durch die Bildung dieser Perhydroverbindung und durch noch weitergehende Reduktionen frei gewordene Jod vermag sowohl die Dehydrierung am Kern (Proto-Phäoporphyrin-Bildung) wie dazu auch an C₉ (Phäoporphyrin-Bildung) zu bewirken. Proto-phäoporphyrin a entsprach vollkommen den Erwartungen, die Phasenprobe ist positiv und gelb, das Spektrum fast ganz identisch mit dem des Phäoporphyrin a₅. Seine genaue Untersuchung ist schwierig, denn es ist autoxydabel und geht schon innerhalb kurzer Zeit unter Verlust der Phase in Phäoporphyrin a₅³⁾ über. Dies haben wir nicht nur in Lösung, sondern auch an den aus Äther isolierten Krystallen beobachtet. Den Übergang in Phäoporphyrin a₅ haben wir in Analogie zu allomerisiertem Phäophorbid a auch durch die glatte Bildung des Oxims sichergestellt.

H. Fischer und Mitarbeiter⁴⁾ haben Phäoporphyrin a₅ verschiedentlich in Chloroporphyrin e₆ übergeführt, also Aufspaltung des isocyclischen 5-Rings unter Aufnahme von 1 Mol Wasser erzielt. Wir erhielten aus Proto-phäoporphyrin a durch die Phasenprobe in sehr glatter Reaktion ebenfalls Chloroporphyrin e₆.

¹⁾ M. 159, (1903); Z. physiol. Ch. 43, 464 (1904/1905); 45, 466 (1905); 143, 3 (1925); A. 474, 66 (1929); 485, 1 (1930).

²⁾ Vgl. A. 471, 285 (1929); wir betrachten den Übergang Chlorinspektrum > Porphyrinspektrum als Kerndehydrierung.

³⁾ Darunter ist natürlich stets der Monomethylester verstanden.

⁴⁾ A. 486, 107 (1931).

Durch schonende Behandlung von Phäophorbid a mit Alkalien nach Art der Phasenprobe erhielten wir Lösungen mit den Eigenschaften eines Chlorin-e-monomethylesters. Allomerisation (Dehydrierung an C₉) und Übergang ins Chlorinspektrum war eingetreten, ohne dass die dritte Reaktion bei alkalischer Verseifung, die Hydrolyse der Methylestergruppe, stattgefunden hätte.

Nunmehr sind die Resultate zu übersehen. Bei der alkalischen Verseifung von Chlorophyll a bzw. den Phäophorbiden a bleiben die die „Chlorin“-Natur bedingenden, dem Kerngerüst angehörenden Wasserstoffatome erhalten; dagegen tritt Dehydrierung an C₉ von —CHOH— zu —CO— und zwangsläufige Ringaufspaltung des β -keto-carbonsäureesters unter Aufnahme von 1 Mol Wasser und Bildung des dritten Carboxyls ein. Unter charakteristischer Änderung des Spektrums wird die Tricarbonsäure gebildet. Genau gleich läuft der Vorgang ab, der auf der Basis der Porphyrine beim Übergang von Proto-phäoporphyrin a in Chloroporphyrin e₆ eintritt, während natürlich bei dem bekannten Übergang von Phäoporphyrin a₅ in Chloroporphyrin e₆ die Dehydrierung der sekundären Alkoholgruppe an C₉ schon vorweg stattgefunden hat. Je nach der Intensität der Alkalibehandlung kommt eventuell als dritte Umsetzung die Verseifung der Methylestergruppe dazu, für welche *H. Fischer* und Mitarbeiter¹⁾ die Stellung an C₁₁ wahrscheinlich gemacht haben.

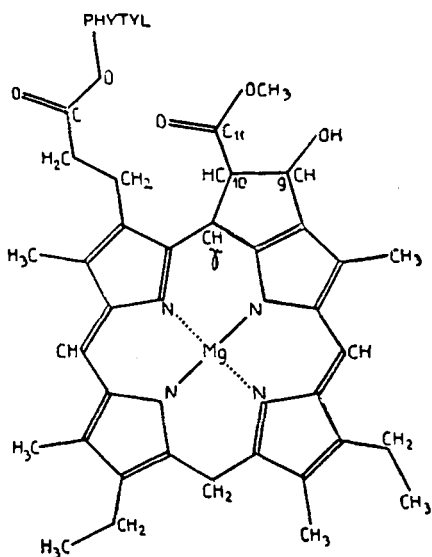
Anders verläuft die Einwirkung von Eisessig-Jodwasserstoff auf Phäophorbid a. Damit gelingt es, zunächst nur die „Chlorin“-Wasserstoffatome über die Perhydrostufe²⁾ zu entfernen, wodurch Proto-phäoporphyrin a entsteht. Die Reaktion schreitet aber leicht unter Verlust der Phase, d. h. unter Dehydrierung zum Ringketon weiter, und das Reaktionsprodukt ist dann Phäoporphyrin a₅; das bei der Umsetzung stets frei werdende Jod ist dafür verantwortlich zu machen.

Zusammenfassend lassen die bisher mit Sicherheit bekannt gewordenen Tatsachen, insbesondere die Formulierung *H. Fischer's* von Phäoporphyrin a₅ in Verbindung mit unseren Experimenten nur noch eine einzige strukturelle Darstellung für die Komponente a des Chlorophylls zu; davon abweichende Ergebnisse, die zu den Formulierungen anderer Autoren³⁾ geführt haben, glauben wir auf Denaturierung des Blattfarbstoffes, namentlich Allomerisationen mit und ohne Bildung sauerstoffreicherer Derivate zurückführen zu müssen.

¹⁾ A. 486, 130 (1931).

²⁾ A. 471, 285 (1929) und A. 471, 160 (1929).

³⁾ *H. Fischer*, A. seit 1928; *J. B. Conant*, Am. Soc. seit 1930.



CHLOROPHYLL a

Die Komponente b des Chlorophylls.

Während Chlorophyll a in letzter Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen ist¹⁾, hat Chlorophyll b, vielleicht auch wegen seines mengenmässig geringeren Vorkommens, nur vereinzelt²⁾ eine Bearbeitung erfahren; so sind für Chlorophyll a verschiedentlich Konstitutionsformeln diskutiert worden³⁾, für Chlorophyll b haben lediglich *J. B. Conant* und Mitarbeiter⁴⁾ eine Strukturformel aufgestellt, die sich indessen in wesentlichen Punkten als nicht richtig erwiesen hat.

Wir haben die Untersuchung der Komponente b ebenfalls an deren freiem Phäophorbid begonnen und einleitend festgestellt, dass es bereits in der Kälte sowohl mit Benzoylchlorid zu einem genau definierten Ester, als auch mit Hydroxylamin in wenigen Sekunden quantitativ zu einem Oxim von ganz charakteristischen Eigenschaften und grossem Krystallisationsvermögen umgesetzt werden kann. Beide Derivate zeigen, das letztere auch nach mehrfacher Umkrystallisation, eine schöne, leuchtend orange-gelbe Phase.

Die Komponente b des Chlorophylls enthält also neben der für die Phase charakteristischen Atomgruppierung

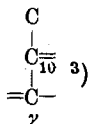
¹⁾ *H. Fischer* und Mitarbeiter, A. seit 1928; *J. B. Conant* und Mitarbeiter, Am. Soc. seit 1929.

²⁾ Am. Soc. **53**, 4436 (1931); Bio. Z. **235**, 240 (1932).

³⁾ Besonders *H. Fischer* und Mitarbeiter, A. seit 1930.

⁴⁾ Am. Soc. **53**, 4436 (1931).

noch ein Sauerstoffatom mit Carbonyl-Funktion, wie dies schon von *Willstätter* und *Stoll*¹⁾ vermutet worden ist. Die von *J. B. Conant* und Mitarbeitern²⁾ beobachtete Bildung eines Semicarbazons von Methyl-phäophorbid b ist nicht beweisend, weil dabei Allomerisation nicht mit Sicherheit ausgeschlossen war. Mit unserer Oximbildung erfassen wir das sechste Sauerstoffatom, das der Komponente a fehlt und das gleichzeitig die „Rhodin“-Natur der Komponente b bedingt. Der Ersatz des Sauerstoffs des Carbonyls durch Stickstoff bei der Oximbildung macht die Komponente b der Komponente a ähnlicher und bewirkt vielleicht, dass dann eine orange-gelbe Phase auftritt. Wir erachten bei b die Atom-Konfiguration



(von der Differenz von 2 H am Kern abgesehen) als massgeblich für den Rhodin-Charakter; synthetisch erhaltene Rhodine⁴⁾ enthalten mit Sicherheit diese Atomgruppierung, während dagegen die Phäoporphyrine mit



und ihre Oxime⁵⁾, sowie die Aldo-porphyrine⁶⁾ mit



keine Rhodine sind.. Damit steht weiterhin in Übereinstimmung, dass die Phäophorbide der b-Reihe mit *Grignard's* Reagens unter Bildung eines Spektrums der a-Reihe und unter Übergang der roten Phase in Gelb reagieren⁷⁾; offenbar wird die Carbonylgruppe mit Magnesiumhalogenalkylen tertiäre Alkohole bilden und gleichzeitig Kernhydrierung zum Chlorin erfolgen, wie letzteres vielfach auch bei Porphyrinen beobachtet worden ist⁸⁾. Wir kennen nur einen Ausnahmefall⁹⁾, und in diesem ist mit Sicherheit das Sauerstoffatom an C₁₀ durch einen anderen, sauerstofffreien Rest in Doppelbindung ersetzt worden.

Wir haben Phäophorbid b mittels Jod in Eisessig auf gleiche Weise wie Phäophorbid a allomerisieren können und erhielten ferner sowohl aus nativem Phäophorbid b wie auch aus allomerisiertem

1) Chlorophyll-Buch, S. 332.

2) Am. Soc. 53, 4436 (1931); das Präparat gab anscheinend keine positive Phase.

3) Wir erachten das System der „starr“ konjugierten Doppelbindungen an C₇ und C₁₀ als wesentlich.

4) A. 466, 243 (1928).

7) Chlorophyll-Buch, S. 332.

5) A. 486, 107 (1931).

8) A. 466,, 230 (1928); A. 471, 223 (1929).

6) A. 490, 44 (1931).

9) Naturwiss. 20, 630 (1932).

mittels einer schonend ausgeführten Phasenprobe identische Lösungen des Rhodin-g-monomethylesters.

Es stimmt mit unserer Konstitutionsauffassung überein, dass die vorhergegangene Allomerisation (Dehydrierung!) beider Chlorophyll-Komponenten zu keinen anderen Produkten der alkalischen Verseifung führt, als wie sie aus unversehrten Materialien erhalten werden¹⁾. Die Bildung schwachbasischer Spaltprodukte, sowie von Porphyrinen mit mehr als sechs bzw. sieben Sauerstoffatomen in der a- bzw. b-Reihe muss durch Sauerstoff-Aufnahme bedingt sein²⁾.

Wir haben Phäophorbid b unter den bei Phäophorbid a erwähnten Kautelen mit Eisessig-Jodwasserstoff behandelt, und dadurch ein Porphyrin erhalten, das bis auf den ersten Streifen im Rot spektroskopisch mit Proto-phäoporphyrin a identisch ist, und das wir als „Proto-phäoporphyrin b“ bezeichnen. Es gibt, wie das entsprechende Porphyrin der a-Reihe, eine gelbe Phasenprobe, und reagiert nicht mehr ohne weiteres mit Hydroxylamin, Befunde, die sich nur damit erklären lassen, dass unter Wanderung eines H-Atoms von C₉ nach C₁₀ der isocyclische Ring, der für die Komponente a charakteristisch ist, unter gleichzeitigem Übergang der Ketogruppe an C₁₀ in eine Oxygruppe gebildet wurde. Dieser Vorgang ist parallel zu setzen zur Bildung von Phäoporphyrin a₅ aus Chloroporphyrin e₈ in Eisessig³⁾. Die Vermutung, dass Chlorophyll b den isocyclischen Seitenring nicht enthalte, war schon von H. Fischer⁴⁾, allerdings nur auf Grund negativer Befunde, ausgesprochen worden.

Während Proto-phäoporphyrin a beim Behandeln mit Alkalien über die Stufe des Phäoporphyrin a₅ hinweg Chloroporphyrin e₈ bildet, erhielten wir auf gleiche Weise aus Proto-phäoporphyrin b ein neues Porphyrin, dessen Spektrum dem des Chloroporphyrin e₈ gleichartig, aber um einige mμ rotwärts verschoben ist. Nach dem Voranstehenden halten wir dieses Porphyrin für eine Rhodoporphyrin-γ-glykolsäure, und wir wollen es sinngemäss als „Rhodinporphyrin g₇“ bezeichnen. Es muss das dem Rhodin g nächststehende Porphyrin sein, und durch Dehydrierung in dasselbe übergeführt werden können.

War unsere Auffassung einer Dehydrierung an C₉ beim Verschwinden der Phasenprobe bzw. bei der Alkalibehandlung richtig, so musste bei der Komponente b die durch Dehydrierung entstandene Aldehydgruppe in eine Alkoholgruppe zurückverwandelt werden können, wodurch, bei Vermeidung von Nebenreaktionen, die rote Phase wiederkehren musste.

Es gelang, diese Reaktion im gewünschten Sinne schon in der Kälte in wenigen Sekunden quantitativ durchzuführen und es resul-

¹⁾ ebenda und auch A. 495, 3 (1932).

³⁾ A. 490, 8 (1931).

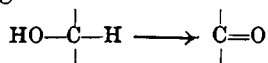
²⁾ A. 490, 4 (1931).

⁴⁾ A. 486, 131 (1931).

tierte ein spektroskopisch und der Salzsäurezahl nach mit nativem Phäophorbid b identisches Produkt. Das zurückgewonnene phasenpositive Phäophorbid b scheint auch die gleich guten Krystallisationseigenschaften wie das natürliche Phäophorbid b zu besitzen, so dass wir glauben, diesen Befund alsbald auch durch die Analyse sicherstellen zu können.

Es ist damit zum ersten Male gelungen, die verloren gegangene braune bzw. rote Phase, eines der empfindlichsten Merkmale unversehrten, natürlichen Chlorophylls bei einem Chlorophyllderivat wiederzugewinnen und einen bei allen möglichen Gelegenheiten, gewollten und ungewollten, mit grösster Leichtigkeit von selbst verlaufenden Vorgang, der bis vor kurzem irreversibel schien, reversibel zu machen. Durch eine einfache, schonende Reduktion wird die Dehydrierung rückgängig gemacht und die bei der Allomerisation gebildete Aldehydgruppe in den Alkohol zurückverwandelt.

Dass dieselben Versuchsbedingungen bei allomerisiertem Phäophorbid a vorläufig noch nicht zum Ziele führten, bestätigt nur die von uns angenommene Verschiedenheit in der Konstitution der beiden Komponenten, wo bei Chlorophyll a das C₉ Bestandteil eines isocyclischen Ringes ist und daher bei der Allomerisation



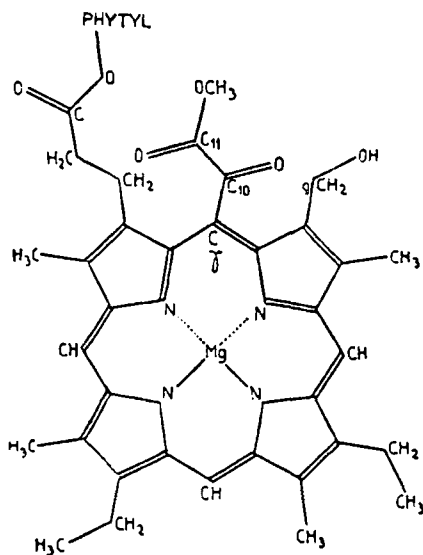
als Ringbestandteil in ein Ringketon verwandelt wird.

Dieser reversible Vorgang einer von selbst verlaufenden Dehydrierung und einer experimentell, wenigstens bei der Komponente b, so leicht erfolgenden Reduktion unter Regenerierung des nativen Chlorophylls erscheint geeignet, bei der Kohlensäure-Assimilation eine Rolle zu spielen. Wir werden bei späterer Gelegenheit darauf zurückkommen.

Das Chlorophyll b formulieren wir wie nachstehend (S. 1136), und glauben, nunmehr die Konstitution des grünen Blattfarbstoffs auf eine neue, einheitliche und einfachere Basis gestellt zu haben.

Warum tritt nun bei der Alkalibehandlung nativen Chlorophylls eine Farbveränderung, die „braune Phase“ ein? Wir müssen annehmen, dass primär das Alkali an C₉ angreift und dass sich die dadurch geschaffene Veränderung auf den benachbarten Pyrrolkern und damit auf das ganze System konjugierter Doppelbindungen so auswirkt, dass diese vorübergehend verschoben werden. Bei fortschreitender Dehydrierung an C₉ wird die gegenüber Alkali nicht mehr ohne weiteres reaktionsfähige Carbonylgruppe gebildet und das ursprüngliche System der konjugierten Doppelbindungen wieder hergestellt: die Spektren nativen und allomerisierten Chlorophylls sind sozusagen identisch. Da nun die magnesiumfreien Derivate, die für unsere Versuche meist verwendeten Phäophorbide, wie die Chlorophyllide dieselbe braune Phase geben, so müssen vorübergehend auch die,

die grüne Farbe bedingenden Partialvalenzbindungen des komplex gebundenen Magnesium gelöst werden, was *Willstätter* und *Stoll*¹⁾ s. Zt. schon ausgesprochen haben, was aber später von *H. Fischer*²⁾ angezweifelt wurde. Bei den Chlorophylliden würde also neben einer Verschiebung der das Spektrum bedingenden Doppelbindungen des Porphins ausserdem eine vorübergehende Lösung der komplexen Bindung des Magnesiums bei der braunen Phase erfolgen.



CHLOROPHYLL b

Unsere Untersuchungen gehen dahin, die neuen Befunde durch weitere präparative und analytische Versuche zu bestätigen.

In technischer Hinsicht hoffen wir die Isolierungsmethoden des Blattfarbstoffs noch sicherer zu gestalten.

In bezug auf das verwendete Ausgangsmaterial können wir die von *Willstätter* und *Stoll*³⁾ ausgesprochene Voraussicht, „dass die freien Phäophorbide zu den leichtest zugänglichen und schönsten Ausgangsmaterialien für künftige Untersuchungen werden“, vollauf bestätigen. Die Verwendung und Unversehrtheit dieser Stoffe war unerlässliche Vorbedingung für das Gelingen unserer Untersuchungen.

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der
Chemischen Fabrik vormals Sandoz.

¹⁾ Chlorophyllbuch S. 28.

²⁾ A. 495, 8 (1932).

³⁾ Chlorophyllbuch S. 282.

Notiz zu den Arbeiten über „dreiatomigen“ Wasserstoff

von C. Naegell und B. Lambert.

(9. VIII. 32.)

Die zuerst von *Duane* und *Wendt*, dann von *Wendt* und *Landauer* und einer ganzen Reihe von Forschern¹⁾ behauptete Existenz eines vom atomaren verschiedenen „aktiven“ Wasserstoffs, dem man ohne überzeugende Beweise, im wesentlichen nur auf Grund der von *Thomson*²⁾ in den positiven Strahlen aufgefundenen, aus drei Wasserstoffkernen bestehenden Ionen, die Formel einer neutralen dreiatomigen Wasserstoffmolekel gab, ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten³⁾ mit guten Gründen bestritten worden. Die Diskussion ist wohl durch die Beobachtungen *Biilmann*'s⁴⁾ und *Hiedemann*'s⁵⁾, nach welchen bei fast allen zur „Aktivierung“ des Wasserstoffs empfohlenen Methoden Siliciumwasserstoffe sich bilden, die ihrerseits die Reaktionen eines aktivierten Wasserstoffs bzw. des aus diesem gewonnenen Ammoniaks vorzutauschen vermögen, zu einem gewissen Abschluss gelangt.

Auch wir hatten schon 1921, gleich nach dem Erscheinen der ersten Arbeit von *Wendt* und *Landauer*, eine grosse Reihe von Versuchen ausgeführt⁶⁾, um einmal den „aktiven“ Wasserstoff als Wasserstoff zu identifizieren, ihm gegebenenfalls durch quantitative Messungen eine besser begründete Formel zu geben, und um schliesslich den Einfluss von Zusätzen auf Bildung und Zerstörung des „dreiatomigen“ Wasserstoffs näher kennen zu lernen⁷⁾. Wir haben über die Versuche darum nie berichtet, weil deren Resultate zwar die Angaben *Wendt* und *Landauers* nicht zu bestätigen, andererseits

¹⁾ Ausser der von *Hiedemann*⁵⁾ gegebenen Literatur vgl. noch: *P. Anderson*, Soc. 121, 1153 (1922); *A. E. Mitchell* und *A. L. Marshall*, Soc. 123, 2448 (1923); *F. K. Newman*, Tr. Am. Electrochem. Soc. 44, 77 (1924); *J. L. Binder* und Mitarbeiter, Nature 126, 11 (1930), C. 1930, II. 1352; Canadian J. Res. 4, 330 (1931), C. 1931, II. 1995.

²⁾ *J. J. Thomson*, Rays of Positive Electricity, 2nd Ed., London 1921, S. 196 ff. Vgl. aber auch *R. Conrad*, Z. Physik 75, 504 (1932).

³⁾ Vgl. *A. Bach*, B. 58, 1388 (1925); *M. Scanavy-Grigoriowa*, Z. anorg. Ch. 159, 55 (1926); *F. Paneth* und Mitarbeiter, Z. El. Ch. 33, 102 (1927); *H. M. Smallwood* und *H. C. Urey*, Am. Soc., 50, 620 (1928); *H. Copaux* und Mitarbeiter, Bl. [4] 37, 141 (1925). Zu den Arbeiten von *Bach*, *Scanavy* und *Paneth* siehe aber auch *M. Polyakoff*, Naturwiss. 15, 539 (1927); 16, 131 (1928).

⁴⁾ *E. Biilmann*, Bl. [4] 41, 147, und zwar 151 (1927).

⁵⁾ *E. Hiedemann*, Z. physikal. Ch. [A] 153, 210 (1931); Ann. Physik [5] 8, 456 (1931).

⁶⁾ Die Resultate sind im Juli 1922 als Tätigkeitsbericht des einen von uns (*C. N.*) an die Kuratoren der *Ramsay Memorial-Stiftung* eingereicht worden.

⁷⁾ Man vergleiche die entsprechenden Verhältnisse bei der Bildung des X_3^+ (*J. J. Thomson*, loc. cit. S. 196 ff.), des aktiven Stickstoffs (*R. J. Strutt*, Proc. 91, 312

aber die Existenz-Möglichkeit eines „dreiatomigen“ Wasserstoffs auch nicht zu widerlegen vermochten. Wenn wir uns jetzt, arg verspätet, kurz zum Worte melden, so nur darum, weil wir zwei der von uns damals gemachten eigenartigen Beobachtungen in keiner der inzwischen erschienen Arbeiten über „dreiatomigen“ Wasserstoff erwähnt finden.

Wir hatten unsere Versuche mit vier verschiedenen Entladungsröhren ausgeführt, nämlich mit einem gewöhnlichen (*Geissler*-)Entladungsrohr mit eingeschmolzenen Platin-Elektroden¹⁾, mit einem ähnlichen Rohr, aber mit Aussen-Elektroden (Platin-Belegung), mit einer Korona-Entladungsröhre¹⁾ (zylindrisches Glasrohr, in welchem axial ein Platindraht ausgespannt und auf hohe Spannung gebracht wird; verdünnte Schwefelsäure als äussere Belegung) und schliesslich mit einer *Siemens*'schen (Glas-)Ozonröhre. Reinstes, aus einer gesättigten Lösung von chemisch reinem Bariumhydroxyd durch Elektrolyse gewonnener, über (auf 250—380° erhitztem) Palladium gereinigter und mit (von niederen Oxyden freiem) Phosphorpentoxyd getrockneter Wasserstoff diente als Ausgangsmaterial; die aus entfetteten und ausgedämpften Glasteilen zusammengesetzte Apparatur wurde im Vakuum durch starkes Erhitzen und Durchschicken von kräftigen Entladungen möglichst entgast; die Glashähne waren mit reiner Phosphorsäure geschmiert; Quecksilber-Verschlüsse und Quecksilber-Manometer wurden anfangs vermieden. Gasdrucke 200 bis 14 mm (bei der Ozonröhre bis 760 mm). Die Spannungen und Frequenzen wurden stark variiert, ähnlich den von *Wendt* und *Landauer* benützten. Nachweis des „aktiven“ Wasserstoffs durch Überleiten über gereinigten Schwefel und feuchtes Bleiacetat-Papier.

Während wir nun bei der Verwendung der *Geissler*'schen Röhre und der Ozonröhre nie Schwärzungen des Bleiacetat-Papiers beobachten konnten, erhielten wir mit den anderen, und zwar ganz besonders bei der Korona-Entladung, eigentümlicher Weise positive Resultate. Die Erscheinung erklärte sich dann durch die Beobachtung, dass die Schwärzung des Papiers immer von einer mehr oder weniger starken (der Intensität der Verfärbung symmetrischen) Aufladung der zwischen Entladungsröhre und Schwefel²⁾ liegenden Apparatur begleitet war. Sie zeigte sich, bei Drucken unter 100 mm, besonders schön im Dunkeln, und zwar durch lebhaftes Aufleuchten des Wasserstoffs und durch Überspringen von Funken in den Glaswollpfropfen, ja selbst im Schwefel. Damit war die von uns beobachtete Bildung von Schwefelwasserstoff auf eine ganz triviale, schon *Boillot* und *Chevrier* (1870)³⁾ bekannte Ursache zurückgeführt.

(1915); Soc. 113, 200 (1918)), des *Wood*'schen aktiven (atomaren) Wasserstoffs (*R. W. Wood*, Phil. Mag. [6] 44, 538 (1923); *K. F. Bonhoeffer*, Z. physikal. Ch. 113, 199 (1924)) und die Notwendigkeit der Gegenwart von Kohlenwasserstoffen für die Darstellung von Metallhydriden durch Glimmentladungen (*F. Paneth*, B. 55, 775 (1922); Z. physikal. Ch. 100, 367 (1922)). Bei den Versuchen von *Wendt* und *Landauer* waren sowohl Quecksilber wie Kohlenwasserstoffe in der Apparatur vorhanden.

¹⁾ Die Abmessungen dieser Röhren entsprachen jenen der von *Wendt* und *Landauer* benützten Apparate.

²⁾ Abstand 60 bzw. 120 cm, je nachdem eine zur Kühlung mit flüssiger Luft bestimmte Spirale eingeschmolzen war oder nicht.

³⁾ Vgl. auch *R. Schwarz* und *W. Kunzer*, Z. anorg. Ch. 182, 145 (1929); 183, 287 (1929).

Die Versuche, die elektrische Aufladung der Apparatur und damit die Bildung von Schwefelwasserstoff noch stärker und auch bei den anderen Entladungsröhren zu erhalten, hatten insofern Erfolg, als diese Effekte tatsächlich immer dann sehr deutlich sich zeigten, wenn einer der Zuleitungsdrähte der Elektroden in der Nähe der zwischen Entladungsrohr und Schwefel gelegenen Apparatur vorbeiführte oder ihr direkt auflag. Bei der Ozonröhre gelang das allerdings nur dann, wenn der Zuleitungsdraht der inneren Elektrode das die Entladungsröhre verlassende Rohr an der Austrittsstelle oder weiter weg berührte und bei der *Geissler*-Röhre war ein Aufleuchten und eine Schwefelwasserstoff-Bildung selbst dann nicht zu beobachten, wenn die Berührungsstelle sich ganz nahe der Schwefel-Schicht befand.

Die Erscheinung des Kriechens der angelegten Spannung dürfte, zumindest beim Koronaentladungs-Versuch, auch anderen Beobachtern eine Aktivierung des Wasserstoffs vorgetäuscht haben.

Die Spannung konnte zur Hauptsache (wenigstens bei Drucken über 80 mm) dadurch vom Schwefel ferngehalten werden, dass wir das die Entladungsfässer verlassende Rohr platinieren, in Quecksilber eintauchten und dieses mit der Erde verbanden. Mit abnehmendem Druck wurde die Aufladung der Apparatur und damit die Schwefelwasserstoff-Bildung aber trotz dieser Massnahmen wieder grösser und grösser. Die Verwendung eines *Faraday*-Käfigs hatte noch weniger Erfolg.

Von der Entfernung der Wasserstoff-Ionen durch eingeschmolzene, geerdete Platin-Wolle nahmen wir Abstand, nachdem *Wendt* und *Landauer* Platin als ein den „aktiven“ Wasserstoff katalytisch zerlegendes Metall bezeichnet hatten. Die Schwefelwasserstoff-Bildung wurde übrigens nicht völlig verhindert, wenn die Platin-Wolle nicht geerdet war.

Die Einführung von Quecksilber oder Vaseline in die Nähe der Entladungsröhren hatte keinerlei Einfluss auf die Resultate; ein kleines Stück Kautschuk dagegen verursachte erwartungsgemäss sofort eine starke Schwärzung des Bleiacetat-Papiers.

Eine zweite Beobachtung, welche wir gelegentlich unserer Versuche machten, die Parallelität von elektrischer Aufladung der Apparatur und Schwärzung des Bleiacetat-Papiers zu erweisen, war die Bildung schöner, dunkelbrauner Schwefel-Spiegel, und zwar als aus Versehen etwas Schwefel bis zu dem zur Entfernung von ionisiertem oder atomarem Wasserstoff dienenden Glaswollpfropfen zurückgeblasen wurde. Die Spiegel waren scharf begrenzt und können nicht auf ein einfaches Verdampfen des Schwefels zurückgeführt werden, sondern müssen durch Zerstäubung unter dem Einfluss der elektrischen Entladungen oder durch intermediäre Bildung von Schwefelwasserstoff und Zerstörung desselben entstanden sein¹⁾.

Eine ähnliche Beobachtung wurde vor einigen Jahren von *Bonhoeffer*²⁾ gemacht, als er den *Wood*'schen atomaren Wasserstoff auf Phosphor, Arsen und Schwefel einwirken liess. Phosphor, Arsen und in geringem Grade auch Schwefel sollen Beschläge bzw. Spiegel gebildet haben, welche nach der Entladung zu scharf begrenzt waren. Auch *Bonhoeffer* glaubt nicht an die Entstehung der Beschläge durch gewöhnliche Verdampfung, sondern eher an chemische Reaktionen.

Oxford, Old Chemistry Department, und
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vgl. *R. Schwarz* und *W. Kunzer*, loc. cit.

²⁾ *K. F. Bonhoeffer*, Z. physikal. Ch. 113, 199 (1924), und zwar S. 205.

Über die Affinität zwischen asymmetrischen Säuren und Basen

von Hans Erlenmeyer und Karl G. Hoffmann¹⁾

(15. VIII. 32.)

Im Jahre 1853 fand *J. L. Pasteur*²⁾, dass die Vereinigung einer racemischen Säure mit einer asymmetrischen, optisch aktiven Base zu einem diastereomeren Verbindungspaar die präparative Möglichkeit bietet, die Racemverbindung in die optischen Antipoden zu spalten. Die aus dieser Beobachtung sich ableitende wichtigste Methode für die Trennung von Racemverbindungen benützt zu meist zur Isolierung der Antipoden die verschiedene Löslichkeit der sich mit dem asymmetrischen Hilfsstoff bildenden diastereomeren Verbindungen. *Pasteur*, die Spaltung der Traubensäure als Beispiel benützend, deutete seine Beobachtung mit den Worten³⁾: „So tritt also die molekulare Asymmetrie der Körper als ein wichtiges Agens zur Veränderung der Affinitäten auf. Den beiden Weinsäuren gegenüber verhält sich das Chinin nicht wie das Kali, und zwar nur deshalb nicht, weil es asymmetrisch ist und das Kali nicht. Die Asymmetrie zeigt sich also, wie gesagt, hier als eine Eigenschaft, die an sich fähig ist, die chemischen Affinitäten zu verändern.“ Gegen diese Auffassung wenden sich *W. Marckwald* und *A. Chwolles*⁴⁾, die in einer Reihe von Versuchsanordnungen zeigen können, dass die Affinitäten zwischen asymmetrischen Basen und Säuren durch die Asymmetrie nicht beeinflusst werden, dass also diastereomere Salzpaare trotz der verschiedenen Löslichkeit den gleichen Dissoziationsgrad zeigen. Zum gleichen Ergebnis wird *Stig Bergmann*⁵⁾ geführt, der auf Anregung von *H. v. Euler* die Leitfähigkeit von einer Reihe von diastereomeren Salzen untersucht hat⁶⁾. Die Folgerung hieraus zieht er mit den Worten: „Die experimentellen Resultate geben deutlich an Hand, dass ein Affinitätsunterschied in der klassischen Bedeutung nicht die Ursache der ungleichen Löslichkeit der diastereomeren Salze sein kann. Wir sind an Stelle dessen darauf hingewiesen, die Erklärung hierzu im Gleichgewicht zwischen dem krystallisierten Salze und der Lösung zu suchen.“ Weitere umfassende theoretische Überlegungen

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Karl G. Hoffmann*, Basel, 1932.

²⁾ C. r. **37**, 162 (1853); Ann. chim. [3] **38**, 437 (1853).

³⁾ Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. *Ostwald's Klassiker d. exakt. Naturw.*, Nr. 28, S. 30.

⁴⁾ B. **31**, 783 (1898) s. a. *H. Jahn*, Ann. Physik. **43**, 306 (1891).

⁵⁾ Arkiv för Kemi. **9**, Nr. 34 (1926) und Nr. 42 (1927).

⁶⁾ Die Genauigkeit der Messungen betrug 1%.

führen *Bergman* zu der Hypothese, dass die Löslichkeit bei Diastereomeren eine Funktion der Krystallgitterenergie ist und dass stets das Salz mit der grössten Gitterenergie sich als das schwerer lösliche erweisen sollte.

Unsere Untersuchungen zu dieser Fragestellung, über die im folgenden berichtet werden soll, erstrecken sich vorwiegend nach zwei Richtungen. Einmal schien es uns unerlässlich, Klarheit zu erlangen über einige Angaben in der Literatur, nach denen bei der Spaltung racemischer Verbindungen mit einem asymmetrischen Hilfsstoff je nach dem Molverhältnis von Racemverbindung zu Hilfsstoff in der Lösung sich von den beiden möglichen diastereomeren Salzen sowohl das eine als auch das andere Salz als schwerer lösliche Verbindung abscheiden kann, Angaben, wie sie z. B. von *Liebermann* für die Spaltung von Zimtsäuredibromid mit Hilfe von Strychnin vorliegen. Bei einer Bestätigung dieser Angaben würde den *Bergman*'schen und ähnlichen Überlegungen der Boden entzogen werden. In zweiter Linie schien es uns wichtig, experimentelle Erfahrungen zu sammeln über die morphologischen Bedingungen, die notwendig vorhanden sein müssen, damit die Bildung diastereomerer Salze in verschiedenem Umfange erfolgt, mit anderen Worten: es galt, den topochemischen Charakter dieser Reaktion zu untersuchen.

A. *Über die Trennung von d,l-Zimtsäuredibromid (d,l- α,β -Dibrom- β -phenylpropionsäure) mit Hilfe von l-Strychnin.*

Die Trennung des d,l-Zimtsäuredibromids mit Strychnin in Ansätzen, bei denen in alkoholischer Lösung ein Mol Zimtsäuredibromid mit einem Mol Strychnin vereinigt wurde, gelang zuerst *L. Meyer jun.*¹⁾ im Laboratorium von *Liebermann*. Nach ihm „scheidet sich ganz zuerst das in Alkohol schwer lösliche Salz des linksdrehenden Zimtsäuredibromids aus, während das Salz der rechtsdrehenden Säure in Alkohol leicht löslich ist“. *Liebermann*²⁾ nahm später selbst diese Versuche erneut auf und benutzte für die Spaltung einen Ansatz von 2 Mol Säure auf 1 Mol Base. In beiden Fällen erfolgte die Abscheidung eines neutralen Salzes $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $C_9H_8Br_2O_2$, aber in anderer Hinsicht stellt *Liebermann* eine bemerkenswerte Abweichung gegenüber den *L. Meyer*'schen Ergebnissen fest. „Schon der erste Erfolg war ein sehr überraschender; die Säure des auskrystallisierenden Strychninsalzes polarisierte $[\alpha]_D = +42,3^\circ$, also ungemein viel stärker als in den *Meyer*'schen Versuchen. Auffallend ist dabei auch die Umkehrung der Drehungsrichtung; während in *Meyer*'s Versuchen, in denen die Strychninmenge zur Sättigung alles Zimtsäuredibromids hin-

¹⁾ B. 25, 3121 (1892).

²⁾ B. 26, 248 (1893).

reichte, das Salz der linksdrehenden Säure ausfiel, fällt hier, wo nur die eine Hälfte der Säure sich an Strychnin binden kann, wie alle Versuche gleichmässig ergeben, das Salz der rechtsdrehenden Säure zuerst aus⁽¹⁾. Die weitere experimentelle Bearbeitung des Problems im *Liebermann'schen* Laboratorium hat keine weiteren Tatsachen gebracht, die in diesem Zusammenhang erörtert werden müssen²⁾. Dementsprechend sind auch diese Befunde in die Literatur eingegangen³⁾.

Unsere ersten Versuche, die eine Bestätigung der Angaben von *L. Meyer* und *Liebermann* erbringen sollten, wurden genau nach den Vorschriften dieser Autoren angestellt. Wir konnten das Ergebnis von *L. Meyer* bestätigen, indem wir aus Zimtsäuredibromid und Strychnin, im Molverhältnis 1:1 in alkoholischer Lösung zusammengebracht, eine Salzabscheidung erhielten, die bei der Zerlegung ein Zimtsäuredibromid vom Drehwert $[\alpha]_D = -20^\circ$ ergab.

Wir waren jedoch nicht wenig erstaunt, als wir bei Wiederholung des *Liebermann'schen* Versuches (Säure zu Base im Molverhältnis 2:1) im Gegensatz zu den *Liebermann'schen* Angaben auch die Abscheidung eines l-Zimtsäuredibromid-Strychninsalzes mit einem Zimtsäuredibromid vom $[\alpha]_D = -18^\circ$ erhielten. Eine mehrfache Wiederholung der Versuche ergab stets das gleiche Bild: Sowohl für die 1:1-Ansätze wie auch für die 2:1-Ansätze die überwiegende Abscheidung eines l-Zimtsäuredibromid-l-Strychninsalzes. Da wir wohl nicht annehmen konnten, dass *Liebermann's* Angaben nicht zutrafen, versuchten wir durch Abänderung einzelner Faktoren der Versuchsanordnung eine Änderung des Versuchsergebnisses zu erreichen, jedoch ohne Erfolg.

Die Situation änderte sich dann jedoch überraschend mit einem Male. Ein Versuch, in dem wie bisher Zimtsäuredibromid und Strychnin im Verhältnis von 2:1 angesetzt war, ergab bei der Aufarbeitung der abgeschiedenen Krystalle ein d-Zimtsäuredibromid vom $[\alpha]_D = +10^\circ$. Die Ursache für diesen Umschwung glauben wir in dem Auftreten von hochwertigem d-Zimtsäuredibromid-l-Strychninkrystallen sehen zu müssen, die zu diesem Zeitpunkt zum ersten Male beim Verarbeiten des Materials der früheren Versuche auf möglichst hoch drehende Zimtsäuredibromidpräparate im Laboratorium erhalten wurden. Von diesen Krystallen vermuten wir, dass sie Anlass zu einer Infektion der Arbeitsgeräte und des Raumes

¹⁾ Theoretisch haben sich noch *Winter*, B. 28, 3000 (1895), und *E. Erlenmeyer jun.*, Bioch. Z. 97, 261 (1919), zu diesen Befunden geäußert. Letzterer erhielt ähnliche Resultate, jedoch unter experimentell verwickelteren Umständen bei der Trennung von Zimtsäuredibromid mit Cinchonin.

²⁾ B. 26, 1662 (1893); *Liebermann* und *Hartmann*, B. 26, 829, 1664 (1893); *R. Hirsch*, B. 27, 883 (1894); *Finkensteiner*, B. 27, 889 (1894).

³⁾ *J. Houben*, Methoden d. organ. Chemie, III. Aufl., S. 1067; *Beilstein*, IV. Aufl., Bd. 9, S. 517.

mit Krystallkeimen gaben, wodurch die ganze Reaktionsweise von d,l-Zimtsäuredibromid mit l-Strychnin von Grund auf umgeändert wurde¹⁾.

Die Ergebnisse, die wir jetzt bei unseren Versuchen erhielten, gaben bei einer eingehenden Analyse folgendes Bild. Das Vorzeichen der optischen Drehung des Zimtsäuredibromids, das aus den krystallinen Abscheidungen in den Versuchen nunmehr gewonnen werden konnte, erwies sich als abhängig von der Versuchstemperatur. Die Umschlagstemperatur wurde bei 31,5° gefunden. Alle Versuche oberhalb dieser Temperatur ergaben überwiegend Krystalle von l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin, während unterhalb dieser Temperatur dem abgeschiedenen Salz vorwiegend ein d-Zimtsäuredibromid zugrunde lag. Diese Temperatur erwies sich als wirksam für alle Ansätze, sowohl für Säure und Base im Molverhältnis 2:1 wie auch im Molverhältnis 1:1.

Das Auffinden eines Temperaturumschlagpunktes im Gleichgewicht von diastereomeren Salzen war theoretisch nicht voraussehen und ist unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Um die Natur dieses Umwandlungspunktes aufzuklären, wurde zuerst einmal festgestellt, dass der Übergang von der Abscheidung von vorwiegend d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin enthaltenden Salzen unterhalb 31,5° zur vorwiegenden Abscheidung von l-Zimtsäuredibromid-Strychninkrystallen sich mit der Temperatur stetig vollzieht (Fig. 1).

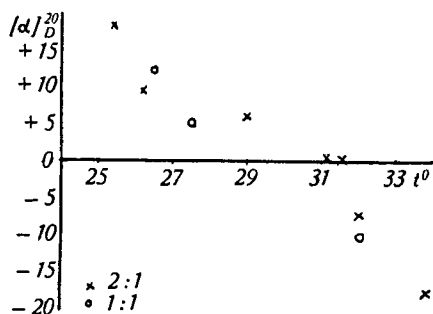


Fig. 1.

Es gelang in einem guten Thermostaten bei Versuchen, die vom Anfang an bei 31,5° gehalten wurden, eine Abscheidung von Zimtsäuredibromid-Strychninsalzen zu erzielen, denen ein nahezu

¹⁾ Solche Krystallkeiminfektionen sind in der Literatur schon des öfteren beschrieben worden und zählen nicht zu den Seltenheiten. Siehe *H. Stobbe*, B. 58, 2620 (1915). Auf dem Gebiet der optisch aktiven Stoffe siehe *W. Meyerhoffer* in seinen „stereochemischen Notizen“, B. 37, 2609 (1904), über die Unterschiede bei der Bestimmung der Löslichkeit von d,l-valeriansaurem Silber; sodann *Anderson* und *Hill*, Soc. 1928, 993.

inaktives Zimtsäuredibromid zugrunde lag. Auch gegen Impfen mit hochwertigen Zimtsäuredibromid-Strychninkristallen erwies sich die Umwandlungstemperatur als stabil, indem in solchen Versuchen bei 31,5° stets eine fast inaktive Säure aus dem abgeschiedenen Salz isoliert wurde.

Weitere Aufklärung mussten sodann Versuche bringen, in denen das Gleichgewicht der Krystalle mit der Lösung nicht von der übersättigten Lösung ausgehend erreicht wurde, sondern umgekehrt durch Auflösen von krystallisiertem d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin. Direkte Löslichkeitsbestimmungen an hochwertigem d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin und an l-Zimtsäuredibromid-l-Strychninpräparaten ergaben übereinstimmend für gesättigte Lösungen sowohl bei Leitfähigkeitsmessungen ($t = 19^\circ$) als auch bei der direkten Titration ($t = 19^\circ$), dass das l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin das schwerer lösliche Salz von den beiden Diastereomeren ist.

In Versuchen, bei denen von einem d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychninpräparat ausgegangen wurde, wurden für die Temperaturen von 25,8°; 31,6°; 36,3° Werte für die Löslichkeit von d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin (I) und l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin (II) in Alkohol erhalten, aus denen sich folgendes Kurvenbild ergibt (Fig. 2).

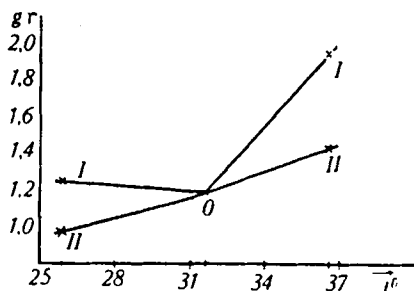


Fig. 2.

Diese Form der Löslichkeitskurve, Punkt 0 mit gleicher Löslichkeit für d-Säure-l-Base und l-Säure-l-Base, Richtungsänderung der Löslichkeit von d-Säure-l-Base in 0 ist nach *Ladenburg*¹⁾ charakteristisch für diastereomere Salze, die keine Molekelverbindung eingehen.

Untersucht man also die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin mit Hilfe der Löslichkeit, so lässt sich kein von anderen diastereomeren Salzen abweichendes Verhalten feststellen. Das l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin erweist

¹⁾ B. 32, 55 (1899).

sich in allen Temperaturpunkten oberhalb und unterhalb des Punktes 0 als schwerer löslich als das d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin.

Der auffallende Widerspruch dieser Befunde zu den Ergebnissen der vorangegangenen Experimente, in denen die Gleichgewichte durch Krystallisation aus übersättigten Lösungen erhalten worden sind, lässt sich wohl nur so deuten, dass es sich in jenen Experimenten bei den beobachteten Gleichgewichten unterhalb des Umwandlungspunktes stets um labile Gleichgewichte gehandelt hat¹⁾. Aus dem Umstande, dass diese auffallende temperaturabhängige Störung sich erst im Verlaufe unserer Arbeiten eingestellt hat, und zwar in dem Zeitpunkt, wo zum ersten Male hochwertige, krystallisierte d-Zimtsäuredibromid-l-Strychninprodukte entstanden sind, lässt sich die Vermutung ableiten, dass Krystallkeime dieser Produkte die störende Ursache gewesen sind. In dem noch keimfreien Laboratorium hatten alle Versuche, bei denen allerdings damals keinerlei Temperaturbeobachtungen angestellt wurden, in Übereinstimmung mit den nachträglichen Löslichkeitsbestimmungen ergeben, dass das l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin als das schwerer lösliche Salz von den beiden diastereomeren Verbindungen zu gelten hat.

Es fällt nicht schwer, auf Grund dieser Ergebnisse auch die *Liebermann'schen* Angaben aufzuklären. Man darf annehmen, dass *L. Meyer jun.*, der das l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin als schwerer löslich fand, zu Beginn der Arbeiten noch in einem keimfreien Laboratorium gearbeitet hat, während die Fortsetzung der Untersuchungen durch *Liebermann*, die das d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin als schwerer löslich erscheinen lassen, schon in einem mit d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin-Krystallkeimen infizierten Laboratorium vorgenommen wurden, bei Temperaturen, die unterhalb des Umwandlungspunktes von 31,5° lagen.

Wir können demnach, diese Untersuchungen abschliessend, sagen, dass das System d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin, abgesehen von einer Empfindlichkeit gegen Krystallkeime, keinen anderen Charakter hat, als andere Systeme von diastereomeren Salzen. Somit kann aus den im Experiment gefundenen Eigenarten dieses Systems kein prinzipieller Einwand gegen die von *Stig Bergman* ausgeführten theoretischen Erörterungen erhoben werden²⁾.

¹⁾ Über labile Gleichgewichte bei der Spaltung von Racemverbindungen siehe *W. Meyerhoffer*, Gleichgewichte der Stereoisomeren, S. 62. Verlag *W. G. Teubner*, Leipzig 1906.

²⁾ Die von uns vorgenommene Bestimmung der spezifischen Gewichte ergab für das d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin und l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin die von *Bergman* verlangte Beziehung vom spezifischen Gewicht zur Löslichkeit. Siehe *Bergman*, l. c. Nr. 42, S. 3.

B. Über das Gleichgewicht diastereomerer Salze an Grenzflächen.

Die Ungleichheit von diastereomeren Salzen tritt erst im Gleichgewicht zwischen der Lösung und den krystallisierten Verbindungen auf, ursächlich bedingt nach der *Bergman'schen* Auffassung, weil nur bei den an diesem Gleichgewicht beteiligten Reaktionen — Krystallbildung und Krystallauflösung — die Molekel der asymmetrischen Säure und Base sich bis auf einen kleinsten, wirksamen Abstand nähern. Es war für das Verständnis der das Gleichgewicht asymmetrisch beeinflussenden Kräfte wichtig zu erfahren, ob sich ihre Wirkung als eine einfache Funktion des Abstandes r zwischen Säure und Base darstellen lässt, wie es die *Bergman'sche* Auffassung will, d. h. ob eine räumliche Näherung bis auf einen bestimmten Wert von r eine ausreichende Bedingung für den asymmetrischen Verlauf der Salzbildung ist.

Einen ganz anderen Gesichtspunkt, um dieses System zu betrachten, bietet der Hinweis, dass der Übergang der Molekel aus der Lösung in ein Krystallgitter eine typische, topochemische Reaktion darstellt, sodass daran zu denken war, dass vielleicht der asymmetrische Verlauf dieser Reaktion an ganz bestimmte topochemische Bedingungen geknüpft ist, die an dem Reaktionsort der krystallbildenden Reaktion zu erwarten sind. Anhaltspunkte für die Berechtigung dieser Anschauungsweise kann man aus verschiedenen Beobachtungen entnehmen. *R. Willstätter*¹⁾ untersuchte die Reaktion von racemischen Alkaloiden mit der Wollfaser, die als optisch aktiv gelten muss. Das Alkaloid geht aber hierbei racemisch an die Faser. Racemische Farbstoffe gehen gleichfalls nach den Untersuchungen von *R. Kuhn*²⁾ nicht asymmetrisch auf die Faser. In beiden Fällen dürfte die Annäherung der reagierenden Komponenten den zum Eintritt einer Reaktion erforderlichen Abstand r erreicht haben, ohne dass aber die Bindung des racemischen Stoffes asymmetrisch erfolgt wäre, was dafür spricht, dass die topochemischen Bedingungen, die hier bei der Reaktion an der Wollfaser vollständig andere sind als an der Krystall-Grenzfläche, von ausschlaggebender Bedeutung für den Verlauf der Reaktion sind.

Um weitere Erfahrungen beizubringen, gingen wir an die Untersuchung der Adsorption von diastereomeren Salzen. In unseren ersten Versuchen wurde d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin aus alkoholischer Lösung an Tierkohle adsorbiert. Die Aufarbeitung des adsorbierten, wie die des nicht adsorbierten Salzes ergab stets ein inaktives Zimtsäuredibromid. Wir waren am Abschluss dieser Versuche, als eine Veröffentlichung von *Fischgold*³⁾ und *Ammon* über

¹⁾ B. 37, 3758 (1904).

²⁾ A. 464, 91 (1928). Dort auch die Besprechung der abweichenden Angaben früherer Autoren.

³⁾ Bioch. Z. 234, 39 (1931).

asymmetrische Adsorption erschien, in der die Autoren berichteten, dass es gelingt, an Tierkohle d,l-mandelsaures l-Chinin asymmetrisch zu adsorbieren. Der Überschuss des stärker adsorbierten Salzes ist allerdings sehr gering, da die aus dem nicht adsorbierten mandelsauren Chinin isolierte Mandelsäure z. B.

$$[\alpha]_D = (100 \times + 0,17) : (2 \times 8,1) = + 1,05^\circ$$

zeigte. Wir konnten bei der Wiederholung der Versuche von *Fischgold* und *Ammon* das Ergebnis bestätigen und aus dem nicht adsorbierten mandelsauren Chinin eine Mandelsäure von $[\alpha]_D = + 0,5^\circ$ gewinnen, und es gelang uns auch, aus dem adsorbierten mandelsauren Chinin eine Mandelsäure von $[\alpha]_D = - 0,58^\circ$ zu isolieren. Eine Prüfung mit Uranyl nitrat ergab jedesmal eine Steigerung der Drehwerte. Nicht in allen Versuchen erhielten wir eine asymmetrische Adsorption.

Wir gingen dann dazu über, als Adsorptionsmittel anstatt der amphoter adsorbierenden Tierkohle polar adsorbierende Stoffe zu benutzen und erzielten damit eine Verstärkung des asymmetrischen Charakters der Adsorption. In der Annahme, dass es hierbei nicht gleichgültig ist, ob die Adsorption an dem l-Chinin oder der d,l-Mandelsäure angreift, wählten wir negative, d. h. basische Farbstoffe bevorzugt adsorbierende Adsorptionsmittel. Je einen charakteristischen Versuch mit diesen Adsorptionsmitteln in seinem Ergebnis zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

	Mandelsäure	
	von dem Adsorbens $[\alpha]_D$	aus der Lösung $[\alpha]_D$
Kaolin	- 8°	+ 3,6°
Aluminiumoxyd . .	+ 2,6°	- 1,8°
Tonsil	+ 3,5°	- 1,0°

Auffallend ist hierbei, dass an den verschiedenen Adsorptionsmitteln nicht übereinstimmend das schwerer lösliche l-Mandelsäure-l-Chinin adsorbiert wird. Bei allen Versuchen mit Tonsil und Aluminiumoxyd wurde gefunden, dass das leichter lösliche d-Mandelsäure-l-Chinin an das Adsorptionsmittel geht¹⁾. Wir können dieses unerwartete Ergebnis so verstehen, dass es sich bei den gefundenen Gleichgewichten um Gleichgewichte der Adsorptionsverbindungen

Kaolin-Chinin
Tonsil-Chinin
Aluminiumoxyd-Chinin

¹⁾ Auch *Fischgold* und *Ammon* stellen fest, dass bei ihren Versuchen an Tierkohle mit verschiedenen Alkaloiden „leichter adsorbierbar“ nicht immer mit „schwerer löslich“ übereinstimmt.

mit d,l-Mandelsäure handelt, wobei die drei Adsorptionsverbindungen stereochemisch völlig verschiedenen Charakter haben. Nach diesen Resultaten mit polaren Adsorptionsmitteln glauben wir, dass die geringe asymmetrische Adsorption, die die Tierkohle zeigt, auf ihrem Gehalt an polaren Stoffen¹⁾ beruht. Für unsere Fragestellung glauben wir aus den häufigen negativen Versuchen und den geringen Ausbeuten in anderen Versuchen den Schluss ziehen zu können, dass bei der Adsorption an amphoterer Kohle die für das Auftreten von Verschiedenheiten bei der diastereomeren Salzbildung notwendigen Faktoren nicht genügend vorhanden sind, dass jedoch beim Übergang zu stark polar adsorbierenden Adsorptionsmitteln diese für den asymmetrischen Verlauf der Salzbildung wesentlichen Faktoren in das adsorbierende System eingeführt werden. Da die Adsorption in allen Fällen bevorzugt die Salzmolekel betrifft und nicht die freie Säure beziehungsweise Base, kann man schliessen, dass die den asymmetrischen Verlauf bedingende Kraft nicht eine einfache Funktion des Abstandes r von Säure und Base ist, sondern dass vielmehr von den aus polaren Verbindungen bestehenden Grenzflächen, d. h. vom Krystallgitter des Salzes selbst als auch von den polaren Adsorptionsmitteln, ordnende und richtende Kräfte ausgehen, unter deren Wirkung die topochemische Reaktion der Bildung beziehungsweise Bindung von diastereomeren Salzen asymmetrisch verläuft.

Experimenteller Teil.

A. Über die Trennung von d,l-Zimtsäuredibromid mit Hilfe von l-Strychnin.

Die benutzten d,l-Zimtsäuredibromidpräparate waren aus Zimtsäure durch Bromieren nach *Fittig* und *Binder*²⁾ hergestellt und zeigten, aus Chloroform umkrystallisiert, den Smp. 198°. l-Strychnin³⁾ lag als freie Base in grossen Krystallen vor und wurde für unsere Zwecke durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak in eine pulvrige, leicht zu lösende Form gebracht. Zur Versuchsanordnung ist zu bemerken, dass die berechnete Menge Strychnin jeweils in die alkoholische Lösung des Zimtsäuredibromids eingetragen wurde. Das aus der alkoholischen Lösung im Verlauf von 24 Stunden sich abscheidende Salz wurde abgetrennt, mit 2-n. Salzsäure und Wasser in einem Scheidetrichter angeschlämmt und mit Äther das freie Zimt-

¹⁾ Bei einer gereinigten Kohle finden *Fischgold* und *Ammon* eine viel schwächere Asymmetrie in der Adsorption von d,l-mandelsaurem Chinin. Über den Gehalt von Tierkohle an Salzen und deren Wirkung siehe *O. Blüh* und *N. Stark*, „Die Adsorption“, S. 101, Vieweg 1929.

²⁾ A. 195, 140 (1879).

³⁾ Der Chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Basel, möchten wir auch an dieser Stelle danken für die liebenswürdige Überlassung von Strychnin „*Roche*“-Präparaten.

säuredibromid extrahiert. Der aus der getrockneten ätherischen Lösung beim Abdampfen verbleibende Rückstand wurde jeweils aus Chloroform umkrystallisiert und auf den Schmelzpunkt kontrolliert¹⁾. Aus der Mutterlauge wurde der Alkohol im Vakuum zum grössten Teil weggenommen und das Zimtsäuredibromid aus dem Rückstand in entsprechender Weise isoliert. Die Polarisierung²⁾ wurde wenn möglich in 10-proz. oder in 5-proz. alkoholischer Lösung ausgeführt.

I. Versuchsphase.

Versuche: Molverhältnis von Säure zu Base wie 1:1.

Nach den Angaben von *L. Meyer jun.* wurden 20 g d,l-Zimtsäuredibromid mit 22 g Strychnin in 610 cm³ absolutem Alkohol vereinigt. Die Aufarbeitung ergab aus dem abgeschiedenen Salz Zimtsäuredibromid:

1. Versuch: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times -2,0):(1 \times 10) = -20^\circ$

2. Versuch: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times -2,5):(1 \times 10) = -25^\circ$

Versuche: Molverhältnis von Säure zu Base wie 2:1.

Nach *Liebermann* wurden 20 g Zimtsäuredibromid und 11,2 g Strychnin in 320 cm³ absolutem Alkohol vereinigt. Die Aufarbeitung des abgeschiedenen Salzes ergab Zimtsäuredibromid:

1. Versuch: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times -1,8):(1 \times 10) = -18^\circ$

2. Versuch: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times -1,85):(1 \times 10) = -18,5^\circ$

3. Versuch: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times -1,4):(1 \times 5) = -28^\circ$

Zahlreiche andere Versuche, in denen die Konzentration der Lösung, der Wassergehalt des Alkohols und die Art des Ansatzens variiert wurden, ergaben stets für beide Verhältnisse von Säure zu Base Abscheidungen, überwiegend aus l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin bestehend.

II. Versuchsphase.

Die erste Phase der Versuche wurde abgeschlossen und die zweite Phase eröffnet mit einem Versuch, in dem 39 g d,l-Zimtsäuredibromid und 23 g Strychnin in der entsprechenden Menge von Alkohol vereinigt wurden. Das auffallend rasch auskrystallisierende Salz ergab ein reines Zimtsäuredibromid:

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \times +1,0):(1 \times 10) = +10^\circ$$

¹⁾ Die Aufarbeitung ergab stets vollständig strychninfreie Präparate, wie wir mit verschiedenen Kontrollen fanden.

²⁾ Für die Präzisionsmessungen hatte Herr Prof. Dr. *H. Rupe* uns die liebenswürdige Erlaubnis gegeben, den Polarisationsapparat der Anstalt für organische Chemie zu benutzen. Herrn Prof. Dr. *Rupe* und Fräulein Dr. *M. Schärer*, die uns bei der Ausführung der Polarisierungen behilflich war, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Das Salz, dem wir nach den theoretischen Ausführungen die Impfwirkung zuschreiben, war bei der Aufarbeitung aus den Mutterlaugen der vorangehenden Versuchen entstanden. Durch langsame mehrwöchige Krystallisation von 15 g Salz aus 400 cm³ Alkohol hatte sich ein Salz abgeschieden mit einem Zimtsäuredibromid:

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \times +2,0):(1 \times 4) = + 50,0^\circ$$

Versuche: Molverhältnis von Säure zu Base 2:1.

20 g Zimtsäuredibromid mit 12 g Strychnin in 300 cm³ Alkohol vereinigt, ergaben ein Salz mit einem Zimtsäuredibromid:

$$1. \text{ Versuch: } [\alpha]_D^{20} = (100 \times +1,13):(1 \times 10) = + 11,3^\circ;$$

10 g Zimtsäuredibromid und 6 g Strychnin in 250 cm³ Alkohol gaben ein Salz mit einem Zimtsäuredibromid:

$$2. \text{ Versuch } [\alpha]_D^{20} = (100 \times +2,37):(1 \times 10) = + 23,7^\circ$$

Weitere Versuche mit anderen Konzentrationen, anderem Wassergehalt des Alkohols, in anderen Räumen des Laboratoriums, ergaben stets die Abscheidung eines Salzes, das nunmehr überwiegend d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin enthielt.

Versuche: Molverhältnis von Säure zu Base 1:1.

Aus 10 g d,l-Zimtsäuredibromid und 11 g l-Strychnin, in 300 cm³ absolutem Alkohol vereinigt, wurde ein Salz erhalten mit einem Zimtsäuredibromid:

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \times +3):(1 \times 10) = + 30^\circ$$

Auch dieser Ansatz gab nunmehr in weiteren Versuchen stets eine überwiegend d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin enthaltende Abscheidung.

Versuche bei höheren Temperaturen.

Eine Lösung von 10 g d,l-Zimtsäuredibromid und 5,6 g l-Strychnin in 150 cm³ Alkohol wurde geteilt: 75 cm³ wurden in einem offenen Kolben wie bisher der Krystallisation überlassen, während die anderen 75 cm³ in einem dickwandigen Glasrohr eingeschmolzen, über eine halbe Stunde in einem Bombenrohrföfen mit Wasserfüllung auf eine Temperatur von ca. 70° erwärmt wurden. Beim langsamen Erkalten im Ofen wurden Krystalle abgeschieden. Die Aufarbeitung dieser Abscheidung und der Krystalle aus dem Parallelversuch im offenen Kolben ergaben reine Präparate von Zimtsäuredibromid:

$$\text{aus dem offenen Kolben: } [\alpha]_D^{20} = (100 \times +2,2):(1 \times 19) = +11,6^\circ$$

$$\text{aus dem geschlossenen Rohr: } [\alpha]_D^{20} = (100 \times -3,7):(1 \times 15) = -24,6^\circ$$

Wiederholung des Versuches mit 300 cm³ einer alkoholischen Lösung von 20 g Zimtsäuredibromid und 11 g Strychnin; davon

200 cm³ Lösung in einem ausgeflamnten, verschlossenen Kolben in einem Autoklaven auf 80° erwärmt, 100 cm³ als Kontrollversuch offen. Die Aufarbeitung ergab reine Präparate von Zimtsäuredibromid:

Aus dem Autoklaven: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times -0,96):(1 \times 5) = -19,2^\circ$

Aus dem offenen Kolben: $[\alpha]_D^{20} = (100 \times +0,72):(1 \times 11) = +6,5^\circ$

Versuche in offenen Gefässen bei verschiedenen Temperaturen.

Um festzustellen, bis zu welchen Temperaturen man heruntergehen kann, um die l-Zimtsäuredibromid-l-Strychninabscheidung in eine d-Zimtsäuredibromid-l-Strychninabscheidung zu verwandeln, wurden Versuche in grossen Reagensgläsern (16 cm Länge, 4 cm Durchmesser), die durch eine Umwicklung elektrisch geheizt werden konnten, vorgenommen. Die Temperatur einer Lösung im Inneren der Gläser blieb auf $\pm 2^\circ$ konstant, was uns für die ersten orientierenden Versuche genügte. Von einer Lösung von 40 g d,l-Zimtsäuredibromid und 22 g Strychnin in 680 cm³ Alkohol, wurden je 100 cm³ in 6 solche Reagensgläser mit den Temperaturen 0°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70° verteilt. Die Gläser waren mit Gummistopfen verschlossen, die mit Thermometern versehen waren. Die Versuchstemperaturen wurden während der ganzen Versuchsdauer aufrecht erhalten. Die Temperatur der Lösung vor dem Einfüllen in die vorgeheizten Gläser war 39°. Die Versuche ergaben reine Präparate von Zimtsäuredibromid (Tab. 2):

Tabelle 2.

	I	II	III	IV	V	VI
Temp.	0	30°	40°	50°	60°	70°
α_D^{20}	+1,74°	+1,04°	-1,05°	-0,92°	-0,95°	-
c	10	10	10	5	5	-
$[\alpha]_D^{20}$	+17,4°	+10,4°	-10,5°	-18,4°	-19°	-

In Versuch VI war eine Zersetzung durch die lange Erwärmung auf 70° eingetreten. Das Ergebnis zeigt, dass die Umwandlungstemperatur zwischen 30° und 40° Celsius liegt.

Um festzustellen, ob sich die Umwandlung stetig oder unstetig vollzieht, wurden weitere Versuche in einem gut isolierten Thermostaten von 30 cm × 40 cm × 60 cm Wasserinhalt ausgeführt, dessen elektrische Heizung durch einen einstellbaren Vertex-Tempe-

raturregler¹⁾ automatisch kontrolliert wurde. Die Temperatur konnte auf $\pm 0,1^{\circ}$ C konstant eingestellt werden. Der für die Herstellung der Lösung benutzte Alkohol wurde jeweils vorher auf die beabsichtigte Versuchstemperatur gebracht, die Lösung bei dieser Temperatur filtriert und bei dieser Temperatur der Krystallisation im geschlossenen Thermostaten überlassen. Die Krystallisation setzt zumeist nach 1—2 Stunden ein und war nach ca. 12 Stunden beendet. Die Ergebnisse der Versuche sind in Figur 1 graphisch festgehalten und seien hier in Form einer Tabelle (Tab. 3) wiedergegeben:

Tabelle 3.

Temp.	α_D^{20}	c	$[\alpha]_D^{20}$
2:1			
33,8 ^o	-0,7 ^o	8,0	-17,5 ^o
32,0 ^o	-6,8 ^o	9,77	-7,0 ^o
31,5 ^o	+0,05 ^o	9,0	+1,10 ^o
31,1 ^o	+0,09 ^o	7,13	+1,3 ^o
29,0 ^o	+0,63 ^o	10	+6,3 ^o
26,2 ^o	+0,94 ^o	10	+9,4 ^o
25,4 ^o	+1,83 ^o	10	+18,3 ^o
1:1			
32,0 ^o	-0,73 ^o	7,44	-10,0 ^o
27,5 ^o	+0,21 ^o	8,0	+5,2 ^o
26,5 ^o	+0,82 ^o	6,5	+12,5 ^o
23,4 ^o	+0,56 ^o	3,68	+30 ^o

Die Umwandlung vollzieht sich demnach stetig, die Umwandlungstemperatur liegt bei 31,5^o C.

Impfversuche bei 31,5^o 2).

Zu Lösungen von 5 g d,l-Zimtsäuredibromid und 2,8 g l-Strychnin in 75 cm³ Alkohol, bei 31,5^o angesetzt, wurden gegeben: Versuch 1, einige Krystalle eines d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnins (Zimtsäuredibromid $[a]_D = +62^{\circ}$); Versuch 2, einige Krystalle eines l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnins (Zimtsäuredibromid $[\alpha]_D = -59^{\circ}$). Die Krystallisationen gingen von den Impfstellen aus, die Aufarbeitung ergab Zimtsäuredibromid:

$$\text{Versuch 1 } [\alpha]_D^{20} = (100 \times +0,3):(1 \times 10) = +3^{\circ}$$

$$\text{Versuch 2 } [\alpha]_D^{20} = (100 \times 0,0):(1 \times 10) = \pm 0^{\circ}$$

¹⁾ Geliefert von *Herm. Juchheim*, Ilmenau i. Thür.

²⁾ Durch Impfen kann nach *Liebermann* die Abscheidung von d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin oder l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin erzwungen werden, B. 26, 249, 829 (1893).

Die Darstellung von höher drehenden Präparaten von Zimtsäuredibromid.

d-Zimtsäuredibromid wurde mit Hilfe von l-Strychnin nach den Angaben von *Liebermann* gewonnen. Die Material und Zeit raubende Arbeit ergab ein Präparat:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times +3,1) : (0,5 \times 10) = +62^{\circ}$$

l-Zimtsäuredibromid wurde nach *R. Hirsch* mit Hilfe von Cinchonidin dargestellt. Es resultierte ein Präparat von:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times -2,75) : (0,5 \times 10) = -59,8^{\circ}$$

Leitfähigkeitsmessungen an gesättigten Lösungen.

1,5 g der erhaltenen Präparate von d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin und l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin wurden mit je 30 cm³ absolutem Alkohol mehrere Tage geschüttelt. Die Leitfähigkeiten der vom Bodenkörper abfiltrierten Lösungen wurden in der *Kohlrausch*'schen Anordnung gemessen, nach der Messung die Lösung erneut mit dem Bodenkörper versetzt und geschüttelt, bis die Messungen konstante Werte ergaben:

Kapazität des Gefäßes mit 0,01-n. KCl bestimmt, ergab:

$$C_{19^{\circ}} = 242,5 \times 0,001251 = 0,30337$$

Die gesättigte Lösung von d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin ergab konstante Werte bei

$$R_{19^{\circ}} = 3789 \pm 5 \Omega$$

daraus

$$K_{\text{dS 1B}} = (0,30337:3789) = 0,80 \times 10^{-4}$$

Die gesättigte Lösung von l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin ergab konstante Werte bei

$$R_{19^{\circ}} = 4448 \pm 7 \Omega$$

daraus

$$K_{\text{lS 1B}} = (0,30337:4448) = 0,68 \times 10^{-4}$$

Demnach gilt für die Leitfähigkeit:

d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin > l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin

und entsprechend für die Löslichkeit:

d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin > l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin.

Titration der gesättigten Lösungen.

Die Titration liess sich mit 0,1-n. Bariumhydroxydlösung und Phenolphthalein als Indikator ausführen, in ähnlicher Weise, wie sie von *Bergman* bei anderen diastereomeren Salzen benutzt worden ist.

Vorversuche: C₂₁H₂₂N₂O₂, C₉H₈Br₂O₂ mit 0,1-n. Ba(OH)₂.

0,6822 g Subst. verbr.: 10,70 cm³; Ber. 10,62 cm³

0,6323 g Subst. verbr.: 9,97 cm³; Ber. 9,85 cm³

Titration der gesättigten Lösung des d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin.

10 cm³ verbr. 6,63 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂-Lösung
 20 cm³ verbr. 13,09 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂-Lösung

daraus:

100 cm³ gesättigte Lösung enthalten 4,23 g Salz.

Titration der gesättigten Lösung des l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin:

10 cm³ verbr. 3,46 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂-Lösung
 20 cm³ verbr. 6,98 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂-Lösung

daraus:

100 cm³ enthalten 2,22 g Salz.

Das Ergebnis zeigt: Löslichkeit von d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin > l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin.

Löslichkeitsbestimmungen von d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin bei verschiedenen Temperaturen.

1. Versuch: 3,5 g eines Salzes

$$(\alpha)_D^{20} = (100 \times +0,07) : (1 \times 7,82) = +1,79^{\circ}$$

wurden bei der Umwandlungstemperatur von 31,5° mit 100 cm³ Alkohol im Thermostaten gerührt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde das ungelöst Gebliebene abfiltriert und auf Zimtsäuredibromid verarbeitet. Das reine, isolierte Zimtsäuredibromid zeigte

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \times +0,03) : (0,5 \times 6,54) = +0,91^{\circ}$$

Demnach ist praktisch gleichviel d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin wie l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin in Lösung gegangen, d. h. bei 31,5° gilt:

Löslichkeit von d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin = l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin.

2. Versuch: Zur Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen durch Titration mit 0,05-n. Ba(OH)₂-Lösung wurden durch Rühren im Thermostaten bei den Temperaturen von 25,8°, 31,6° und 36,3° gesättigte Lösungen hergestellt. Die Titrations ergaben für

25,8° 20 cm³ verbr. 13,28 cm³ 0,05-n. Ba(OH)₂-Lösung
 31,6° 10 cm³ verbr. 7,42 cm³ 0,05-n. Ba(OH)₂-Lösung
 36,3° 10 cm³ verbr. 10,49 cm³ 0,05-n. Ba(OH)₂-Lösung

Daraus errechnet sich für 100 cm³ gesättigte Lösung (Tab. 4)

Tabelle 4.

Temp.	g Zimtsäuredibromid	g Zimtsäuredibromid-Strychnin
25,8°	1,02	2,13
31,6°	1,14	2,38
36,3°	1,61	3,37

3. Versuch. Von den Versuchen bei 25,8° und 36,3° wurde das gelöste Gemisch der Diastereomeren auf Zimtsäuredibromid verarbeitet. Es wurde erhalten: Zimtsäuredibromid.

$$\text{Versuch } 25,8^\circ: [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times +0,58):(0,5 \times 10) = +11,6^\circ$$

$$\text{Versuch } 36,3^\circ: [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times +0,39):(0,5 \times 7,56) = +10,3^\circ$$

Demnach lösen sich bei

25,8° in 100 cm³ 1,25 g d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin

0,88 g l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin

36,3° in 100 cm³ 1,94 g d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin

1,43 g l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 2 dargestellt.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes der diastereomeren Salze.

Mit Hilfe der Schwebemethode und der *Mohr'schen* Waage, wobei Mischungen von Äthylenbromid und Xylol als Schwebeflüssigkeit dienten, ergab sich für

$$\text{d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin bei } 19,5^\circ = 1,536 \pm 0,01$$

$$\text{l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin bei } 19,5^\circ = 1,589 \pm 0,01$$

Es gilt also für das spezifische Gewicht:

l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin schwerer als d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin

B. Adsorptionsversuche mit diastereomeren Salzen.

1. Versuche mit d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin.

10 g d,l-Zimtsäuredibromid mit 11,2 g Strychnin wurden in 300 cm³ Alkohol vereinigt. Von dieser Lösung verblieben 100 cm³ als Kontrollversuch in einem Kolben, während 200 cm³ mit 15 g Tierkohle (*Merck*) 2½ Stunden geschüttelt wurden. Die Tierkohle wurde abfiltriert und mit Salzsäure und Äther behandelt. Die trockene ätherische Lösung ergab 1 g Zimtsäuredibromid, das umkrystallisiert und zur Polarisation gebracht, sich als optisch inaktiv erwies.

Auch eine Lösung, die auf 7,5 g Zimtsäuredibromid 4,2 g Strychnin (2:1) in 250 cm³ enthielt, gab an 15 g Tierkohle nur ein d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychninsalz ab.

2. Versuche mit d,l-Mandelsäure-Chinin.

Nach den Angaben von *Fischgold* und *Ammon* wurden 5 g d,l-Mandelsäure und 10 g Chininhydrochlorid in 500 cm³ Wasser mit 10 g präparierter Tierkohle (*Merck*) geschüttelt und filtriert. Die Aufarbeitung ergab 1,5 g Mandelsäure

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times +0,04):(1 \times 3) = +0,13^\circ$$

Um festzustellen, dass die geringe Drehung von aktiver Mandelsäure herrührt, wurde nach den Angaben von *Walden*¹⁾ die alkalische Lösung mit Uranyl nitrat versetzt.

5 cm³ Lösung mit 0,15 g Mandelsäure + 2 cm³ Kalilauge (10,8 g in 100 H₂O) + 5 cm³

$$\text{Uranyl nitrat (40 g in 100 H}_2\text{O)} \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times +0,03):(1 \times 0,75) = +0,4^\circ$$

¹⁾ B. 30, 2892 (1897).

Neben ähnlichen Resultaten gaben mehrere Wiederholungen des Versuches jedoch nur inaktive Mandelsäure. Auch in einem Versuch, wo die isolierte Mandelsäure erneut in Form des Chininsalzes zur Adsorption gebracht wurde, konnte nur inaktive Mandelsäure erhalten werden. Versuche mit d,l-Mandelsäure und der freien Chininbase in mit Alkohol versetzten Lösungen ergaben folgende Resultate (Tab. 5):

Tabelle 5.

Mandel- säure g	Chinin g	Lösungsmittel		Tierkohle g	Mandelsäure aus der Lösung		
		Wasser cm ³	Alkohol cm ³		α_D	c	$[\alpha]_D$
5	10	400	100	10	+0,09	7,99	+1,2°
5	10	400	100	10	+0,10	9,2	+1,14°
5	10	400	100	10	±0,0	10	±0,0°
5	10	400	100	10	+0,05	10	+0,5°
4	7,1	300	100	4	±0,0	10	±0,0°
2	3,6	150	50	3,6	±0,0	10	±0,0°

Versuche mit polaren Adsorptionsmitteln.

2,5 g d,l-Mandelsäure mit 6,0 g Chininhydrochlorid in 200 cm³ Wasser gelöst, wurden mit 5 g Aluminiumoxyd geschüttelt. Aus dem an Aluminiumoxyd adsorbierten Salz wurden 0,5 g Mandelsäure erhalten, die aus Wasser umkrystallisiert, zur Polarisierung kamen.

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \times +0,117):(0,5 \times 9) = +2,6°$$

Aus der vom Aluminiumoxyd abfiltrierten Lösung wurden 1,3 g Mandelsäure isoliert, die umkrystallisiert ergaben:

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \times -0,18):(1 \times 10) = -1,8°$$

Die Resultate anderer Versuche ergeben sich aus folgender Tabelle (Tab. 6):

Tabelle 6.

Nr.	Mandel- säure g	Chinin- hydro- chlorid g	Lösungs- mittel H ₂ O cm ³	Adsorbens	Mandelsäure aus der Lösung		
					α_D	c	$[\alpha]_D^{20}$
1	2,5	6	200	5 g Kaolin	+0,41	10	+4,1°
2	2,5	6	200	5 g Kaolin	+0,36	10	+3,6°
3	2,5	6	200	5 g Kaolin	+0,10	10	+1,0°
4	2,5	6	200	5 g Al ₂ O ₃	-0,1	10	-1,0°
5	2,5	6	200	5 g Al ₂ O ₃	-0,07	10	-0,7°
6	2,5	6	200	5 g Tonsil	-0,10	10	-1,0°
7	2,5	6	200	5 g Tonsil	-0,16	10	-1,6°

Mandelsäure aus dem adsorbierten Salz:

$$\text{Versuch Nr. 2: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times -0,08) : (0,2 \times 5) = -8,0^{\circ}$$

$$\text{Versuch Nr. 4: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times +0,12) : (0,5 \times 9) = +2,62^{\circ}$$

$$\text{Versuch Nr. 6: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = (100 \times +0,05) : (0,5 \times 2,8) = +3,5^{\circ}$$

Zusammenfassung.

1. Zwischen asymmetrischen Säuren und Basen bestehen in Lösungen keine, die Affinität asymmetrisch beeinflussende Kräfte. Nach *St. Bergman* müssen bei diastereomeren Salzpaaren Verschiedenheiten in der Löslichkeit Verschiedenheiten in der Krystallgitterenergie entsprechen. Dieser Auffassung widersprechen Angaben von *Liebermann*, wonach je nach der Zusammensetzung der Lösung sowohl das eine, als auch das andere Salz als „schwerer löslich“ auftreten kann.

2. Das *Liebermann*'sche Beispiel, die Spaltung von d,l-Zimtsäuredibromid mit Hilfe von Strychnin wurde von uns eingehend untersucht und gezeigt, dass normalerweise in allen Fällen das l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin als schwerer löslich zu gelten hat, dass jedoch eine Krystallkeiminfektion von d-Zimtsäuredibromid-l-strychnin das System so verändern kann, dass, wenn die Gleichgewichte von übersättigten Lösungen ausgehend angestrebt werden, unterhalb einer Umwandlungstemperatur von $31,5^{\circ}$ sich d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin vorwiegend abscheidet, oberhalb dieser Temperatur l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin. Wird das Gleichgewicht durch Auflösen von Zimtsäuredibromid-Strychnin erreicht, so ist stets l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin schwerer löslich. Die hierbei gefundenen Verhältnisse mit einem Temperaturpunkt von $31,5^{\circ}$, wo die Löslichkeit von d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin gleich der Löslichkeit von l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin ist, entsprechen ganz den bekannten Gleichgewichten von diastereomeren Salzen. Abscheidungen von d-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin im Überschuss entsprechen demnach labilen Gleichgewichten. Auf diese Weise lassen sich die merkwürdigen Befunde von *Liebermann* zwanglos erklären.

3. Die Adsorption von d,l-Zimtsäuredibromid-l-Strychnin an Tierkohle verläuft symmetrisch. Die Adsorption von d,l-Mandelsäure-Chinin verläuft, wie *Fischgold* und *Ammon* fanden, asymmetrisch. Die Isolierung einer aktiven Mandelsäure von der Kohle bestätigt den Befund. Der asymmetrische Charakter der Adsorption ist stärker bei Verwendung polarer Adsorptionsmittel. Eine Besonderheit tritt dabei in Erscheinung, indem Kaolin l-Mandelsäure-Chinin bevorzugt adsorbiert, während Aluminiumoxyd und Tonsil d-Mandelsäure-Chinin bevorzugt adsorbieren.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

Pflanzenfarbstoffe XLII¹⁾.

Zur Kenntnis der isomeren Carotine und ihre Beziehungen zum Wachstumsvitamin A

von P. Karrer, K. Schöpp und R. Morf.

(18. VIII. 32.)

α -Carotin, welches neben der quantitativ überwiegenden β -Form in Mohrrüben vorkommt, zeichnet sich durch etwas grössere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln vor β -Carotin aus²⁾. Demnach muss es sich bei der Gewinnung des Carotins in den letzten Mutterlaugen anreichern. Wir haben daher grössere Mengen solcher Restlaugen (aus 1000 kg Rüben), aus denen die Hauptmenge des Farbstoffes während wochenlangem Stehen im Eisschrank auskristallisiert war, auf α -Carotin verarbeitet. Dabei bedienten wir uns der chromatographischen Analyse und verwendeten als Adsorbens Fasertonerde.

Im obersten Teil des Chromatogramms bildete sich eine braun-gelbe, breite Zone, die an der Tonerde sehr fest haftete und auch bei andauerndem Auswaschen mit Leichtpetroläther nicht weiter wanderte. Das adsorbierte Carotin, welches anfänglich im unteren Teil des Chromatogramms festgehalten wurde, liess sich dagegen durch anhaltendes Waschen mit Petroläther in das Filtrat überführen. Das Nachwaschen wurde so lange fortgesetzt, bis die Waschflüssigkeit farblos abliief.

Die an der Fasertonerde adsorbierte Substanz konnte durch Behandeln mit 90-proz. Methanol abgelöst werden; wir führten sie dann in Petroläther über und erhielten so ein gelb gefärbtes Öl, welches, nach der Farbe zu schliessen, verhältnismässig wenig Pigment enthält; seine Farbstärke war ungefähr $\frac{1}{20}$ derjenigen des Carotins. Es ist uns bisher nicht gelungen, den Farbstoff daraus zu isolieren; sein Absorptionsspektrum ist von demjenigen des β - und des α -Carotins verschieden. Im sichtbaren Teil des Spektrums treten zwei Absorptionsmaxima auf, die weiter nach dem kurzwelligeren Teil liegen als diejenigen des α - und des β -Carotins:

Absorption in CS_2 482 453 $m\mu$

Die hier beobachteten Absorptionsbanden können aber für den neuen Stoff nicht als charakteristisch angesehen werden; durch die

¹⁾ XLI. Mitteilung: *Helv.* **15**, 863 (1932).

²⁾ P. Karrer, Helfenstein, Wehrli, Pieper und Morf, *Helv.* **14**, 614 (1931); R. Kuhn und E. Lederer, *B.* **64**, 1349 (1931); O. Rosenheim und Starling, *Chem. and Ind.* **50**, 443 (1931).

dem Pigment beigemenkten Begleitstoffe, von denen es sich bisher nicht trennen liess, werden die Absorptionsbanden zweifellos verschoben. Aus unseren Beobachtungen lässt sich daher lediglich die Schlussfolgerung ableiten, dass in der Rübe neben α - und β -Carotin noch ein weiteres Carotinoid vorkommt. Nach Versuchen *H. v. Euler's* besitzt dasselbe geringe oder keine Wirksamkeit als Zuwachsfaktor.

Kürzlich haben *Mlle Van Stolk, J. Guilbert* und *H. Péneau*¹⁾ anlässlich einer Arbeit über die Trennung der Rübencarotine (α - und β -) ebenfalls das Vorhandensein eines dritten Carotinoidpigmentes in den Mutterlaugen der Carotindarstellung durch spektroskopische Messungen wahrscheinlich gemacht; sie beobachteten in Toluol zwei Absorptionsbanden, deren Maxima bei 4284 und 4046 Å lagen. Ob dieses Pigment mit dem von uns nachgewiesenen identisch ist, lässt sich vorläufig nicht erkennen, erscheint immerhin möglich. *H. v. Euler* bestimmte für unser Präparat in Chloroform zwei Absorptionsmaxima 436 und 410 m μ , die nicht sehr weit von den von *Péneau* und Mitarbeitern in Toluol beobachteten liegen.

Über die chemische Natur dieses Pigmentes lässt sich noch nichts Näheres sagen; bei der Verteilungsprobe zwischen Methanol-Petroläther verhält es sich wie die Carotinoidkohlenwasserstoffe, d. h. es tritt in die Petrolätherphase.

Das bei der Herstellung des Chromatogramms in die Waschflüssigkeit gespülte Carotin ist ein Gemenge von wenig β - und viel α -Form. Die beiden Isomeren wurden durch eine erneute Adsorptionsanalyse getrennt, wobei die oberen Schichten des Adsorptionsmittels ein Gemisch von α - und β -Carotin enthielten, die unteren reine α -Form. Die Beurteilung des Reinheitsgrades geschah durch die Absorptionsspektra.

Das aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol umkrystallisierte α -Carotin schmolz bei 172° und besass in Schwefelkohlenstofflösung folgende Absorptionsmaxima:

$$510 \text{ m}\mu \quad 476 \text{ m}\mu^2)$$

Nach *R. Kuhn* und *E. Lederer*³⁾ liegen die Schwerpunkte der Absorptionsbanden des α -Carotins in Schwefelkohlenstoff bei 511 und 477 m μ . Wir finden sie an unserem Präparat noch um eine Einheit kurzweiliger; dieses war daher frei von der isomeren β -Form. Während aber α -Carotinpräparate mit spezifischen Drehungen von über 300° (Benzol) isoliert worden sind, betrug $[\alpha]_{644}^{24}$ unseres Präparates nur +130°. Es ist daher kaum eine andere Erklärung möglich als die, dass in den Rüben neben dem optisch aktiven

¹⁾ *Chimie et Industrie* 27, Nr. 3, 550 (1932).

²⁾ Für die Kontrolle der spektroskopischen und polarimetrischen Messungen sind wir Hrn. Prof. *H. v. Euler* zu Dank verbunden.

³⁾ *B.* 64, 1349 (1931); *Z. physiol. Ch.* 200, 246 (1931).

α -Carotin auch dessen Racemform vorkommt, eine Erscheinung, die bei Terpenen nicht selten beobachtet wird.

Die Bestimmung der optischen Aktivität eines Carotinpräparates ist daher allein kein zuverlässiges Mass für dessen α -Carotingehalt.

Im Verlauf der Arbeiten, welche das Ziel verfolgten, möglichst reine Carotinpräparate zwecks Verwendung im Tierversuch herzustellen, haben *v. Euler*, *Karrer* und Mitarbeiter dieses Pigment u. a. auch aus dem „Trijodid“ regeneriert¹⁾, indem sie letzteres mit wässriger oder acetonisch-wässriger Thiosulfatlösung behandelten. Dabei gewinnt man β -Carotin unverändert zurück, und solche Präparate zeigen nach *H. v. Euler* die nämliche Zuwachswirkung wie natives Rüben-carotin¹⁾.

Lässt man „Carotin-trijodid“ oder „Carotin-tetrajodid“ zunächst in Acetonlösung stehen und zersetzt erst nach 10—15 Minuten mit Thiosulfatlösung, so bildet sich, wie *R. Kuhn* und *E. Lederer*²⁾ fanden, ein Isomeres, das die Bezeichnung Isocarotin erhalten hat³⁾. Dieses vermag im Gegensatz zu β - und α -Carotin Vitamin-A im Tierversuch nicht zu ersetzen, übt also keine Zuwachswirkung aus.

Alle bisher bekannt gewordenen Verbindungen, denen Vitamin-A-Wirkung zukommt, enthalten das Jononkohlenstoffringsystem: im Vitamin-A des Lebertrans, im β -Carotin, im Dihydro- β -carotin und im Carotindijodid, die durch die Untersuchungen *H. v. Euler*'s physiologisch aktiv befunden wurden, konnten wir das Kohlenstoffgerüst des β -Jonons nachweisen, und im α -Carotin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit eine ähnliche Atomgruppierung mit veränderter Lage der Doppelbindungen vorhanden. In den als A-Faktor unwirksamen übrigen Carotinoiden kommt dagegen das genannte Ringsystem in unsubstituiertem Zustand nicht vor. Aus dem bisherigen Versuchsmaterial scheint demnach hervorzugehen, dass jener Kohlenstoffring einen unentbehrlichen Bestandteil der A-Wachstumsfaktoren bildet.

Die Wirkungslosigkeit des Isocarotins machte daher einen genauen Vergleich dieser Verbindung mit α - und β -Carotin bezüglich des chemischen Baus notwendig.

R. Kuhn und *E. Lederer* schlagen für Isocarotin als wahrscheinlichste Formel $C_{40}H_{56}$ vor, ziehen daneben aber auch $C_{40}H_{54}$ in Betracht.

Wir haben das Isocarotin im wesentlichen nach *R. Kuhn* und *Lederer* gewonnen, aber in anderer Weise gereinigt (vgl. experimentellen Teil), da die von den genannten Autoren angegebene Reinigungsmethode nicht ausreichend ist. Die Schmelzpunkte

¹⁾ *H. v. Euler*, *P. Karrer*, *H. Hellström* und *M. Rydholm*, *Helv.* **14**, 839 (1931).

²⁾ *Naturwiss.* **19**, 306 (1931); *B.* **65**, 637 (1932).

³⁾ Auch hier bilden sich indessen stets kleine Mengen β -Carotin zurück, die sich durch chromatographische Analyse abtrennen lassen.

unserer Isocarotinpräparate liegen 11—12° höher als die in der Literatur verzeichneten. (192—193° korr. gegen 180—181° korr. nach *Kuhn* und *Lederer*.) Aus Benzin umkrystallisiertes Isocarotin bildet prächtige Blättchen oder breite Nadeln mit sehr starkem, violettblauem Metallglanz. Äusserlich sieht es dem Isobixin-methyl-ester und Methyl-bixinester ähnlich.

Die Elementaranalyse verschiedener Präparate ergab auf die Formel $C_{40}H_{56}$ stimmende Werte. Beim Abbau mit Ozon entsteht aus Isocarotin weder Geronsäure noch Isogeronsäure. Der 1,1,3-Trimethyl-cyclohexan-Ring mit gleicher Lage der Doppelbindung wie im α - oder β -Jonon kommt daher im Isocarotin nicht vor.

Bei der katalytischen Hydrierung des Pigmentes fanden *R. Kuhn* und *E. Lederer* Absorption von 13 Mol Wasserstoff. Unsere eigenen Versuche, in Eisessig ausgeführt, ergaben auf 12 Mol Wasserstoffaufnahme scharf stimmende Werte. Sie sind von β -Carotin- und Lycopinhydrierungen eingeschlossen worden, welche zu den richtigen Hydrierungszahlen (11 bzw. 13 \bar{r}) geführt hatten. Das hydrierte Isocarotin ergab bei der Analyse 85,41% C und 14,07% H; für $C_{40}H_{80}$ berechnen sich 85,62% C und 14,38% H.

Beim Abbau des Isocarotins mit Kaliumpermanganat in der Kälte erhielten wir 1,1-Dimethyl-glutarsäure, 1,1-Dimethyl-bernsteinsäure sowie Spuren einer höherschmelzenden Dicarbonsäure, wahrscheinlich Bernsteinsäure. Durch Oxydation des Pigments mit Kaliumpermanganat in der Hitze entstanden fast 4 Mol Essigsäure, bei Verwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel 6 Mol Essigsäure. Diese Ergebnisse, mit Ausnahme des Auftretens der Bernsteinsäure, stimmen mit den unter analogen Bedingungen am Carotin gefundenen Resultaten überein. Auch darin besteht Übereinstimmung, dass der Ozonabbau beider Farbstoffe etwas 1,1-Dimethyl-glutarsäure ergibt.

Leider ist es noch nicht möglich, aus diesen Versuchsergebnissen ein Strukturbild für Isocarotin abzuleiten. Immerhin lassen sich verschiedene Formulierungen ausschliessen.

Die Hydrierungszahl des Isocarotins im Verein mit dessen empirischer Formel $C_{40}H_{56}$ ist mit einer rein aliphatischen Struktur des Farbstoffs nicht vereinbar.

Es muss im Isocarotin mindestens noch ein Kohlenstoffring enthalten sein. Ob beim Übergang des Carotins in Isocarotin der zweite Kohlenstoffring aufgespalten wurde, hängt, wie schon *Kuhn* andeutete, von der Frage ab, ob die Hydrierungszahl des Isocarotins die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen richtig wiedergibt oder ob die Reduktion unter Ringsprengung verläuft. Letzteres erscheint nach den bisherigen Erfahrungen an Carotinoiden nicht sehr wahrscheinlich; auch die starke Verschiebung der Absorptionsbanden nach dem langwelligen Bereich des Spektrums,

die sich beim Übergang des Carotins in Isocarotin vollzieht, legt die Annahme nahe, dass letzteres eine Doppelbindung mehr als Carotin enthält.

Vermutlich ist der eine C-Ring des β -Carotins im Isocarotin geöffnet, während der zweite mit veränderter Lage der Doppelbindung erhalten geblieben ist.

Experimenteller Teil.

Reinigung von Isocarotin.

Zur Darstellung des rohen Isocarotins arbeiteten wir nach der Vorschrift von *R. Kuhn* und *Lederer*¹⁾. Die aus einer Mischung von Benzol und Alkohol krystallisierten Präparate, deren Schmelzpunkte gewöhnlich nicht über 180° liegen, werden zur weiteren Reinigung zuerst wiederholt mit viel Methanol ausgekocht und hierauf aus Ligroin vom Sdp. 60—70° umkrystallisiert. Es ist zweckmässig, die in der Hitze gesättigten Ligroinlösungen vor dem Abkühlen auf ungefähr die Hälfte einzuengen, weil dadurch die Ausbeute beträchtlich ansteigt. Bei langsamer Krystallisation scheidet sich Isocarotin aus Ligroin in grossen breiten Nadeln und Blättchen mit starkem stahlblauem Oberflächenglanz ab. Schmelzpunkt 188—189° (unkorr.), 192—193° (korr.)

5,207 mg Subst. gaben	17,060 mg CO ₂	und	4,825 mg H ₂ O	
4,803 mg Subst. gaben	15,725 mg CO ₂	und	4,400 mg H ₂ O	
C ₄₀ H ₅₆	Ber. C 89,48		H 10,52%	
	Gef. „ 89,36; 89,29		„ 10,37; 10,25%	
Absorptionsmaxima:	In CS ₂	542	503	472 m μ
	In CHCl ₃	518	586	455 m μ
	In Hexan	502	473	446 m μ
	In C ₂ H ₅ OH	502	473	446 m μ

Oxydation von Isocarotin mit Kaliumpermanganat.

0,50 g Isocarotin Smp. 192° (korr.) werden in 30 cm³ Benzol gelöst. Dazu gibt man in 3 Portionen im Abstand von je 2 Stunden eine Lösung von 5 g Kaliumpermanganat und 4 g Soda in 100 cm³ Wasser und schüttelt die Flüssigkeit 2 Tage auf der Maschine.

Hierauf wird mit Phosphorsäure kongosaure gemacht und durch Zusatz von 30-proz. Perhydrol der Braunstein in Lösung gebracht, wobei durch Zusatz neuer Mengen Phosphorsäure für dauernde kongosaure Reaktion gesorgt wird.

Nachdem die Flüssigkeit wasserhell geworden ist, engt man sie unter vermindertem Druck auf 10—20 cm³ ein und schüttelt sie hierauf mehrmals mit Äther (im ganzen 600 cm³) aus. Nach dem Eindunsten der Ätherlösung auf 20 cm³ wird letztere mit wenig konz. Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, welche die gebildeten

¹⁾ B. 65, 639 (1932).

Säuren aufnimmt. Nach dem Ansäuern der Bicarbonatflüssigkeit mit Phosphorsäure zieht man erneut mit viel Äther aus, trocknet den ätherischen Extrakt und verdampft ihn unter vermindertem Druck, wobei eine kleine Menge eines zähen Öles als Rückstand zurückbleibt. Diesen kochten wir zuerst zweimal mit Ligroin, hierauf mehrmals mit Benzol aus. Der grössere Teil des Öles geht dabei in Lösung. Aus den Ligroinextrakten krystallisierte beim Erkalten und längeren Stehen eine Mischung von 1,1-Dimethylglutarsäure und wenig 1,1-Dimethyl-bernsteinsäure, welche sich durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin in die beiden Bestandteile zerlegen lässt. Die Dimethyl-bernsteinsäure scheidet sich dabei als die in Ligroin schwerer lösliche Substanz zuerst aus, während die Dimethylglutarsäure nach dem Einengen der Mutterlaugen krystallisiert. Die letztere schmolz bei 81° und zeigte mit einem Präparat von 1,1-Dimethylglutarsäure denselben Mischschmelzpunkt 81°.

Aus den Benzolextrakten schied sich nach einigem Stehen eine kleine Menge einer höher schmelzenden Säure ab, die oberhalb 170° schmolz, wegen der geringen Mengen jedoch nicht weiter gereinigt werden konnte. Sie zeigt nach dem Erhitzen mit Zinkstaub die rote Fichtenspan-Reaktion und liefert beim trockenen Erhitzen keine Isobuttersäure (Abwesenheit von Dimethylmalonsäure). Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich um Bernsteinsäure handelt.

Katalytische Reduktion von Isocarotin.

Die katalytischen Reduktionen wurden in reinstem Eisessig mit abgewogenen Mengen von Platinoxid als Katalysator ausgeführt. In besonderen Versuchen vor und nach der Reduktion haben wir den vom Platinoxid absorbierten Wasserstoff bestimmt und diese Blindwerte (meist 2—2,5 cm³ H₂) bei der Ermittlung der Hydrierungszahl in Rechnung gestellt.

	Angewandte Substanz g	Absorbierter H ₂ 0°, 760 mm	Theorie für	Anzahl der gefundenen Doppelbindungen
Isocarotin .	0,117	59,0 cm ³	12 $\overline{\text{I}}$, 58,7 cm ³	12,0
	0,1176	58,6 cm ³	12 $\overline{\text{I}}$, 58,9 cm ³	11,9
	0,1639	82,0 cm ³	12 $\overline{\text{I}}$, 82,1 cm ³	12,0
Carotin . .	0,1506	69,5 cm ³	11 $\overline{\text{I}}$, 69,2 cm ³	11,0
Lycopin .	0,1297	71,3 cm ³	13 $\overline{\text{I}}$, 70,4 cm ³	13,1

Bestimmung der durch Permanganat- und Chromsäureoxydation als Essigsäure fassbaren CH₃-Gruppen.

Die Bestimmungen wurden in der im hiesigen Laboratorium üblichen Ausführungsform¹⁾ vorgenommen, wobei indessen jetzt ausschliesslich Apparaturen Verwendung fanden, deren Kühler und Destillationsaufsätze durch Glasschliff mit dem Reaktionskolben verbunden wurden. Die Blindwerte bei der Essigsäurebestimmung werden dabei vollkommen negativ.

0,0966 g Isocarotin ergaben bei der Permanganatoxydation eine Essigsäuremenge, die 6,8 cm³ 0,1-n. NaOH verbrauchte, entsprechend 10,6% CH₃ oder 3,8 CH₃-Gruppen.

Unter denselben Bedingungen wurden im Carotin ebenfalls 3,8 CH₃-Gruppen gefunden.

Chromsäureoxydation: 0,1065 g Isocarotin wurden mit einem Gemisch von 12 g Chromtrioxyd und 3 g Kaliumbichromat, 20 cm³ Phosphorsäurelösung und 30 cm³ Wasser 6 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann destillierte man das Wasser am absteigenden Kühler bis zum beginnenden Aufschäumen des Rückstandes ab und wiederholte die letztere Operation weitere 5mal, wobei jedesmal 30 cm³ Wasser zum Abdestillieren gelangten. Die vereinigten Filtrate wurden mit 0,1-n. NaOH titriert.

Verbrauch 11,2 cm³ 0,1-n. NaOH entsprechend 16,8% CH₃ oder 6,0 CH₃-Gruppen.

Ozonabbau des Isocarotins.

0,6 g Isocarotin wurden mit einer Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und etwas Eisessig 20 Stunden ozonisiert. Hierauf verdünnte man mit Wasser, verkochte eine Stunde und destillierte zwei Drittel der Flüssigkeit an der Kolonne ab. Der Rückstand diente zur Verarbeitung auf gebildete Dicarbonsäuren, das Destillat zur Prüfung auf Aceton. Zu diesem Zwecke wurde das Destillat mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, hierauf die Hälfte der Flüssigkeit in der Kolonne abdestilliert und das Destillat mit Nitrophenylhydrazin und mit Jodlösung auf Aceton geprüft. Der Nachweis fiel negativ aus.

Der vorerwähnte Destillationsrückstand, welcher die gebildeten nicht flüchtigen Säuren enthielt, wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Durch Zugabe und nachfolgendes Verdampfen von Wasser vertrieben wir die letzten Spuren der Essigsäure, nahmen hierauf den öligen Rückstand in 500 cm³ Äther auf, schüttelten die Ätherlösung mit konz. Natriumbicarbonatlösung aus und säuerten die letztere wieder an. Hierauf wurde sie erneut mit Äther extrahiert, der Ätherauszug eingedampft, das zurückgebliebene Öl in wenig Wasser aufgenommen und mit einer konz. Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Wasser versetzt. Auch nach längerem Stehen krystallisierte keine Spur Geronsäure- oder Isogeronsäure-semicarbazon aus.

¹⁾ P. Karrer, Helfenstein, Wehrli und Wettstein, Helv. 13, 1097 (1930).

Daher machten wir die Lösung durch Zugabe von Phosphorsäure wieder kongosauer, schüttelten sie zur Extraktion vorhandener Säuren mit Äther aus und verdampften den Ätherextrakt. Das zurückbleibende Öl wurde 5mal mit Ligroin (Sdp. 60—70°) ausgekocht und die Ligroinlösungen etwas eingeengt. Dabei krystallisierte nach dem Impfen mit 1,1-Dimethyl-glutarsäure eine kleine Menge dieser Substanz.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Recherches sur le cyanure de lithium

par A. Perret et R. Perrot.

(18. VIII. 32.)

Les relations existant entre la cyanamide et le cyanure de lithium que nous avons signalées récemment¹⁾, nous ont engagés à faire une étude détaillée des propriétés de ce cyanure.

Au cours des expériences décrites dans notre première communication nous n'avions jamais obtenu que des mélanges à teneurs relativement faibles en ce composé. Nous nous sommes proposés de le préparer à l'état pur pour en étudier spécialement l'évolution sous l'action de la température et avons essayé successivement différentes méthodes.

1° Action du cyanogène sur le lithium.

L'étude de cette réaction nous a conduit au mode opératoire suivant:

Une nacelle de fer contenant le lithium métallique est placée dans un tube de verre servant de chambre de réaction faisant corps avec un réservoir à cyanogène de 200 cm³ muni d'un manomètre. On chauffe le lithium en introduisant la chambre de réaction dans un four tubulaire. Le cyanogène est produit par décomposition du cyanure mercurique et n'est introduit dans l'appareil qu'après avoir éliminé complètement l'air. On suit la marche de la réaction sous l'action de l'élévation de la température par la méthode manométrique qui indique le commencement de l'absorption graduelle du gaz vers 175—180°. Les observations se sont étendues à des durées atteignant 30 heures, tandis que la température montait graduellement jusqu'à 400° C. Le cyanogène disparaît presque complètement et l'analyse des produits de réaction obtenus à différentes températures a conduit aux résultats suivants:

Jusqu'à 300° on n'obtient que du cyanure de lithium mélangé de paracyanogène avec une teneur de 21,6% LiCN. Par contre au-dessus de 300°, on obtient des quantités importantes de cyanamide. Un essai où la température de 400° a été atteinte en 6 heures présenta 20,0% LiCN pour 29,2 Li₂NCN, le reste consistant en paracyanogène. Un essai effectué à la température de 550° C. donna des résultats analogues.

¹⁾ C. r. 194, 95 (1932).

Daher machten wir die Lösung durch Zugabe von Phosphorsäure wieder kongosauer, schüttelten sie zur Extraktion vorhandener Säuren mit Äther aus und verdampften den Ätherextrakt. Das zurückbleibende Öl wurde 5mal mit Ligroin (Sdp. 60—70°) ausgekocht und die Ligroinlösungen etwas eingeengt. Dabei krystallisierte nach dem Impfen mit 1,1-Dimethyl-glutarsäure eine kleine Menge dieser Substanz.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Recherches sur le cyanure de lithium

par A. Perret et R. Perrot.

(18. VIII. 32.)

Les relations existant entre la cyanamide et le cyanure de lithium que nous avons signalées récemment¹⁾, nous ont engagés à faire une étude détaillée des propriétés de ce cyanure.

Au cours des expériences décrites dans notre première communication nous n'avons jamais obtenu que des mélanges à teneurs relativement faibles en ce composé. Nous nous sommes proposés de le préparer à l'état pur pour en étudier spécialement l'évolution sous l'action de la température et avons essayé successivement différentes méthodes.

1° Action du cyanogène sur le lithium.

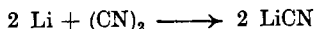
L'étude de cette réaction nous a conduit au mode opératoire suivant:

Une nacelle de fer contenant le lithium métallique est placée dans un tube de verre servant de chambre de réaction faisant corps avec un réservoir à cyanogène de 200 cm³ muni d'un manomètre. On chauffe le lithium en introduisant la chambre de réaction dans un four tubulaire. Le cyanogène est produit par décomposition du cyanure mercurique et n'est introduit dans l'appareil qu'après avoir éliminé complètement l'air. On suit la marche de la réaction sous l'action de l'élévation de la température par la méthode manométrique qui indique le commencement de l'absorption graduelle du gaz vers 175—180°. Les observations se sont étendues à des durées atteignant 30 heures, tandis que la température montait graduellement jusqu'à 400° C. Le cyanogène disparaît presque complètement et l'analyse des produits de réaction obtenus à différentes températures a conduit aux résultats suivants:

Jusqu'à 300° on n'obtient que du cyanure de lithium mélangé de paracyanogène avec une teneur de 21,6% LiCN. Par contre au-dessus de 300°, on obtient des quantités importantes de cyanamide. Un essai où la température de 400° a été atteinte en 6 heures présenta 20,0% LiCN pour 29,2 Li₂NCN, le reste consistant en paracyanogène. Un essai effectué à la température de 550° C. donna des résultats analogues.

¹⁾ C. r. 194, 95 (1932).

Si la réaction

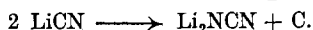


n'est pas utilisable pour parvenir au cyanure de lithium pur, son étude nous a conduit à envisager deux hypothèses pour interpréter la formation de cyanamide:

1^o Cette dernière est un produit d'action directe du cyanogène sur le métal suivant le schéma:



2^o La cyanamide provient de la décomposition spontanée du cyanure de lithium sous l'action de la température conformément à:



Nous avons en outre complété l'étude de la transformation du lithium en cyanure par celle de l'action de l'acide cyanhydrique gazeux dans le même appareil. A la température de 570° après 25 heures on parvient à un produit coloré en gris, qui après élimination de l'excès de métal présente à l'analyse une teneur de 35,8% LiCN et 43,2% Li₂NCN.

2^o Action de l'acide cyanhydrique gazeux sur la lithine.

La lithine est étendue dans un tube de verre placé dans un four tubulaire. La formation d'eau accompagnant la réaction provoque une forte polymérisation de l'acide cyanhydrique et ne permet que l'obtention de mélanges colorés en noir foncé. La durée de réaction a été de deux heures. La transformation en cyanure se fait déjà à basse température, par exemple à 75°. On obtient une masse pâteuse titrant 30% LiCN, tandis qu'à 135° on parvient à une masse solide noire contenant 34% LiCN. A 650°, après avoir maintenu sous vide pendant 20 heures, on arrive à une masse saline presque blanche présentant 42% de cyanure.

A cette même température, le cyanogène transforme la lithine en cyanure et cyanate accompagné de paracyanogène.

Dans aucun de ces essais effectués en l'absence de toute trace de fer nous n'avons obtenu de cyanamide.

3^o Préparation du cyanure de lithium pur.

La description d'un mode de préparation de ce sel est due à *J. Meyer*¹⁾. On l'obtient semble-t-il avec une grande facilité en traitant vers 0° une dispersion d'hydroxyde de lithium hydraté dans l'éther anhydre par de l'acide cyanhydrique pur.

En appliquant ce procédé il nous fut impossible de parvenir à un produit dont la teneur en LiCN dépassât 64%. Nous avons reconnu cependant que pendant la cyanuration, la pâte de cyanure de lithium est bien exempte d'hydroxyde. Pendant la dessiccation

¹⁾ *J. Meyer, Z. anorg. Ch., 114, 203 (1920).*

sous vide le produit prend une teinte brun foncé par polymérisation d'une partie de l'acide cyanhydrique libéré par hydrolyse. En effet, le sel séparé de l'éther consiste en une masse pâteuse qui n'est pas autre chose qu'une solution très concentrée de LiCN dans l'eau formée par la réaction. Nous avons cherché à diminuer l'importance de cette hydrolyse en employant un volume d'éther suffisant pour absorber la totalité de l'eau formée. Le recours à cet artifice n'apporte aucune amélioration.

Il était naturel de chercher à diminuer la quantité d'eau de réaction en utilisant l'hydroxyde de lithium anhydre. Les résultats n'ont cependant pas été meilleurs. On parvient bien ici à un produit plus consistant que dans les cas précédents, mais la cyanuration progresse beaucoup plus lentement et l'on ne peut pas éviter la polymérisation partielle de l'acide cyanhydrique pendant la réaction. Après dessiccation sous vide la teneur en cyanure est de 63%. D'autre part si l'on emploie l'oxyde de lithium, même divisé en poudre très fine, il est nécessaire d'ajouter de l'eau à l'éther pour parvenir à une cyanuration complète.

Les résultats des multiples essais tentés dans les conditions décrites nous ont fait renoncer à l'obtention du cyanure de lithium pur par une réaction de neutralisation. Il n'a pas été possible de dessécher sous vide la masse pâteuse cependant exempte d'oxyde ou d'hydroxyde non transformé sans que l'hydrolyse ne provoque l'apparition d'environ 35% d'hydroxyde dans le produit desséché.

Pour parvenir à un produit pur il est donc nécessaire de recourir à une réaction s'exécutant en milieu rigoureusement anhydre.

Nous avons d'abord fait agir une solution d'acide cyanhydrique à 20% dans l'éther anhydre sur des minces lamelles de lithium. Il y a immédiatement une attaque régulière accompagnée de la précipitation d'un sel blanc qu'on essore et lave à l'éther. La dessiccation est effectuée sous vide dans un tube chauffé au bain-marie séparé de la trompe par un tube desséchant de grandes dimensions. Le produit obtenu est à peine coloré, bien pulvérulent et présente une teneur en cyanure de 84%.

Nous avons également essayé l'attaque du lithium par l'acide cyanhydrique pur. La réaction est ici très vive mais conduit rapidement à la formation d'une masse pâteuse dans laquelle l'attaque ne se fait plus qu'à une vitesse très diminuée.

La méthode conduisant facilement au cyanure de lithium pur est la suivante:

On remplace l'éther pour éviter la formation d'éthérites par le benzène pur. Néanmoins ici la condition essentielle pour obtenir un produit blanc c'est d'assurer une grande vitesse à la réaction. Sa durée ne doit pas dépasser de 15 à 20 minutes. On emploie pour ceci un mélange à 50% d'acide cyanhydrique et de benzène dont le volume atteint au moins 5 fois la quantité nécessaire à la transformation du métal. Le métal est préalablement transformé en feuille très mince en l'écrasant dans un mortier sous une couche de benzène.

Le traitement ultérieur du sel tout à fait blanc formé dans ces conditions est effectué comme il est indiqué plus haut.

L'analyse complète du produit a donné les résultats suivants :

Par argentométrie la teneur en LiCN atteint 99,0%.

Le dosage de Li par transformation en sulfate donne 20,9% (Théorie: 21,1%).

La divergence existant entre ces chiffres et la théorie est due à la grande hygroscopicité du sel et d'autre part à la présence d'une très faible quantité d'une matière organique provenant vraisemblablement de l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide cyanhydrique. Nous avons vérifié que ce n'est pas de la méthylamine, car son décèlement par transformation en carbylamine est négatif.

Les propriétés physiques les plus frappantes de ce cyanure sont les suivantes :

1° Très grande hygroscopicité, suivie d'hydrolyse immédiate.

2° Au tube de *Thiele*, son point de fusion est de 160° C.

Le point de solidification obtenu en opérant avec environ 10 gr. de matière donne la même valeur.

C'est à notre connaissance le sel de lithium dont le point de fusion est le plus bas en même temps que le plus fusible des cyanures.

3° Son poids spécifique après fusion, mesuré au picnomètre par rapport au benzène pur a la valeur de 1,0755 gr./cm³ à 18°.

Action de la température sur le cyanure de lithium

Dans une première série d'essais, le cyanure a été chauffé dans le vide en utilisant un appareil jaugé comportant un manomètre pour la mesure du volume des gaz libérés au cours du traitement thermique.

La substance était contenue dans une nacelle d'argent et les observations se sont étendues jusqu'à 600° C.

Les résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

Entre 200 et 300° il y a libération d'environ 10 cm³ de gaz pour 0,5 gr. LiCN, mais le dégagement s'arrête alors. La durée de chauffage a atteint généralement 20 heures. La substance fond et aux températures supérieures à 300° sort en partie de la nacelle par capillarité. En aucun cas nous n'avons pu déceler la formation de cyanamide et d'autre part le faible dégagement gazeux observé démontre qu'il n'y a pas de formation de nitrure.

Pour interpréter la formation de cyanamide par action du cyanogène sur le lithium, nous nous sommes proposés d'examiner l'action pouvant être exercée par le fer sur le cyanure de lithium pur. C'est l'emploi de nacelles de fer qui constitue une des différences essentielles dans les conditions expérimentales de ces deux groupes d'essais.

Nous avons ajouté de la poudre de fer réduit par l'hydrogène au cyanure contenu dans la nacelle d'argent et sous l'action du chauffage on observe une transformation plus ou moins rapide

en cyanamide. Les deux facteurs principaux dont dépend la vitesse de transformation sont d'une part la teneur en fer du mélange et d'autre part la température. Les résultats sont condensés dans le tableau suivant:

N ^o	% Fer	Temp.	Durée	% Li ₂ CN
1	20	315°	22 h.	2,9
2	20	400°	27 h.	52,3
3	20	400°	60 h.	68,0
4	10	500°	15 h.	81,7 (Transf. totale)
5	1	500°	18 h.	5,3

La présence de fer exerce donc une influence capitale puisque dans le même intervalle de température en son absence on n'obtient pas de cyanamide.

D'autre part dans l'essai N^o 4, le dosage argentométrique permet de retrouver la quantité théorique de cyanamide:

Pour 0,3390 gr. LiCN on obtient 0,2790 gr. Li₂CN₂

Ce résultat établit, indépendamment de l'absence de dégagement gazeux, que sous l'action du fer il ne se forme à partir du cyanure pas d'autre produit que la cyanamide.

En cas de transformation incomplète, la solution aqueuse présente en plus du cyanure inchangé une quantité notable de ferrocyanure. Cependant ce dernier ne se forme pas au cours du traitement thermique, mais uniquement grâce à l'oxydation du fer activé par la fusion avec le cyanure par l'oxygène dissout dans l'eau.

Il est donc définitivement établi que la cyanamide est un produit de transformation du cyanure de lithium. Le fer n'exerce qu'une action de contact favorisant l'établissement de l'équilibre entre les différents éléments composant le cyanure. Ce dernier correspond donc à une configuration métastable dont le domaine d'existence est limité vers les basses températures au voisinage de 300° C.

Au point de vue de la chimie générale, ce résultat met en évidence d'une façon très nette l'influence exercée par l'élément métallique fixé à l'anion cyanure. En effet les autres cyanures alcalins ne se transforment pas en cyanamide même en présence de fer dans cet intervalle de température. D'autre part à partir de 700° ils se décomposent complètement sous l'action du fer¹⁾.

Le cyanure de lithium présente à ce point de vue des propriétés analogues à celles des cyanures alcalino-terreux. En particulier il est comparable au cyanure de calcium qui se transforme en cyan-

¹⁾ Hackspill et Pinck, Bl. [4] 49, 60 (1931).

amide à partir de 350⁰¹). Cette analogie se retrouve également dans l'obtention de cyanamide après avoir porté le ferrocyanure de lithium à 700° C. Le ferrocyanure de calcium²⁾ subit une décomposition identique par chauffage au delà de 600°.

La transformation du cyanure de lithium en cyanamide en présence de fer permet de démontrer l'existence d'une réaction d'échange d'anions lors de la fusion d'un mélange à parties égales de chlorure de lithium et de cyanure de sodium. Par chauffage dans le vide à la température de 570° pendant trois heures, ce mélange présente déjà une teneur de 11,1% en cyanamide. Les chlorures de calcium, strontium et baryum portés à cette même température avec le cyanure de sodium conduisent uniformément à la cyanamide correspondante, tandis que dans le cas du chlorure de magnésium il ne se forme que du nitrure. L'analogie du magnésium avec le lithium si souvent signalée se trouve en défaut dans le cas des cyanures.

Nous avons complété notre étude en examinant l'action du chlorure de lithium sur la cyanamide de calcium additionnée de charbon en poudre. Nous avons employé un mélange formé par trois parties en poids de LiCl pour une partie de cyanamide blanche à 88% CaNCN et 0,2 partie de charbon. A 850° en 2 heures, il y a une formation de cyanure s'élevant à 30% de la théorie calculé en LiCN.

L'interprétation vraisemblable de la réaction de *Landis* conduit à admettre que c'est le cyanure alcalin qui se forme aux dépens de la cyanamide alcalino-terreuse. Ce résultat inciterait donc à envisager à haute température un nouveau domaine d'existence pour le cyanure de lithium.

RÉSUMÉ.

Cette étude a conduit aux conclusions suivantes:

1° Par action du cyanogène sur le lithium, en présence de fer, on parvient à des mélanges de cyanure et de cyanamide accompagnés de paracyanogène.

2° L'action de l'acide cyanhydrique gazeux sur la lithine, en absence de fer, conduit à des mélanges contenant des quantités variables de cyanure, mais exempts de cyanamide.

3° La préparation de ce cyanure par action de l'acide cyanhydrique pur sur l'hydrate d'hydroxyde de lithium dispersé dans de l'éther anhydre ne semble pas être à même de fournir un sel anhydre.

¹⁾ *Franck et Heimann*, Z. angew. Ch. **44**, 372 (1931).

²⁾ *Pincass*, Ch. Z. **46**, 661 (1922).

4° Le cyanure de lithium pur s'obtient par contre très facilement par action d'un mélange à 50% d'acide cyanhydrique et de benzène sur du lithium.

5° Le point de fusion de ce sel est de 160° C. et son poids spécifique après fusion à 18° a la valeur 1,0755 gr./cm³.

6° Par chauffage en présence de poudre de fer, ce cyanure se transforme graduellement en cyanamide. La transformation est totale à 500° en 15 heures en présence de 10% de fer.

7° Le cyanure de lithium est un composé métastable à la température ordinaire. L'influence de l'élément Li sur le groupement CN est identique à celle qu'exerce le calcium. Cette particularité est une manifestation de la parenté existant entre le premier élément alcalin et les alcalino-terreux.

8° L'obtention de cyanure vers 850° à partir du mélange de cyanamide de calcium, charbon et chlorure de lithium fait envisager un domaine d'existence de ce sel aux températures élevées.

Mulhouse, Ecole supérieure de chimie.

Über Pseudoatome

von Hans Erlenmeyer und Martin Leo

(18. VIII. 32.)

Der Begriff Pseudoatom ist in die chemische Literatur eingeführt worden für Fälle, wo eine besondere Gruppierung mehrerer Atome Eigenschaften zeigt, die in weitgehendstem Masse Vergleiche zulassen mit den Eigenschaften eines chemischen Elementes¹⁾. Am frühesten bekannt war eine solche Gruppierung zu einem Pseudoatom bei dem Radikal Ammonium, das in seinen Verbindungen durchaus den Charakter eines Pseudoalkalielementes besitzt.

Um dieses Verhalten zu verstehen, muss man berücksichtigen, dass die zu einem Atomverband zusammentretenden Atome nicht in dem Sinne in der neuen Verbindung erhalten bleiben, wie es in den klassischen Strukturformeln zum Ausdruck kommt. Für einfache polare Verbindungen hat sich dartun lassen, dass der Verbindungsvorgang mit einem Elektronenaustausch zwischen Anion und Kation verbunden ist. Für die nicht polaren Bindungen ist insbesondere von C. A. Knorr²⁾ eine Vorstellung gebraucht worden:

¹⁾ Über die geschichtliche Entwicklung siehe P. Walden, „Chemie der freien Radikale“, Kap. XI: „Allgemeine Analogie der freien Radikale mit den Elementen.“

²⁾ Z. anorg. Ch. 129, 113 (1923).

4° Le cyanure de lithium pur s'obtient par contre très facilement par action d'un mélange à 50% d'acide cyanhydrique et de benzène sur du lithium.

5° Le point de fusion de ce sel est de 160° C. et son poids spécifique après fusion à 18° a la valeur 1,0755 gr./cm³.

6° Par chauffage en présence de poudre de fer, ce cyanure se transforme graduellement en cyanamide. La transformation est totale à 500° en 15 heures en présence de 10% de fer.

7° Le cyanure de lithium est un composé métastable à la température ordinaire. L'influence de l'élément Li sur le groupement CN est identique à celle qu'exerce le calcium. Cette particularité est une manifestation de la parenté existant entre le premier élément alcalin et les alcalino-terreux.

8° L'obtention de cyanure vers 850° à partir du mélange de cyanamide de calcium, charbon et chlorure de lithium fait envisager un domaine d'existence de ce sel aux températures élevées.

Mulhouse, Ecole supérieure de chimie.

Über Pseudoatome

von Hans Erlenmeyer und Martin Leo

(18. VIII. 32.)

Der Begriff Pseudoatom ist in die chemische Literatur eingeführt worden für Fälle, wo eine besondere Gruppierung mehrerer Atome Eigenschaften zeigt, die in weitgehendstem Masse Vergleiche zulassen mit den Eigenschaften eines chemischen Elementes¹⁾. Am frühesten bekannt war eine solche Gruppierung zu einem Pseudoatom bei dem Radikal Ammonium, das in seinen Verbindungen durchaus den Charakter eines Pseudoalkalielementes besitzt.

Um dieses Verhalten zu verstehen, muss man berücksichtigen, dass die zu einem Atomverband zusammentretenden Atome nicht in dem Sinne in der neuen Verbindung erhalten bleiben, wie es in den klassischen Strukturformeln zum Ausdruck kommt. Für einfache polare Verbindungen hat sich dartun lassen, dass der Verbindungsvorgang mit einem Elektronenaustausch zwischen Anion und Kation verbunden ist. Für die nicht polaren Bindungen ist insbesondere von C. A. Knorr²⁾ eine Vorstellung gebraucht worden:

¹⁾ Über die geschichtliche Entwicklung siehe P. Walden, „Chemie der freien Radikale“, Kap. XI: „Allgemeine Analogie der freien Radikale mit den Elementen.“

²⁾ Z. anorg. Ch. 129, 113 (1923).

„Das Hauptcharakteristikum dieser Bindungsart, . . . besteht somit darin, dass die Bahnen der an der Bindung beteiligten Elektronen in naher Beziehung zu den Kernen beider verbundenen Atome stehen . . . Im Falle der idealen homöopolaren Bindung werden die Bahnen der gemeinsamen Elektronen dem zweiten Atomkern nicht nur mehr oder weniger nahe kommen, sondern sie werden diesen auch mit umschliessen.“

Bei der Bildung der Pseudoatome scheint jedoch der Bindungsprozess in viel stärkerem Masse den Aufbau des Atoms zu verändern, so dass, soweit es die Elektronenschalen der Atome betrifft, es nicht mehr möglich ist, von einer Erhaltung der Atome im Atomverband zu sprechen. Es scheint vielmehr, dass alle Elektronen der zusammengetretenen Atome nicht mehr unabhängig voneinander bleiben, sondern gruppenweise zu einer Ordnung kommen, auf welche Weise nach aussen Elektronenschalen der Molekel entstehen, an deren Aufbau Elektronen aller Atome beteiligt sind. *Fermi* skizziert ganz allgemein dieses Problem der statistischen Verteilung von Elektronen um mehrere Atomkerne unter dem Paragraphen „Mögliche Anwendung der statistischen Methode“¹⁾.

„Bisher haben wir die statistische Methode nur auf die Berechnung der Atome angewendet, es ist aber im Prinzip möglich, sie auch auf komplexe Systeme zu übertragen, nämlich auf die Molekeln und auf die festen Körper. Natürlich sind die mathematischen Schwierigkeiten für dieses Problem viel grösser, hauptsächlich, weil das System die sphärische Symmetrie verliert. Z. B. in dem Fall einer zweiatomigen Molekel hat man die Gleichung für den Fall zu lösen, dass das Potential zwei Quellpunkte in den beiden Kernen hat. Das Problem kann sehr viel durch die Bemerkung vereinfacht werden, dass man das Potential in der Nähe der beiden Kerne (wo es mit dem Potential eines einzigen Atoms übereinstimmt) und in grosser Entfernung von den Kernen (wo es mit dem Potential eines Atoms mit der Kernladung, die gleich der Summe der Ladungen der beiden Kerne ist, identisch wird) schon kennt.“

In den Pseudoatomen kennen wir nun Molekel bzw. Gruppierungen von Atomen, wo wir annehmen müssen, dass die statistische Verteilung der Elektronen so erfolgt, dass in der Nähe der Atomkerne die Ordnung durch das Potential der einzelnen Kerne bestimmt wird, dass aber in den äusseren Schichten die Anordnung der Elektronen erfolgt unter dem Einfluss eines Potentials, das aus der Summe der Ladungen der vorhandenen Atomkerne entsteht.

Wir wollen im folgenden eine Anwendung dieser Theorie auf die verschiedenen bekannten Pseudoatome geben und im experimentellen Teil einige Eigenschaften solcher Pseudoatome bzw. Molekel mit entsprechenden Gruppen vergleichen.

*H. G. Grimm*²⁾ hat in seinem Hydridverschiebungssatz eine allgemeine Regel für die Bildung von wasserstoffhaltigen Pseudoatomen gegeben:

¹⁾ „Quantentheorie und Chemie“, Leipziger Vorträge, 1928, § 8, S. 110.

²⁾ Z. El. Ch. 31, 474 (1925); Naturwissenschaften 17, 535, 557 (1929); Z. angew. Ch. 42, 367 (1929).

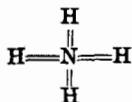
Tabelle I.

H-Atome	Gruppe					
	IV	V	VI	VII	0	I
0	C	N	O	F	Ne	Na
1		CH	NH	OH	FH	
2			CH ₂	NH ₂	OH ₂	FH ₂
3				CH ₃	NH ₃	OH ₃
4					CH ₄	NH ₄

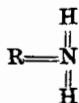
Über den Aufbau der durch den *Grimm'schen* Verschiebungssatz zusammengefassten Pseudoatome schreibt *Grimm*¹⁾: „Der Verschiebungssatz steht in gutem Einklang mit der schon früher von *C. A. Knorr* und anderen ausgesprochenen Vorstellung, dass man sich bei den Nichtmetallhydriden zu denken habe, dass die Kerne der gebundenen H-Atome in das Innere der Elektronenhülle einbezogen werden, und dass nach aussen im wesentlichen nur die letztere wirkt, dass also z. B. im NH₄⁺-Ion die vier H-Kerne keine andere Funktion ausüben, als die, die Kernladung des N um vier Einheiten zu erhöhen, während nach aussen nur eine Elektronenachterschale wirkt genau wie beim Na⁺- oder K⁺-Ion. Mit anderen Worten ist das (NH₄)⁺-Ion als eine Art Na⁺-Isotop aufzufassen, bei dem die Kernladung 11 nicht im Atomkern konzentriert ist, sondern in 7 + 4 Einheiten zerlegt ist, die sich in unbekannter Weise auf das Pseudoatom (Kern + Hülle) verteilen.“

Nicht alle durch den Verschiebungssatz definierten Pseudoatome werden durch die *Knorr'sche* Anschauung hinreichend gedeutet.

Auf das NH₄⁺ als Pseudonatrium angewandt, ergibt diese Anschauung in der *Knorr'schen* Schreibweise



eine aus 5 + 3 = 8 Elektronen bestehende äussere Schale, die nur aus Valenzelektronen zusammengesetzt ist, die am Aufbau der Verbindung beteiligt sind. Hingegen beim NH₂⁻ als Pseudohalogen werden insgesamt nur 6 Valenzelektronen



für die Herstellung der homöopolaren Bindung beansprucht, so dass für die Ausbildung der dem Fluor in



¹⁾ Naturw. loc. cit. S. 558.

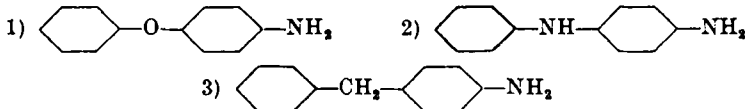
entsprechenden Achterschale noch zwei Elektronen, die nicht an einer Valenz beteiligt sind, hinzugezogen werden müssen. Die Schale dieser Pseudoatome setzt sich somit zusammen aus Elektronen, die durch eine Bindung beansprucht sind (B) und solchen, die frei (F) sind (Tab. II).

Tabelle II.

C	N	B F		O	B F		F	B F		Ne	B F	
		B	F		B	F		B	F		B	F
	CH	5	0	NH	4	2	OH	3	4	FH	2	6
				CH ₂	6	0	NH ₂	5	2	OH ₂	4	4
							CH ₃	7	0	NH ₃	6	2
										CH ₄	8	0

Die durch den Verschiebungssatz gegebenen Beziehungen sind mit zahlreichen Methoden (Mischkristallbildung, Vergleich der Siedepunkte in systematischen Reihen, Ramsauer-Effekt) geprüft worden und haben eine grosse Reihe experimenteller Ergebnisse gezeigt, die in den umfassenden Arbeiten von Grimm und seinen Schülern niedergelegt sind¹⁾.

Versuche mit der empfindlichsten biologischen Differenzierungsmethode, der Antikörperreaktion, ergaben, dass Verbindungen wie



die vollständig übereinstimmen, nur das in 2) und 3) der Sauerstoff durch ein Pseudosauerstoff ersetzt wurde, dass solche Verbindungen sich serologisch nicht differenzieren lassen²⁾.

In der vorliegenden Arbeit können wir dartun, dass Farbstoffe, die aus den oben genannten Aminen, p-Amino-diphenyläther, p-Amino-diphenylamin und p-Amino-diphenylmethan durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphtol erhalten worden sind, eine ausserordentliche Übereinstimmung, sowohl in ihrem Farbcharakter als auch direkt im Absorptionsspektrum, welches von 2400 bis 5560 Å aufgenommen wurde, zeigen. Als Vergleichssubstanz diente uns p-Amino-benzophenon, in dem für die Pseudosauerstoffgruppe eine $-\text{CO}-$ Gruppe steht. Der hieraus erhaltene Farbstoff zeigt ein wesentlich abweichendes Absorptionsspektrum. Aus den Ergebnissen kann man entnehmen, dass die Farbe, als Eigenschaft in der Hauptsache durch die äusseren Elektronen bedingt, bei isosteren Verbindungen weitgehendst übereinstimmen kann.

¹⁾ H. G. Grimm, Handbuch der Physik, Bd. 24, 519 (1927); H. G. Grimm, M. Günther und H. Tiltus, Z. physikal. Ch. [B] 14, 169 (1931).

²⁾ H. Erlenmeyer und E. Berger, Bioch. Z. 252, 22 (1932).

Aber Pseudoatome lassen sich nicht nur mit Wasserstoff aufbauen. So kennt man eine Reihe von Pseudoatomen bzw. -ionen, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Halogenionen als Pseudohalogene bezeichnet werden. Es sind dies die Gruppen: CN, N₃, CNO, CNS, CNSe, CNTe, C(CN)₃, C(NO₂)₃.

L. Birckenbach und K. Kellermann¹⁾ geben einen Einblick in diese Beziehungen zu den Halogenen, indem sie dartun, dass die Summe der äusseren Elektronen der am Aufbau eines Pseudohalogens beteiligten Elemente übereinstimmt mit der Elektronenzahl, die die äusseren Schalen der Halogene besitzen.

In welcher Weise bei diesen Verbindungen die Spaltung der Elektronen in Gruppen erfolgt, kann rein schematisch aus Tab. III. ersehen werden.

Tabelle III.

	Elektr.-Zahl	Pseudoatomkern-Elektronen	Pseudoatom-schalen
N ₃	21	2 2 2	8,7
OCN	21	2 2 2	8,7
SCN	29	2 2 2	8, 8, 7
SeCN	47	2 2 2	8, 18, 8, 7
TeCN	65	2 2 2	8, 18, 18, 8, 7
C(CN) ₃	45	7 × 2	(3 × 8), 7
C(NO ₂) ₃	75	10 × 2	(3 × 8), 8, 7
CN	13	6	7

Die Ähnlichkeit der Pseudohalogene mit den Halogenen ermittelte Birckenbach in seinen Untersuchungen, in denen u. a. die Existenz von Mischhalogenen und die Fähigkeit, sich an die ungesättigte C=C-Bindung anzulagern, festgestellt wurde. Langmuir hat auf die kristallographische Verwandtschaft von N₃ und CN mit den Halogenen hingewiesen.

Die kristallographischen Beziehungen, die zwischen Kaliumazid KN₃, Kaliumcyanat KCNO einerseits und Kaliumbifluorid

¹⁾ B. 58, 786, 2377 (1925); 62, 154, 2065, 2261 (1929); 63, 2528, 2545 (1930); Z. anorg. Ch. 190, 1 (1930); Naturwiss. 18, 530 (1930).

KHF_2 andererseits bestehen¹⁾, führen uns dazu, eine Besonderheit, die darin gesehen werden kann, dass die Fluorwasserstoffsäure in Lösung vorwiegend die Ionen HF_2' bildet und dass die Bifluoride der Alkalielemente bekannt und beständig sind, dahin zu deuten, dass das Ion HF_2 seinerseits ein Pseudohalogenion ist, was sich ohne weiteres verstehen lässt, wenn man aus den Elektronen der drei Atome F (2,7), F (2,7), H (1) sich das Pseudohalogen $\frac{2}{2}, 8, 7$ aufbauen lässt. Diese Schreibweise des HF_2' -Ions erscheint verständlicher als die Koordinationsschreibweise



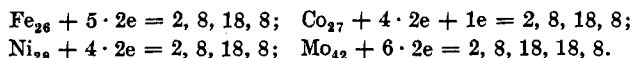
indem sie nur für das Fluor eine solche Pseudohalogenbildung voraussehen lässt.

In ganz ähnlicher Weise, wie dies für die Pseudohalogene geschehen ist, leitet *Langmuir*²⁾ die Besonderheit der Metallcarbonylverbindungen als Pseudoedelgase ab; indem jede Carbonylgruppe dem Metallatom 2 Elektronen zuführt, wird die Gesamtelektronenzahl des Metalls mit der Elektronenzahl eines Edelgases identisch, während die CO-Gruppen in Pseudo-neon-atome übergehen.

Die maximale Anlagerung von CO führt zu den Verbindungen:



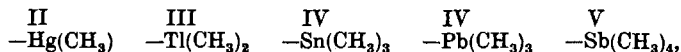
Die statistische Zuordnung ergibt hiernach für diese Verbindungen folgende Gruppierungen:



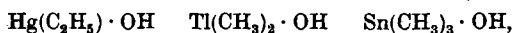
Ein $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wäre also als ein Gemisch von Pseudokrypton und fünf Pseudo-neon-atomen aufzufassen, wobei gänzlich unbekannt ist, in welcher Weise die räumliche Durchdringung der Teile zu verstehen ist.

Eine weitere besonders umfangreiche Gruppe von Verbindungen, die als typische Pseudoatome angesprochen werden müssen, lässt sich in den Organometallen erkennen. *R. Anschütz* in seiner „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“³⁾ verweist auf diese Tatsache mit den Worten:

„In hohem Grade bemerkenswert ist das Verhalten der von den Moleculen durch Austritt einzelner Alkyle sich ableitenden metallorganischen Radicale, wie:



welche gleich allen anderen einwertigen Radicalen nicht isolierbar sind. Sie gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie:

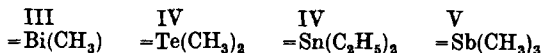


¹⁾ Siehe *P. P. Ewald* und *C. Hermann*, Strukturbericht (1913—1928) S. 286, 289.

²⁾ Science. 1921, 65.

³⁾ Band I., S. 205, Bonn (1909).

welche sich ähnlich wie die Aetzalkalien KOH und NaOH verhalten“. Und weiter: „Die von den Grenzverbindungen durch Austritt von zwei Alkylen sich ableitenden *zweiwerthigen* Radicale, wie:



gleichen in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den *zweiwerthigen* Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe.“

Diese Befunde werden von *R. Garzuly*¹⁾ in die Form eines Verschiebungssatzes gebracht:

„Mit jedem eingeführten organischen Rest rückt der entstandene Komplex in bezug auf seine chemischen Eigenschaften um eine Stelle des periodischen Systems nach links“ (Tab. IV).

Tabelle IV.

0	I	II	III	IV	V
		Hg	Tl	Pb	Sb
	Hg(CH ₃) ⁻	Tl(CH ₃) ⁻		Sb(C ₂ H ₅) ⁻	
Hg(CH ₃) ₂	Tl(CH ₃) ₂ ⁻	Pb(CH ₃) ₂ ⁻	Sb(C ₂ H ₅) ₂ ⁻		
Tl(CH ₃) ₃	Pb(CH ₃) ₃ ⁻	Sb(CH ₃) ₃ ⁻			
Pb(CH ₃) ₄	Sb(CH ₃) ₄ ⁻				

Wir konnten diesen Satz für die Verbindungen des Radikals —Hg(CH₃) bestätigen, fanden jedoch, dass der Charakter dieser Verbindungen das Radikal nicht als ein Pseudoalkali, sondern vielmehr als Pseudogold bzw. Pseudosilber erscheinen lässt. Eine Begründung der Verschiebungsregel kann darin gesehen werden, dass die Alkylradikale CH₃ und C₂H₅ Pseudohalogene nach der *Grimm*-schen Verschiebung sind (F und Cl), demnach eine bedeutende Affinität zur negativen Ladungseinheit, dem Elektron, haben, d. h. jede Alkylgruppe beansprucht ein Elektron des Metallatoms so stark, dass es statistisch nicht mehr zum Metall gehört. Das auf diese Weise entstandene Pseudometallatom ist nicht elektrisch geladen, wie es bei einer Ionisation der Fall ist.

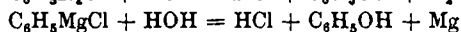
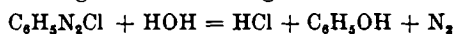
In einer letzten Gruppe wären noch die Beziehungen anzuführen, die zwischen den isosteren Molekeln N₂ und CO²⁾ und einigen Pseudoatomen bestehen, die auf Grund spektroskopischer Beob-

¹⁾ „Organometalle.“ Sammlung chem.-techn. Vorträge, Band 29, Stuttgart (1927).

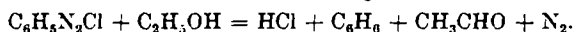
²⁾ Über eine Systematik isosterer Verbindungen siehe *H. G. Grimm*, Naturw., loc. cit. — siehe auch *A. Stock* und *R. Wierl*, Z. anorg. Ch. **203**, 228 (1931).

achtungen sich ergeben haben. Von *R. S. Mulliken*¹⁾ werden als Pseudo-natriumatome angegeben BeF, BO, CN, CO⁺, N₂⁺, und als Pseudomagnesiumatome CO und N₂. Hier muss ein scheinbarer Widerspruch gelöst werden, den man darin könnte, dass dem isosteren Paar N₂ und CO einmal die Edelgasstruktur zuerkannt wird²⁾, indem die Gruppierung der Elektronen so erfolgt, dass von den 14 Elektronen des N₂ sechs zum Aufbau des Pseudokerns mit drei homöopolaren Bindungen benutzt werden und dann noch acht Elektronen nach aussen wirksam sind (N≡N). Die entsprechende dreifache Bindung im CO wird unter anderem durch die *Raman*-Analyse³⁾ belegt (C≡O). Somit werden die beiden Molekel N₂ und CO⁴⁾ in der Verteilung $\overset{2}{2}, 8$ zum Neon in Beziehung gesetzt. Dem gegenüber steht die erwähnte Notiz von *R. S. Mulliken*, nach dem die Molekel N₂ und CO sich als Pseudo-magnesium-atome zu erkennen geben.

Vom Standpunkt des Chemikers erscheint die Ähnlichkeit mit den Edelgasen ohne weiteres gegeben; aber auch die Beziehung zum zweiwertigen Magnesiumatom findet ihre Bestätigung, wenn man für das CO in der zweiwertigen Carbonylgruppe die $\overset{2}{2}, 8, 2$ -Form sieht, und für die N₂-Molekel die überraschende Verwandtschaft der Diazoverbindungen (C₆H₅-N=N-Cl) mit den *Grignard*-verbindungen berücksichtigt (C₆H₅MgCl), wonach also N₂ als Diazo-gruppe -N=N- eine Pseudo-magnesium-struktur $\overset{2}{2}, 8, 2$ zukommt. Eine solche Beziehung wird bestätigt in den ähnlichen Reaktionen



wobei aber $\text{Mg} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{MgO}$ gibt, d. h. die Zersetzung der *Grignard*-Verbindungen führt stets zu einem durch das Magnesium reduzierten Produkt. Wird die Zersetzung der Diazo-Verbindung durch ein Reduktionsmittel vollzogen, so erhält man die gleichen Produkte wie aus der *Grignard*-Verbindung:



Dieses Beispiel zeigt, wie sich die Ähnlichkeit der Pseudoatome auf die chemischen Reaktionsweisen erstreckt. Die Erkennung eines solchen Verhaltens gibt die Möglichkeit, neue Einblicke zu gewinnen in die Bedingtheit der Eigenschaften chemischer Molekel.

¹⁾ *Physical Review* [2] **26**, 561 (1925).

²⁾ Siehe *G. Herzberg*, „Molekülstruktur“, Leipziger Vorträge 1931, S. 184.

³⁾ *Rasetti*, *Nature*, **123**, 205 (1929).

⁴⁾ Für CO folgerte *A. v. Weinberg* schon früher diesen Unterschied aus thermochemischen Daten, *B.* **53**, 1317, 1519 (1920); siehe *Z. angew. Ch.* **44**, 814 (1931).

Gerade die Forschung nach solchen Zusammenhängen hat immer wieder dargetan, dass die Eigenschaften von Elementen oder Gruppen sich nicht additiv vereinigen lassen, dass also beim Aneinanderknüpfen der Atome, bzw. Gruppen nicht bloss ein einfaches Aneinanderreihen von Bausteinen stattfindet, wie es die Strukturformeln zu beschreiben versuchen, sondern dass einer Bindung weitgehendst eine Verschmelzung entspricht, die völlig neue Eigenschaften mit sich bringt. Dass bei den Pseudoatomen Eigenschaften auftreten können, die wir von einzelnen anderen Atomen her kennen, spricht für die Ausbildung von Elektronenschalen, die der ganzen Molekel angehören.

Experimenteller Teil.

1. Isostere Farbstoffe.

Darstellung von p-Aminodiphenyläther.

8,6 g p-Bromanilin wurden nach der Vorschrift von *Ullmann* und *Sponagel*¹⁾ zu einer aus 3,5 g Kaliumhydroxyd und 20 g Phenol gewonnenen Schmelze unter Zusatz von 0,1 g Kupferpulver gegeben, und das Ganze während 3 Std. in einer Wasserstoffatmosphäre auf 180° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther den Smp. 83,5° zeigte.

Darstellung von p-Amino-diphenylmethan.

Das p-Amino-diphenylmethan wurde in drei Stufen gewonnen. Ausgehend von Benzylchlorid wurde nach den Angaben von *Alway*²⁾ durch Nitrieren p-Nitrobenzylchlorid hergestellt. Dieses wurde mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Vorschrift von *Staedel*³⁾ kondensiert. Die Reduktion zu p-Amino-diphenylmethan wurde mit Zinn in salzsaurer Lösung vorgenommen nach den Angaben von *Basler*⁴⁾. Der gereinigte Amino-kohlenwasserstoff zeigte den Smp. 35°.

Die Diazotierung dieser beiden Amine erfolgte in salzsaurer Lösung. Zur Kupplung wurde die erhaltene Lösung zu einer alkalischen Lösung von β -Naphthol gegeben. Die ausfallenden roten Farbstoffe wurden abfiltriert und getrocknet. Beide Farbstoffe liessen sich gut aus Alkohol umkrystallisieren⁵⁾ ($-\text{O}-$, Smp. 126°; $-\text{CH}_2-$, Smp. 138°).

¹⁾ A. 350, 105 (1906).

³⁾ A. 263, 160 (1891).

²⁾ Am. Soc. 24, 1062 (1902).

⁴⁾ B. 16, 2718 (1883).

⁵⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *Ruggli* für seine wertvolle Unterstützung bei der Reinigung der Farbstoffe danken.

Darstellung von p-Amino-benzophenon.

Nach *Chattaway* ¹⁾ wurde 4-Benzamino-benzophenon neben 2-Benzamino-benzophenon gewonnen; die durch Destillation mit Wasserdampf getrennten Produkte wurden durch Verkochen mit Salzsäure gespalten und auf diese Weise 4-Amino-benzophenon vom Smp. 124° erhalten. Die Herstellung des Farbstoffes erfolgte in gleicher Weise wie bei den beiden isosteren Aminen (Smp. 190°).

Die Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten der freien Amine und der entsprechenden Farbstoffe²⁾.

Die Bestimmung bei den freien Aminen erfolgte in dem Bereich von 2300 Å bis 4000 Å nach der Sektormethode mit Hilfe eines *Hilger*-Spektrographen³⁾. Als Lösungsmittel dienten Hexan und Chloroform. Die molare Konzentration betrug für

- O— $1,088 \times 10^{-2}$ bis $1,08 \times 10^{-4}$ Mol/Liter (Hexan)
- CH₂— $1,099 \times 10^{-2}$ bis $1,10 \times 10^{-4}$ Mol/Liter (Hexan)
- CO— $4,48 \times 10^{-3}$ bis $8,92 \times 10^{-5}$ Mol/Liter (Chloroform)

Schichtdicke: 1,00 cm.

Die Messergebnisse sind, Wellenlängen in Å gegen den Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten, in Fig. 1 eingetragen.

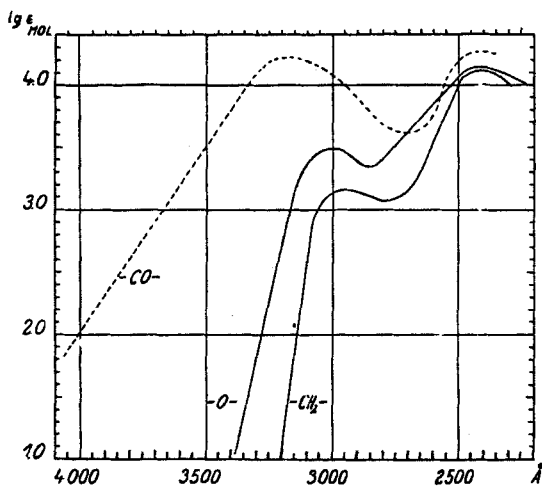


Fig. 1.

¹⁾ Soc. **85**, 394 (1904).

²⁾ Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach möchten wir auch hier danken für die Erlaubnis, diese Messungen in der Anstalt für Physik vornehmen zu dürfen.

³⁾ Herr cand. phil. P. Preiswerk übernahm die Aufnahmen mit dem *Hilger*-Spektrograph, wofür wir ihm auch hier bestens danken.

Die Bestimmung bei den Farbstoffen erfolgte in dem Bereich von 2300 Å bis 5560 Å in gleicher Weise im *Hilger*-Spektrographen. Lösungsmittel: Chloroform; Schichtdicke: 1,00 cm.

Zur Kontrolle und Ergänzung wurden im Bereich von 4340 Å bis 5500 Å Messungen mit Hilfe des Spektralphotometers von *König-Martens* vorgenommen.

Die molare Konzentration betrug für

- O— $3,91 \times 10^{-5}$ Mol/Liter (Chloroform)
- CH₂— $3,93 \times 10^{-5}$ Mol/Liter (Chloroform)
- CO— $3,73 \times 10^{-5}$ Mol/Liter (Chloroform)

Schichtdicke: 1,10 cm.

Die Ergebnisse der beiden Methoden stimmen überein und sind in Fig. 2 zusammengefasst.

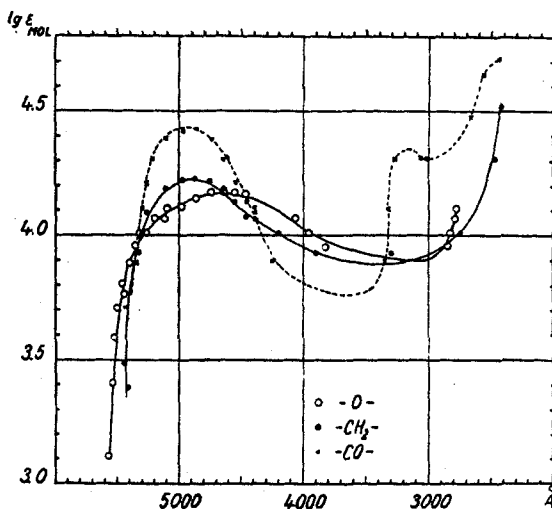


Fig. 2.

2. Über Verbindungen des Radikals —Hg(CH₃).

Zitate aus der Literatur zur Alkaliähnlichkeit der Organometalle.

1. *R. Garzuly*¹⁾ . . . „Sie weisen alkaliähnlichen Charakter auf und bilden stark basische Hydroxyde, z. B. Hg(CH₃)OH, Tl(CH₃)₂OH, Sn(CH₃)₃OH, bzw. deren Salze: Hg(CH₃)Cl, Tl(CH₃)₂Cl, Sn(CH₃)₃Cl.“

2. *R. Garzuly*²⁾ . . . „wie es in der Literatur auch üblich ist, diese Basen und ihre Salze ebenso wie das ebenfalls verhältnismässig schwächer basische Ammoniumhydroxyd mit den Alkalimetallverbindungen vergleichen.“

1) loc. cit. S. 4., vgl. *Richter-Anschütz*, loc. cit. S. 205.

2) loc. cit. S. 6., vgl. auch die Tabellen 1 und 2, S. 7, 3 S. 8.

Herstellung des Methylquecksilberbromids.

Man bereitet aus 300 cm³ absolutem Äther, 12 g Magnesium und 42 g Methylbromid eine *Grignard*-Lösung, die sorgfältig durch Glaswolle filtriert und unter lebhaftem Rühren zu einer Suspension von 120 g feinkrystallinem Mercuribromid in 300 cm³ Äther eingetropt wird, so dass der Äther in leichtem Sieden bleibt. Wenn alles eingetragen ist, wird unter Rühren noch eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, abgekühlt und vorsichtig mit insgesamt 100 cm³ Wasser zersetzt. Man destilliert den Äther ab und reinigt das zurückbleibende, weisse krystalline Produkt durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser. Ausbeute 85 g = 86% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es den Smp. 160° (unkorr.).

0,3262 g Subst. gaben 0,2060 g AgBr
 CH₃HgBr Ber. Br 27,0 Gef. Br. 26,9%

Herstellung des Methylquecksilbersulfats.

Eine Lösung von 20 g Methylquecksilberbromid in 500 cm³ 80-proz. Alkohol wird 3 Stunden mit 20 g Silbersulfat gekocht und heiss filtriert. Das Filtrat wird so lange mit einer heiss gesättigten Silbersulfatlösung in kleinen Portionen versetzt, als noch ein Niederschlag von Silberbromid fällt. Man überzeugt sich von der Abwesenheit von Silberion und dampft die filtrierte Lösung auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale ein, löst den Rückstand in wenig Wasser auf, filtriert nochmals und entfernt das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure.

Ganz ohne Anwendung höherer Temperatur gelingt die Darstellung des Sulfats über das Hydroxyd. Man fällt 8 g Silbernitrat mit Natronlauge als Oxyd, wäscht mehrmals mit Wasser aus und schüttelt 24 Std. mit 10 g Methylquecksilberbromid in 40 cm³ Wasser. Das Bromid setzt sich trotz seiner geringen Löslichkeit mit dem Silberoxyd um. Man saugt von den Silberverbindungen ab und engt das klare, halogenfreie Filtrat über konz. Schwefelsäure im Vakuum ein, wobei sich das Hydroxyd in langen, fast farblosen, verfilzten Nadeln ausscheidet. Ohne weitere Reinigung säuert man mit einem kleinen Überschuss von 2-n. Schwefelsäure an, wobei das Hydroxyd wieder in Lösung geht. Man fällt das gebildete Sulfat durch Zugabe von 150 cm³ Methylalkohol aus, saugt ab und wäscht mehrmals mit Methylalkohol nach. Ausbeute 6 g. Eine Lösung von reinem Methylquecksilbersulfat darf beim Versetzen mit verdünnter Natronlauge keine Trübung geben.

0,3207 g Subst. gaben 0,1419 g BaSO₄
 C₂H₆O₄SHg₂ Ber. SO₄ 18,2 Gef. SO₄ 18,2%

Aus der wässrigen Lösung des Sulfats gewinnt man durch Zugabe von verd. Kaliumjodidlösung das Jodid (Smp. 146—147° (unkorr.)), das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Das Chlorid (Smp. 173° (unkorr.)) wird in gleicher Weise oder aus dem Hydroxyd durch Neutralisation mit n. Salzsäure gewonnen. In starker Salzsäure lösen sich die frisch gefällten Halogenide, am schwersten das Jodid.

0,3974 g Subst. gaben 0,2726 g AgJ
 CH_3HgJ Ber. J 37,05; Gef. J 37,1%

0,2463 g Subst. gaben 0,1381 g AgCl
 CH_3HgCl Ber. Cl 14,1 Gef. Cl 13,9%

Man bestimmte die Löslichkeit des Chlorids und Bromids durch 48-stündiges Schütteln einer Suspension in destilliertem Wasser bei 20°. In der vom Bodenkörper abgetrennten klaren Lösung wurde der Halogengehalt gravimetrisch bestimmt. Das Jodid liess man aus seiner warmen wässrigen Lösung bei 20° auskrystallisieren, liess längere Zeit bei derselben Temperatur stehen und bestimmte in der vom Bodenkörper abgetrennten Lösung den Gehalt an Jodion. Von der Lösung des Sulfats bei 20° über Bodenkörper wurde eine Probe abpipettiert, gewogen und im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Löslichkeiten:

CH_3HgJ	50,00 g Lösung: 0,0080 g AgJ	Löslichkeit $2,3 \times 10^{-2}\%$
CH_3HgBr	10,00 g Lösung: 0,0098 g AgBr	Löslichkeit $1,54 \times 10^{-1}\%$
CH_3HgCl	10,00 g Lösung: 0,0259 g AgCl	Löslichkeit $4,54 \times 10^{-1}\%$
$(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$	0,4265 g Lösung: 0,1213 g Rckat.	Löslichkeit 28%

Diese Befunde stehen nicht ganz im Einklang mit den in anderem Zusammenhang ausgeführten Bestimmungen von *K. H. Slotta* und *K. R. Jacobi*¹⁾, die ein Maximum der Löslichkeit in der Reihe der Halogenide beim Jodid finden, wohingegen in unserer Reihe die Löslichkeit vom Chlorid bis zum Jodid erheblich abnimmt. Auch rein qualitative Beobachtungen scheinen uns für die Richtigkeit unserer Bestimmungen zu sprechen. So wird zum Beispiel die gesättigte Lösung des Bromids von Kaliumjodid als Methylquecksilberjodid gefällt, während mit Salzsäure oder Natriumchlorid kein Niederschlag auftritt. Aus Methylquecksilberchloridlösung wird mit Kaliumbromid Methylquecksilberbromid und mit Kaliumjodid das entsprechende Jodderivat gefällt. Auch spricht die Tatsache, dass nur aus den Lösungen des Chlorids und des Bromids durch Schwefelwasserstoff nennenswerte Mengen des weissen, äusserst schwer löslichen Sulfids gefällt werden, während sich in der Jodidlösung nur eine leichte Trübung zeigt, dafür, dass das Jodid tatsächlich nur in sehr geringem Masse in Wasser löslich ist, zumal

¹⁾ J. pr. [2] 120, 249 (1928).

durch unsere Bestimmungsweise durch Abkühlen übersättigter Lösungen ein oberster Grenzwert der Löslichkeit erfasst wird.

Durch Umsetzen des Sulfats mit der äquivalenten Menge Bariumperchlorat in wässriger Lösung gelangt man nach der Abtrennung des entstandenen Bariumsulfats zu einer klaren, wässrigen Lösung des Perchlorats, das durch vollständiges Einengen der Lösung im Vakuumexsikkator als eine fast farblose, an der Luft äusserst leicht zerfliessliche krystalline Masse gewonnen wird. Das Perchlorat färbt sich auf dem Wasserbad braun, darf also nur bei Zimmertemperatur im Exsikkator getrocknet werden. Auf eine Analyse wurde verzichtet, da die völlige Entwässerung des Präparates Schwierigkeiten macht.

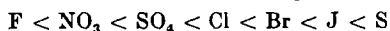
Das vorliegende Material ermöglicht es, mit den folgenden Ergänzungen zusammen, die Löslichkeitsreihe der Methylquecksilbersalze zu erweitern und auszubauen. Als schwerst lösliche Verbindungen haben wir das Sulfid und das Jodid anzusehen; die Löslichkeit steigt über das Bromid und das Chlorid zum Sulfat, noch leichter löslich ist das Hydroxyd, dessen klare, wässrige Lösungen sich bei 20° bis zu einem Gehalt von mindestens 58% anreichern lassen, ohne dass etwas auskrystallisiert, wie durch Titration einer abgewogenen Probe der Lösung mit 0,1-n. Salzsäure festgestellt wurde.

CH_3HgOH 0,7130 g Lösung: 17,8 cm³ 0,1-n. HCl. Gehalt der Lösung 58,1%

Der bei der Titration anfallende Niederschlag von perlmutterartig glänzenden Blättchen erwies sich als reines Methylquecksilberchlorid vom Smp. 173° (unkorr). Auf der Seite der leicht löslichen Verbindungen steht auch das Fluorid; denn wenn man versucht, konzentrierte Lösungen des Sulfats mit konzentrierten Lösungen von neutralem Kaliumfluorid zu fällen, erhält man entweder einen Niederschlag, der Kalium, Methylquecksilber und SO_4 enthält, oder bei etwas geringeren Konzentrationen geht alles klar in Lösung.

Nach diesen Feststellungen kann man nicht mehr von einer Alkaliähnlichkeit des Methylquecksilbers sprechen, sondern es scheint sich in seinen Eigenschaften viel mehr den Elementen der 1. Nebengruppe des periodischen Systems, vor allem dem Silber zu nähern, wie durch den Vergleich mit der Löslichkeitsreihe für die Silbersalze deutlich wird (Fig. 3).

Diese Messungen, vereint mit unseren qualitativen Beobachtungen geben für die Verbindungen des CH_3Hg -Radikals die gleiche Reihe, wie sie *Fajans* für das Silber angibt:



*Fajans*¹⁾ führt die Löslichkeitsunterschiede der Silbersalze auf die Deformation der Anionen durch das Silberion zurück. Dem-

¹⁾ Naturwissenschaften 11, 169 (1923).

nach müsste also die deformierende Wirkung des CH_3Hg -Ions vergleichbar mit der des Silbers sein, jedoch nicht so stark, dass die CH_3Hg -Verbindungen in jeder Beziehung mit denen des Silbers übereinzustimmen brauchten. Das erklärt auch die Existenz eines Methylquecksilberhydroxyds; denn die deformierende Wirkung des Methylquecksilbers reicht nicht aus, das Hydroxyd bis zum Oxyd abzubauen, wie es beim Silber der Fall ist, und auf diese Tatsache stützen sich die früheren Vergleiche der Methylquecksilberverbindungen mit denen der Alkalimetalle, deren deformierende Wirkung sehr gering ist. Dementsprechend tritt auch beim Methylquecksilberion eine leichte Färbung unter dem Einfluss von Licht erst beim Jodid¹⁾ auf, während das Chlorid und das Bromid farblos und nicht lichtempfindlich sind. Beim Silber ist ja schon das unbelichtete Bromid leicht gefärbt, und das Jodid erscheint ausgesprochen gelb. In diesen Kreis von Beobachtungen fügt sich auch zwanglos der Unterschied in der Farbe der Sulfide. Das Methylquecksilbersulfid ist weiss, aber im Gegensatz zum Natriumsulfid sehr schwer löslich, während das Silbersulfid durch die noch stärker deformierende Wirkung des Silberions seine schwarze Farbe bekommt.

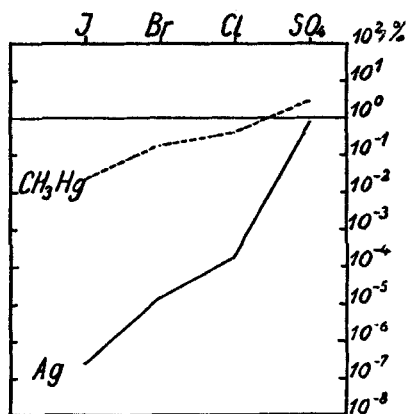


Fig. 3.

Für eine Silberähnlichkeit spricht auch, dass die Halogenide sich leicht in verdünnten Ammoniak-, Kaliumcyanid- und Thiosulfatlösungen auflösen, dass die Molekelverbindung des Thiosulfats mit Natriumthiosulfat die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigt und dass aus einer Lösung des Sulfats mit der äquivalenten Menge $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$ beim Einengen kein Alaun, sondern das Sulfat unverändert auskrystallisiert.

¹⁾ K. H. Slotta und K. R. Jacobi, J. pr. [2] 120, 254 (1928).

Herstellung der Molekelverbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Eine Lösung von 3 g Methylquecksilberbromid mit 5 g Natriumthiosulfat in möglichst wenig Wasser wurde im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure im Laufe von 3 Tagen vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibende weisse Krystallmasse wurde fein gepulvert und mit 40 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt. Aus der heiss filtrierten alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten die farblosen, glänzenden Blättchen der Molekelverbindung ab. Ausbeute 2 g. Die Blättchen sind frei von Halogen und färben sich am Sonnenlichte dunkel.

	0,1526 g Subst. gaben 0,1968 g BaSO ₄
	0,1526 g Subst. gaben 0,0993 g HgS
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{S}_4\text{Na}_2\text{Hg}_2$	Ber. Hg 57,2 S 18,3%
	Gef. „ 56,1 „ 17,7%

Krystallformen.

Zur Ermittlung des Krystallhabitus wurden die Halogenide, die beim Ausfällen aus wässrigen Lösungen wie die Silberhalogenide als käsige Niederschläge anfallen und erst nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol brauchbare Krystalle liefern, unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Alle drei Halogenide zeigen rechtwinklige Krystallbegrenzung und Doppelbrechung mit gerader Auslöschung. Sie krystallisieren infolgedessen nicht im regulären System, was durch die Asymmetrie des CH_3Hg -Ions bedingt sein mag. Die prachtvollen, quadratischen Täfelchen des Bromids und des Jodids zeigen im konvergenten Licht das Achsenbild der optisch zweiachsigen Krystalle. Diese Verbindungen krystallisieren demnach wahrscheinlich im rhombischen System¹⁾.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ *F. Emich*, Methoden der Mikrochemie, S. 170. (*Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3); vgl. *Fuchs-Brauns*, „Anleitung zur Bestimmung der Mineralien“, Giessen 1907, S. 71.

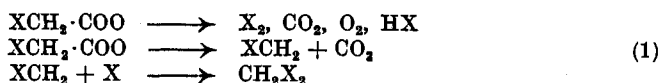
La formazione di joduro di metilene per ossidazione dell'acido jodoacetico e reazioni analoghe

di Leandro Panizzon¹⁾.

(22. VIII. 32.)

1. Introduzione.

F. Kaufler e *C. Herzog*²⁾, allorchè per elettrolisi dello jodoacetato di sodio ottennero fra altri prodotti lo joduro di metilene, considerarono la reazione dal punto di vista della formazione di radicali liberi a partire dagli anioni privati della loro carica e formularono il procedimento, che ha luogo con separazione di jodio (per l'acido jodoacetico come per l'acido bromoacetico, che si comporta in modo analogo) nel seguente modo



Ora, due anni fa, *Georg Panopoulos* e *Ant. Petzetakis*³⁾ trovarono che la formazione di joduro di metilene ha luogo più facilmente per ossidazione col persolfato di potassio; il rendimento raggiunge secondo questi autori il 98%. Essi non danno però nessuna esplicazione della reazione.

Si potrebbe cercare di formulare un'equazione



secondo la quale occorrerebbe 1 g. mol. di persolfato di potassio per 1 g. mol. d'acido jodoacetico.

Le proporzioni impiegate da *Panopoulos* e *Petzetakis* di 10 g. d'acido jodoacetico e di 12 g. di persolfato potassico non rispondono esattamente a questa equazione, in quanto che 1 g. at. d'ossigeno richiederebbe 14,53 g. di persolfato di potassio per 10 g. d'acido jodoacetico, mentre i 12 g. impiegati forniscono soltanto 0,826 g. at. d'ossigeno.

Il rendimento, riferito al contenuto in jodio del materiale di partenza, può raggiungere al più 7,203 g. di joduro di metilene a partire da 10 g. d'acido jodoacetico; se però tale rendimento si riferisce alla quantità di persolfato realmente impiegata e all'equazione (2), dovrebbero formarsi al massimo solo 5,94 g. di joduro di metilene; *Panopoulos* e *Petzetakis* ne ottennero 6,88 g., cioè 95,5% del rendimento massimo riportato per primo.

La formazione di joduro di metilene ci presenta nuovamente un caso⁴⁾ in cui un'ossidazione per mezzo del persolfato genera gli stessi prodotti che si hanno dall'elettrolisi; io ho perciò voluto studiare accuratamente la reazione sotto diversi punti di vista, esaminando

¹⁾ Riassunto della II parte della tesi di Leandro Panizzon, Basilea 1932.

²⁾ B. 42, 3858 (1909).

³⁾ Ch. Z. 54, 310 (1930).

⁴⁾ cfr. „Die Oxydation von Essigsäure und Acetat mit Persulfat.“ *Fr. Fichter* und *Leandro Panizzon*, *Helv.* 15, 996 (1932).

anche il comportamento dell'acido cloroacetico. I risultati di queste indagini, nonostante qualche discordanza, rischiarono in modo sufficiente questo problema.

2. *Ossidazione dell'acido jodoacetico*
secondo *Panopoulos*.

10 g. d'acido jodoacetico vennero mescolati con una soluzione di 12 g. di persolfato potassico in 100 cm³ d'acqua e scaldati a 85°, in un pallone con refrigerante a riflusso, per 6—7 ore, cioè fino a cessazione completa dello sviluppo dei gas, talvolta alquanto vivace. L'olio, formatosi al fondo e colorato in bruno per lo jodio, viene separato, trattato con tiosolfato di sodio e soda caustica, lavato ed essiccato; p. f. + 2°, p. eb. 180—183°. Rendimento 6,05 g. Nella soluzione acquosa si è trovato un po' di formaldeide, non però alcool metilico. La soluzione venne poi acidificata fortemente con acido cloridrico, evaporata a secco ed estratta con etere in un apparecchio di Soxhlet; si ottennero così 0,47 g. d'acido succinico (di cui *Panopoulos* non ha fatto cenno); tale acido diede dopo parecchie ricristallizzazioni il p. f. 182—183°.

4,190 mg. sost. diedero 6,210 mg. CO₂ e 1,970 mg. H₂O
3,935 mg. sost. diedero 5,810 mg. CO₂ e 1,875 mg. H₂O

C₄H₆O₄ calc. C 40,66 H 5,12%
 trov. „ 40,42; 40,26 „ 5,26; 5,33%

Nei gas sviluppatisi attraverso il refrigerante si trovò in un'esperienza a parte solo anidride carbonica, nessun idrocarburo nè saturo nè non saturo, nè ossido di carbonio.

Se si cerca di spiegare i rendimenti dei prodotti ottenuti dalla reazione per mezzo dell'equazione (2), i 12 g. di persolfato di potassio corrisponderebbero a 5,94 g. di joduro di metilene, per cui occorrono 8,25 dei 10 g. d'acido jodoacetico; furono in effetto ottenuti 6,05 g. di joduro di metilene (greggio), in buona concordanza col rendimento calcolato.

Si presenta ora la questione, in che modo si formi l'acido succinico, e se la sua formazione sia in relazione colla reazione principale. Dato che secondo l'equazione (2) la quantità insufficiente di persolfato lascia intatti 1,75 g. d'acido jodoacetico, potrebbero formarsi da questo per sottrazione di jodio 0,55 g. d'acido succinico; ottenuti 0,47 g. (85,4 %). Ma in qual modo può lo jodio venir sottratto dall'acido jodoacetico? Basandosi sul fatto, che l'acido succinico può ad es. formarsi dall'acido bromoacetico con polvere d'argento a 130° secondo *Steiner*¹⁾, oppure l'estere dell'acido succinico dall'estere metilico dell'acido bromoacetico con magnesio secondo *Spencer* e

¹⁾ B. 7, 184 (1874).

*Crewdson*¹⁾ o con mercurio secondo *Vandevelde*²⁾, è probabile così una formazione dell'acido succinico per riduzione³⁾.

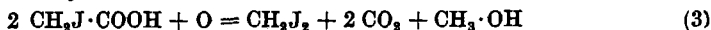
Io ho tentato di eseguire questa riduzione con formaldeide, ottenni però sempre acido acetico: nello stesso modo si comportarono riduzioni con polvere di bronzo. La riduzione porta sempre troppo lontano. Bisogna ammettere che le condizioni siano più favorevoli nel miscuglio reagente e che ogni volta una piccola parte dell'acido jodoacetico venga sottoposta a questa riduzione.

3. *Ossidazione dell'acido jodoacetico con quantità variabili di persolfato di potassio.*

Impiegando 1 g. mol. di persolfato potassico (14,53 g.) per 1 g. mol. d'acido jodoacetico (10 g.) secondo l'equazione (2) si formarono dopo 7 ore di riscaldamento a 85° 6,40 g. di joduro di metilene (in luogo di 7,203 g.); accanto furono trovati 0,3 g. d'acido succinico. Il rendimento in joduro di metilene è leggermente migliore in confronto a quello dell'esperimento con 12 g. di persolfato di potassio. Se si impiega invece solo la metà del persolfato, 7,25 g. per 10 g. d'acido jodoacetico, si formano ancora, 5,8 g. di joduro di metilene (corrispondenti a 81,9% del contenuto in jodio dell'acido jodoacetico) e 0,3 g. d'acido succinico.

Soltanto diminuendo la quantità del persolfato ad un quarto di quella calcolata secondo l'equazione (2) si ebbe un abbassamento considerevole del rendimento in joduro di metilene; esso diede questa volta 2,7 g. accanto a 0,4 g. d'acido succinico.

Perciò l'equazione rappresentante la formazione dello joduro di metilene si deve evidentemente formulare con 1 g. at. d'ossigeno per 2 g. mol. d'acido jodoacetico:



In vero l'alcool metilico supposto qui come prodotto non fu trovato negli esperimenti con persolfato potassico; io trovai sempre solo formaldeide.

4. *Perossido di-jodoacetilico e la sua decomposizione.*

In base all'analogia tra l'elettrolisi e l'ossidazione con persolfato, cercai ora di stabilire se si possa considerare il perossido di-jodoacetilico o il peracido jodoacetico come prodotti intermedi della formazione dello joduro di metilene. Contro l'ipotesi del peracido come prodotto intermedio sta realmente l'osservazione che il persolfato in presenza di carbonato di potassio in eccesso, dove quindi, riferendosi alla reazione di *Hofer* e *Moest*, l'alcali dovrebbe causare l'idrolisi del perossido di-jodoacetilico, non fornisce a partire dall'acido jodoacetico nè joduro di metilene, nè acido succinico.

¹⁾ Soc. 93, 1826 (1908).

²⁾ Bull. acad. roy. Belgique [3], 34, 894 (1897).

³⁾ Una eliminazione di jodio per ossidazione fornirebbe acido jodico accanto ad acido succinico; non si poté trovare però nessuna traccia d'acido jodico.

a) Per la preparazione del perossido di-jodoacetilico mi servii del metodo di *H. Gelissen*¹⁾ ricorrendo all'acqua ossigenata e alla piridina. In un miscuglio di 11 cm³ di perossido d'idrogeno al 3% (1 g. mol.) e di 3,2 g. di piridina (4 g. mol.) raffreddato a 0° si lasciano cadere a gocce, agitando di continuo 4,1 g. (2 g. mol.) di cloruro jodoacetilico²⁾ preparato di fresco. Il perossido di-jodoacetilico, che precipita sotto forma di fiocchi giallognoli, si filtra in fretta attraverso un filtro raffreddato, si spalma su un piatto poroso e si secca in essiccatore a vuoto sopra acido solforico concentrato; si volatilizza con ciò un po' di jodio libero ed il prodotto diventa bianco: p. f. 50—52°, temp. di decomposizione 70—80°. Il perossido detona vivacemente in seguito a percussione o per riscaldamento su lamina di platino. È difficilmente solubile in etere, facilmente in acetone: non si lascia conservare a lungo.

0,2970 g. sost. diedero 0,3693 g. AgJ
 0,1235 g. sost. richiesero 5,60 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titolo 1,005)
 $C_4H_4O_4J_2$ calc. J 68,63 O attivo 4,33%
 trov. „ 67,22 „ „ 3,65%
 Contenuto in perossido 84,3 %.

b) Una decomposizione del perossido di-jodoacetilico con formazione di joduro di metilene riesce nel miglior modo in presenza d'acqua, scaldando leggermente così da ottenere uno sviluppo regolare di gas; s'innalza infine la temperatura fino all'ebollizione. Lo joduro di metilene venne trattenuto nel pallone di decomposizione per mezzo d'un refrigerante a reflusso e la sua quantità determinata misurando con una micropipetta. L'anidride carbonica che si sviluppa viene raccolta in un piccolo apparecchio d'assorbimento a potassa caustica. L'insieme degli apparecchi, che furono riempiti dapprima con ossigeno, venne alla fine della reazione lavato con questo gas. Si trovò come prodotto gassoso oltre ad anidride carbonica soltanto un po' di ossido di carbonio (p. es. 4 cm³ partendo da 1,7319 g. di perossido di-jodoacetilico). Si potè invece isolare dalla soluzione dell'alcool metilico.

Non si trovò presenza di acido succinico, e tanto meno di acido glicolico che avrebbe dovuto formarsi per saponificazione.

Un esperimento quantitativo con 0,5470 g. di perossido di-jodoacetilico al 76,5% (corrispondenti a 0,4185 g. $C_4H_4O_4J_2$ accanto a 0,1285 g. d'acido jodoacetico) e 40 cm³ d'acqua diede 0,0440 g. CO₂, 0,132 g. CH₂J₂, 0,0254 g. CH₃·OH³⁾ (determinato per ossidazione a formaldeide pesata dopo distillazione come esametilen-tetrammina (0,0186 g.)) e 0,1950 g. d'acido jodoacetico (oltre a quello contenuto nel prodotto).

¹⁾ Diss. 1925, pag. 45.

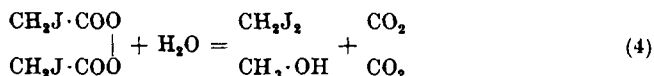
²⁾ *E. Abderhalden e Guggenheim*, B. 41, 2853 (1908).

³⁾ Valore trovato un po' troppo alto.

Il bilancio dei prodotti impiegati ed ottenuti, calcolato in grammi di carbonio da:

impiegati	0,4185 g.	$C_2H_4O_4J_2$	corrispondenti a	0,0543 g.	C
ottenuti	0,132 g.	CH_2J_2		0,0050 g.	C
	0,044 g.	CO_2		0,0120 g.	.. (1 g. mol. CH_2J_2 su 2,03 g. mol. CO_2)
	0,195 g.	$CH_3J \cdot COOH$		0,0252 g.	..
	0,0186 g.	$C_6H_{12}N_4$		0,0095 g.	..
			somma	0,0526 g.	C cioè 96,7% della quantità impiegata.

Da queste esperienze ne deriva il seguente schema della formazione dello joduro di metilene:



Ora questo è in contraddizione coll'equazione (2), poichè là si aveva *un* atomo d'ossigeno per *una* molecola d'acido jodoacetico, in ottima concordanza però coll'equazione (3). *Un*'atomo d'ossigeno è già sufficiente per ossidare *due* molecole d'acido jodoacetico a perossido e per avviare in tal modo la formazione di joduro di metilene.

c) Decomposizione del perossido di-jodoacetilico in presenza d'acqua di jodio. La teoria dei radicali di *Kaufler* e *Herzog*¹⁾ presuppone che il secondo atomo dello joduro di metilene venga in certo qual modo dall'esterno; secondo essa i radicali CH_2J- , formati dagli anioni jodoacetati, reagiscono collo jodio liberatosi contemporaneamente. Se la decomposizione dei perossidi diacilici fornisce gli stessi prodotti ultimi dell'elettrolisi, si può allora supporre anche per esse la formazione di radicali come prodotti intermedi. Si eseguì perciò un esperimento con 1 g. di perossido di-jodoacetilico in 550 cm³ d'acqua di jodio, che per titolazione conteneva 0,5 g. di jodio. A completa decomposizione e formazione di joduro di metilene si poterono dosare ancora nell'acqua di jodio 0,495 g. di jodio. L'intera quantità di jodio dello joduro di metilene proviene quindi dalla parte intatta della molecola dell'acido jodoacetico: nell'equazione bisogna tener conto di questo fatto.

È da accennarsi ancora per completare, che il perossido di-jodoacetilico, non dà joduro di metilene sotto l'azione dei raggi ultravioletti; qui ha luogo solamente ripristinazione d'acido jodoacetico.

5. Ossidazione dell'acido monocloroacetico con persolfato di potassio.

L'ossidazione dell'acido monocloroacetico con persolfato di potassio ha luogo in modo analogo a quella dell'acido monojodoacetico; la temperatura s'innalza da sè, una volta avviata la reazione, e lo sviluppo gassoso è molto vivace. Il cloruro di metilene, molto volatile, viene condensato con miscele refrigeranti energiche; esso bolle dopo essiccamento a 40—41°.

0,1418 g. sost. diedero 0,4803 g. AgCl
 CH_2Cl_2 calc. Cl 83,49 trov. Cl 83,79%

¹⁾ loc. cit.

Per la determinazione quantitativa feci passare i gas dal pallone di decomposizione attraverso una piccola bottiglia di lavaggio con potassa caustica concentrata e infine in un tubo di vetro contenente calce viva esente da ioni cloro e riscaldato in un forno da combustioni.

Dopo ossidazione di 0,5642 g. d'acido cloroacetico con 1,6 g. di persolfato (vale a dire 0,99 atomi d'ossigeno per 1 g. mol. d'acido cloroacetico) durante 4 ore a bagno maria e dopo lavaggio dell'apparecchio con azoto, si lasciarono precipitare dalla calce 0,4222 g. di cloruro d'argento, corrispondenti a 0,1044 g. Cl, mentre i 0,5642 g. d'acido cloroacetico impiegati ne contenevano 0,2116 g.; il rendimento raggiunge in questo caso solo 49,3%. L'acido succinico non si forma; anche in un'esperienza in grande con 50 g. d'acido cloroacetico non se ne riscontrò nessuna traccia. Come prodotti secondari si rintraccia soltanto formaldeide. Un'ossidazione in soluzione alcalina per carbonato ebbe altrettanto poco successo come quella corrispondente per l'acido jodoacetico¹⁾; essa diede come unico prodotto l'acido ossalico (poichè si ebbe formazione naturalmente d'acido glicolico a partire dall'acido monocloroacetico per azione della soluzione alcalina).

6. Decomposizione del perossido di-cloroacetilico.

Il perossido di-cloroacetilico $C_4H_4O_4Cl_2$ descritto da *L. Vanino* e *E. Uhlfelder*²⁾ si può preparare in modo migliore che seguendo le istruzioni dello scopritore secondo il metodo di *H. Gelissen* lasciando cadere lentamente a freddo 2,3 g. di cloruro di cloroacetile in una miscela di 10 g. d'acqua ossigenata al 3% e di 3,2 g. di piridina; esso è molto igroscopico, esplose per sfregamento colla spatola su piatto poroso. p. f. 35°; temp. di decomposizione 70—80°.

0,0464 g. sost. diedero 0,0708 g. AgCl

0,1450 g. sost. richiesero 16,5 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titolo 0,8872)

$C_4H_4O_4Cl_2$ calc. Cl 37,93 O attivo 8,56%

trov. „ 37,75 „ „ 8,08%

Contenuto in perossido 94,38%.

Per riscaldamento con acqua il perossido di-cloroacetilico subisce solamente saponificazione ad acido cloroacetico; anche l'acqua di cloro non s'adatta allo scopo. Neppure una decomposizione nel senso della formazione di cloruro di metilene servendosi di reattivi esenti d'acqua, cloro od acido cloridrico gassosi non ebbero alcuna riuscita. Soltanto l'acido cloridrico in soluzione acquosa dirige la decomposizione del perossido di-cloroacetilico sulla giusta via.

Per determinare il rendimento in cloruro di metilene durante questa reazione, mi servii nuovamente del tubo a calce viva riscaldato in un forno. Per assicurarmi che l'acido cloridrico gassoso non si volatilizzi e giunga così nel tubo a calce, collocai ora due bottiglie di lavaggio con potassa caustica 1 : 2; oltre a ciò limitai la concentrazione dell'acido, che servì per la decomposizione, a 15% fino a 20% al più, assicurandomi mediante esperimenti in bianco che riscaldando acido cloridrico al 20% da solo, senza perossido di-cloroacetilico, alla stessa temperatura e per la stessa durata dell'esperienza non giungesse nel tubo a calce nessun composto di cloro. Anche una miscela di acido cloridrico ed acqua di cloro non cagionò nessun contenuto in cloro nel tubo a calce.

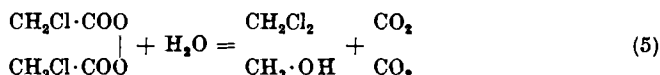
0,6146 g. di perossido di-cloroacetilico al 99,4% di contenuto in perossido furono scaldati lentamente a bagno maria con 24—25 cm³ d'acido cloridrico al 15%. Il perossido

¹⁾ cfr. principio del capitolo 4.

²⁾ B. 33, 1043 (1900).

fonde dapprima, poi comincia la reazione con sviluppo di gas. Per ultimo i prodotti volatili vengono spinti nel tubo a calce mediante una corrente d'azoto. Si ottennero 0,1058 g. AgCl corrispondenti a 0,0262 g. cloro, mentre coi 0,6146 g. di perossido di-cloroacetilico erano stati introdotti 0,2331 g. di cloro. Il rendimento ammonta perciò a 11,2%. Un secondo esperimento diede 9% di rendimento. La reazione è avvenuta perciò in modo analogo a quella del perossido di-jodoacetilico; mentre però in quel caso basta l'acqua per avviarla, occorre in questo l'acido cloridrico. Quest'acido non si lascia sostituire da altri acidi, ad es. dall'acido solforico.

La formulazione è analoga a quella per il perossido di-jodoacetilico

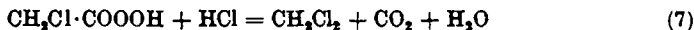


La reazione non si manifesta però così facilmente come per il composto iodato.

Alla domanda, perchè proprio l'acido cloridrico sia necessario come medio per questo esperimento, si può rispondere con un'altra ipotesi, in relazione ad un esperimento di H. Erlenmeyer¹⁾ eseguito ricorrendo a peracido acetico e bromuro di potassio. Qui si ebbe formazione di bromuro di metile secondo



Il perossido di-cloroacetilico potrebbe quindi venir saponificato in primo luogo a peracido cloroacetico, e questo darebbe poi con acido cloridrico, in modo del tutto analogo al peracido acetico, il cloruro di metilene.



Se si ammette una tale reazione, si viene naturalmente a rompere l'analogia tra l'ossidazione dell'acido jodoacetico e quella dell'acido cloroacetico.

7. Peracido cloroacetico.

Per provare sperimentalmente l'ipotesi espressa nell'equazione (7), preparai il peracido cloroacetico²⁾, facendo agire 1 cm³ di perossido d'idrogeno concentrato su 2 g. d'anidride cloroacetica in presenza di 1 g. d'acido solforico concentrato raffreddando con cura. Dopo un riposo di 6 ore si distilla sotto 3,5—4 mm. di pressione; p. eb. 33—34° (con decomposizione parziale).

Preparato di fresco esplose violentemente, perde però questa proprietà dopo poche ore.

0,1340 g. sost. richiesero 23,00 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ (Titolo 0,8872)

C₂H₃O₃Cl O attivo calc. 14,48
 " " trov. 12,18%

Contenuto in peracido 81,41%

Il peracido cloroacetico non fornisce cloruro di metilene nè per debole riscaldamento nè per esplosione nella bomba, nè per trattamento alla lampada a mercurio; perde invece semplicemente il suo ossigeno attivo. Altrettanto poco successo ebbero esperimenti con acido cloridrico gassoso e acquoso; ha sempre luogo ossidazione istantanea dell'acido cloridrico e il peracido è distrutto.

Evidentemente solo il perossido di-cloroacetilico è in grado di fornire il cloruro di metilene.

¹⁾ Helv. 8, 792 (1925).

²⁾ Riferendomi alle istruzioni di J. d'Ans e W. Frey B. 45, 1848 (1912).

8. *Riassunto dei risultati.*

1. Per ossidazione dell'acido jodoacetico con persolfato di potassio si forma sempre oltre a joduro di metilene anche un poco d'acido succinico.

2. La formazione dell'acido succinico è indipendente dalla formazione dello joduro di metilene; essa dovrebbe essere basata sulla riduzione dell'acido jodoacetico mediante formaldeide.

3. Lo joduro di metilene si forma pure a partire dal perossido di-jodoacetilico (preparato per la prima volta) per trattamento a caldo con acqua, con rendimento superiore al 40%. *Si deve perciò ritenere il perossido di-jodoacetilico come prodotto intermedio tanto dell'elettrolisi dell'acido jodoacetico come dell'ossidazione di questo con persolfato di potassio.*

4. L'opinione sin qui ammessa, secondo la quale la preparazione elettrochimica dello joduro di metilene con formazione intermedia di radicali CH_2J^- e addizione a questi di jodio, viene confutata sperimentalmente.

5. L'acido monocloroacetico dà tanto per elettrolisi (*Kaufler e Herzog*) come per ossidazione con persolfato potassico cloruro di metilene; il rendimento è però molto più basso che nelle corrispondenti esperienze con acido jodoacetico.

6. Il perossido di-cloroacetilico scaldato con acido cloridrico in soluzione acquosa dà cloruro di metilene.

7. Il peracido cloroacetico (preparato per la prima volta) si decompone con messa in libertà d'ossigeno oppure agisce come ossidante; esso non è evidentemente da considerarsi come prodotto intermedio della formazione del cloruro di metilene.

Questo lavoro venne eseguito sotto la direzione del Prof. Dr. Fr. Fichter, al quale non solo per la sua assidua premura ma anche per i suoi proficui suggerimenti di cui mi fu sempre largo, mi sento in dovere di porgere i miei più sentiti ringraziamenti.

Basilea, Istituto di chimica inorganica, Aprile 1932.

Pflanzenfarbstoffe XLIII¹⁾. Zur Kenntnis der Carotinoide der Blüten
von P. Karrer und A. Notthafft.

(26. VIII. 32.)

Die Untersuchungen der Carotinoide aus gelben Blüten haben in der letzten Zeit mehrere neue Erkenntnisse gefördert. So wurde von R. Kuhn und Mitarbeitern in *Viola tricolor* das Violaxanthin²⁾, in den Blüten des Löwenzahns das Taraxanthin³⁾ entdeckt, und L. Zechmeister⁴⁾ isolierte aus den braungelben Calendulablüten Lycopin, welches vorher nur in Früchten aufgefunden worden war.

Zahlreiche andere gelbe Blumen enthalten nach Untersuchungen von R. Kuhn und A. Winterstein⁵⁾ Xanthophyll-ester, so diejenigen von *Arnica montana*, *Cheiranthus Senneri*, *Doronicum Pardalianches*, *Helenium autumnale*, *Helenium grandicephalum*, *Heliopsis scabrae major*, *Heliopsis scabrae cinniaeflorae*, *Narcissus pseudonarcissus*, *Silphium perfoliatum*, *Tagetes aurea*, *Tagetes patula nana* und *Tropaeolum majus*. Es scheint indessen, dass der Nachweis des Xanthophylls in manchen dieser Blüten nur spektroskopisch erbracht wurde. Aus *Tagetes grandiflora* und anderen *Tagetes*-arten, aus *Helenium autumnale*, *Rudbeckia Neumannii*, *Helianthus annuus*^{6) 7)} und *Tropaeolum* wurde es isoliert⁷⁾.

Wir selbst haben ebenfalls verschiedene gelbe Blüten bezüglich des Vorkommens von sauerstoffhaltigen Carotinoiden geprüft. Da aber der spektroskopische Nachweis allein immer mit gewissen Unsicherheiten verbunden ist, teilen wir nur jene Fälle mit, in denen es gelungen ist, die Pigmente krystallisiert abzuscheiden.

Xanthophyll wurde aus Blüten von *Caltha palustris* L., *Trollius europaeus* L. und *Ranunculus arvensis* L. isoliert, ferner neben Violaxanthin aus *Tragopogon pratensis* L. (Subspezies *orientalis*); Violaxanthin konnte aus *Tragopogon pratensis*, *Laburnum* und *Sinapis officinalis* erhalten werden. Über das Vorkommen von Taraxanthin in *Tussilago farfara* wurde früher berichtet⁸⁾.

¹⁾ XLII. Mitteilung, *Helv.* **15**, 1158 (1932).

²⁾ *B.* **64**, 326 (1931).

³⁾ *Z. physiol. Ch.* **200**, 108 (1931).

⁴⁾ L. Zechmeister und L. v. Chohnoky, *Z. physiol. Ch.* **208**, 26 (1932).

⁵⁾ *Naturwiss.* **1930**, 754.

⁶⁾ L. Zechmeister und P. Tuzson, *B.* **63**, 3203 (1930).

⁷⁾ R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer, *Z. physiol. Ch.* **197**, 141 (1931). — L. Zechmeister und P. Tuzson, *B.* **63**, 3203 (1930).

⁸⁾ P. Karrer und R. Morf, *Helv.* **15**, 863 (1932).

Alle erwähnten Carotinoide liegen in den Blüten in veresterter Form vor. Sie sind nicht die einzigen, wohl aber die in überwiegender Menge in den betreffenden Blüten auftretenden Pigmente. Die meisten gelben Blumen enthalten u. a. auch etwas Carotin.

Als neues Vorkommen des Lycopins in Blüten ist dasjenige in *Dimorphoteca aurantiaca* (dunkelorange) erwähnenswert; ferner fanden wir, dass die hellgelben Calendulaarten kein (oder höchstens Spuren) Lycopin produzieren, während die gelbroten, dunkeln Varietäten, wie *Zechmeister* nachwies¹⁾, dieses Pigment reichlich führen. Es zeigt sich durch diese Beispiele erneut, wie verschieden die Pigmentskala bei botanisch sich nahestehenden Arten sein kann.

Senecio Doronicum L. (Gemswurz) enthält als Hauptpigment Zeaxanthin, welches sich daraus leicht krystallisiert gewinnen lässt; vielleicht kommen daneben Spuren anderer Phytoxanthine vor. Dem Zeaxanthin war man bisher in Blüten nicht begegnet; es tritt indessen als Blütenpigment ebenfalls auf, ist also nicht auf Früchte beschränkt. Ausser Fucoxanthin, Capsanthin, Bixin und Azafrin sind jetzt alle Carotinoide in Blüten nachgewiesen.

Die Carotinoide sind aber keineswegs für gelbe Blüten typisch. Wir finden sie auch in manchen blauen, violetten und roten. So enthalten violettblaue Wicken (Maroon „Kastanienbraun“) Lycopin (spektroskopisch nachgewiesen). Über die Carotinoidpigmentierung nicht gelber Blumen soll später eingehender berichtet werden.

*R. Kuhn*²⁾ hat vor einiger Zeit den Vorschlag gemacht, das Blattxanthophyll in „Lutein“ umzutaufen und die sauerstoffhaltigen Pigmente der Carotinreihe allgemein als „Xanthophylle“ zu bezeichnen. Abgesehen von historischen Erwägungen — der Name Xanthophyll wurde schon von *Berzelius* für das „Blattgelb“ geprägt — erregt dieser Vorschlag auch sonst Bedenken. Es ist nicht üblich, den Namen eines Stoffes, welcher als Gemisch erkannt wurde (Lutein), auf eine unter anderer Bezeichnung lange bekannte, vielleicht einheitliche Substanz (Xanthophyll) zu übertragen. Auch werden Verwechslungen dadurch erleichtert, wie ein Blick auf die neueste Literatur erkennen lässt.

Wir möchten die Bezeichnung Xanthophyll für das aus dem grünen Blatt isolierte Carotinoid $C_{40}H_{56}O_2$ beibehalten und schlagen vor, die sauerstoffhaltigen Pigmente der Carotinreihe (mit 40 C-Atomen) als Phytoxanthine zu benennen. Sie werden so durch einen bisher nicht verwendeten Ausdruck zusammengefasst, in dem ein Teil ihrer eigenen Namen enthalten ist (Xantho-phyll, Zeaxanthin, Viola-xanthin, Tara-xanthin, Fuco-xanthin) und gleichzeitig wird damit auf den Ort ihrer Bildungsstätte, die Pflanzen, hingewiesen.

¹⁾ *L. Zechmeister* und *L. v. Chohnoky*, *Z. physiol. Ch.* **208**, 26 (1932).

²⁾ *Z. physiol. Ch.* **197**, 141 (1981).

Xanthophyll in	Violaxanthin in	Taraxanthin in	Lycopin in	Crocin in
Taraxacum officinale ¹⁾	Viola tricolor ⁶⁾	Taraxacum officinale ⁶⁾	Calendula officinalis ⁸⁾	Cedrela toona Roxb. ⁹⁾ ¹⁰⁾
Tagetes grandiflora ²⁾	Tragopogon pratensis ⁴⁾	Tussilago farfara ⁷⁾	Dimorphoteca aurantiaca (Dunkelgelb ⁴⁾)	Nycanthes arbor tristis L. ⁹⁾ ¹⁰⁾ ¹¹⁾
Helenium autumnale ²⁾	Laburnum ⁴⁾			Crocus luteus ¹²⁾
Rudbeckia Neumannii ²⁾	Sinapis officinalis ⁴⁾			Verbascum Thapsus L. ¹³⁾
Helianthus annuus ²⁾ ³⁾	Calendula officinalis ⁸⁾			
Caltha palustris ⁴⁾			Carotin in	Zeaxanthin in
Trollius europaeus ⁴⁾				
Ranunculus arvensis ⁴⁾				
Tragopogon pratensis ⁴⁾			Calendula officinalis ⁸⁾	Senecio Doronicum L. ⁴⁾
Tropaeolum ⁵⁾				

- 1) P. Karrer und H. Salomon, Helv. 13, 1063 (1930).
- 2) R. Kuhn, A. Winterstein, E. Lederer, Z. physiol. Ch. 197, 141 (1931).
- 3) L. Zechmeister und P. Tuzson, B. 63, 3203 (1930).
- 4) P. Karrer und A. Nothhaft, diese Abhandlung.
- 5) R. Kuhn und A. Winterstein, B. 64, 326 (1931).
- 6) R. Kuhn und E. Lederer, Z. physiol. Ch. 200, 108 (1931).
- 7) P. Karrer und R. Morf, Helv. 15, 863 (1932).
- 8) L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Z. physiol. Ch. 208, 26 (1932).
- 9) A. G. Perkin, Soc. 101, 1538 (1912).
- 10) E. G. Hill, Soc. 91, 1501 (1907).
- 11) R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. 12, 496 (1929).
- 12) R. Kuhn, A. Winterstein, W. Wiegand, Helv. 11, 716 (1928).
- 13) L. Schmid und E. Kottler, M. 59, 341 (1932).

Bis jetzt sind in gelben Blüten die Kohlenwasserstoffe Carotin und Lycopin sowie die Phytoxanthine Xanthophyll, Zeaxanthin, Violaxanthin und Taraxanthin mit Sicherheit nachgewiesen worden. Ferner scheint Crocetin darin öfters vorzukommen.

Die Zusammenstellung S. 1197 orientiert über die bisher aus Blüten isolierten Carotinoide. Die nur auf spektroskopischen Beobachtungen fussenden Angaben, die sehr zahlreich sind (vgl. z. B. *Palmer, Carotinoids and related pigments. New York 1922*), aber vermutlich mancher Revision bedürfen, werden hier nicht aufgeführt.

Zusammen mit *S. Biasutti* wurden einige Zeaxanthin-fettsäure-ester dargestellt, wobei die von *Karrer* und *Ishikawa*¹⁾ s. Z. zur Synthese der Xanthophyll-ester benutzte Arbeitsweise Anwendung fand. Auch bei den Zeaxanthin-estern sinken die Schmelzpunkte mit zunehmender Grösse der Säurekomponente. Sie liegen von den Schmelzpunkten der entsprechenden Xanthophyllverbindungen nicht weit ab.

	Smp. der Xanthophyll- ester	Smp. der Zeaxanthin- ester
Diacetat	172 ⁰¹⁾	—
Dipropionat	138 ⁰¹⁾	142 ⁰
Di-n-butyrat	156 ^{0(?)¹⁾}	132 ⁰
Di-n-valerat	128 ⁰¹⁾	125 ⁰
Di-n-capronat	117 ⁰¹⁾	117—118 ⁰
Di-n-oenanthat	111 ⁰¹⁾	—
Di-n-caprylat	108 ⁰¹⁾	107 ⁰
Di-n-laurat	—	104 ⁰²⁾
Di-n-palmitat	89 ⁰¹⁾	97 ⁰²⁾
Di-n-stearat	89 ⁰¹⁾	95 ⁰²⁾

Experimentelles.

1. *Caltha palustris* (Dotterblume).

2,6 kg frisch gepflückte Dotterblumen werden noch am gleichen Tag von den grünen Stielen und Kelchen getrennt, im Dampftrockenschrank etwa 8 Stunden bei ca. 50⁰ vollkommen getrocknet, zu einem ganz feinen Pulver verrieben, gesiebt und die 165 g trockenes Blütenpulver mit 350 cm³ Petroläther übergossen. Die Mischung blieb in dicht verschlossener Flasche (in Kohlendioxyd-Atmosphäre) vier Tage lang stehen. Hierauf haben wir abgenutscht, das Blütenmehl mit 150 cm³ Petroläther nachgewaschen, Extrakt und Wasch-

¹⁾ Helv. 13, 1099 (1930).

²⁾ R. Kuhn, Winterstein, Kaufmann, B. 63, 1489 (1930).

flüssigkeit vereinigt, filtriert und zum Verseifen mit 20 cm³ Methylalkohol, in welchem man 1,35 g Natrium gelöst hatte, versetzt. Man schüttelte gut durch und liess das Reaktionsgemisch ca. 14 Stunden dicht verschlossen stehen. Die dunkel rot-orange gefärbte Lösung war jetzt zähflüssig geworden; sie wurde im Scheidetrichter mit 25 cm³ 90-proz. Methanol versetzt, sehr kräftig durchgeschüttelt und eine Stunde stehen gelassen, wobei Entmischung eintrat. Die dunkel gefärbte alkoholische Schicht wurde abgetrennt, der petrolätherische Rückstand nochmals mit 20 cm³ 90-proz. Methanol versetzt und erneut kräftig durchgeschüttelt. Dabei bildete sich eine zweite Alkoholschicht. Beide alkoholischen Extrakte wurden vereinigt, mit Petroläther im Scheidetrichter überschichtet und unter Schütteln tropfenweise mit Wasser versetzt. Nach Zusatz einer genügenden Menge Wasser fällt der Farbstoff, vermischt mit Sterinen, flockig aus. Er wurde abgenutscht und in wenig Methylalkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert. Aus dem Filtrat liess sich nach Zugabe von mehr Wasser eine weitere Menge Farbstoff gewinnen.

Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren 178—180°

Absorptionsspektrum in CS ₂	507	475	445 mμ
in CHCl ₃	487	456,5	mμ

Somit liegt Xanthophyll vor.

2. *Trollius europaeus*.

Von allen grünen Anteilen sorgfältig gereinigte Trollblumen, 4 kg, wurden bei ca. 40° vorgetrocknet, im Dampftrockenschrank vollkommen gedörst, fein verrieben, das Pulver gesiebt und unter Kohlendioxyd mit Petroläther angesetzt.

450 g trockenes Blütenpulver blieben 24 Stunden im Petroläther liegen und wurden dann abgenutscht. Das intensiv gelbe Filtrat haben wir mit einer Lösung von 1,8 g Natrium in 35 cm³ absolutem Methylalkohol verseift. Nach 24-stündigem Stehen, wobei die Lösung häufig umgerührt wurde, setzte man 40 cm³ 90-proz. Methylalkohol zu; nach kräftigem Schütteln trennte sich die alkoholische Schicht von der Petrolätherphase unter Aufnahme des grössten Teiles des Farbstoffes. Eine zweite Menge Alkohol zog nur noch sehr wenig Farbstoff aus dem stark entfärbten Petroläther heraus.

Der erste alkoholische Extrakt wurde filtriert und im Scheidetrichter nach Überschichten mit Petroläther unter kräftigem Schütteln mit wenig Wasser versetzt. Nach einigem Stehen schied sich der Farbstoff an der Trennungsfäche beider Schichten aus. Er wurde abgenutscht, in ganz wenig Methylalkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert. Smp. ca. 180°.

Absorptionsspektrum in CS ₂ :	508,5	476	445 mμ.
--	-------	-----	---------

Somit liegt Xanthophyll vor.

3. *Ranunculus arvensis* (Ackerhahnenfuss).

2,5 kg Hahnenfussblüten wurden sofort, nachdem sie gesammelt waren, im Dampftrockenschrank bei ca. 60° getrocknet, zu einem feinen Pulver verrieben, dieses gesiebt und mit 1,3 Liter Petroläther angesetzt. Nach 36 Stunden wurde abgenutscht, die goldbraun gefärbte Lösung filtriert und zum Verseifen mit einer Lösung von 2 g Natrium in 35 cm³ Methylalkohol vermischt. 24 Stunden später fügte man 40 cm³ 90-proz. Methylalkohol hinzu; nach kräftigem Schütteln trennten sich die alkoholische und petrolätherische Schicht, wobei der Farbstoff grösstenteils in den Alkohol ging. Diesen trennten wir ab, versetzten den Rückstand mit weiteren 20 cm³ 90-proz. Methanol und gewannen so einen zweiten alkoholischen Auszug, welchen man mit dem ersten vereinigte. Nach Filtration wurde er mit Petroläther überschichtet und tropfenweise mit Wasser versetzt, worauf der Farbstoff allmählich ausfiel. Er wurde abgenutscht, aus Methylalkohol umkrystallisiert. Smp. 185°.

Absorptionsspektrum in CS ₂	507,5	475 m μ
in CHCl ₃	487	456 m μ

Es handelt sich somit um Xanthophyll.

4. *Tragopogon pratensis*.

Insgesamt haben wir 7 kg Blüten von *Tragopogon* gesammelt. Jede Blüte wurde einzeln von allen grünen Anteilen befreit und nur der gelb gefärbte Teil verwendet. Nach vollkommenem Dörren im Dampftrockenschrank haben wir die Blüten fein verrieben, gesiebt und 680 g trockenes Pulver mit 3,5 Liter Petroläther angesetzt. 24 Stunden später wurde abgenutscht und das Filtrat zwecks Verseifung der Farbstoffester mit 65 cm³ Methylalkohol, der 4 g Na gelöst enthielt, versetzt. Unter öfterem Umschütteln blieb die Lösung 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit war eine beträchtliche Menge von Sterinen in Form weisser Körnchen ausgefallen; diese wurden abgenutscht und die Lösung zweimal mit je 30 cm³ 90-proz. Methylalkohol ausgeschüttelt. Nur langsam trennten sich die Schichten. Die dunkelgefärbten alkoholischen Auszüge wurden filtriert und im Scheidetrichter nach Überschichten mit Petroläther tropfenweise unter Schütteln mit Wasser versetzt. Der Farbstoff schied sich als ölige Zwischenschicht aus; diese wurde in Methylalkohol aufgenommen und durch Zusatz von Wasser das Pigment erneut gefällt. Den abgenutschten Farbstoff haben wir aus Methylalkohol umkrystallisiert. Er schmolz bei 181° (unkorr.).

Absorptionsspektrum in CS ₂	501	469 m μ
in CHCl ₃	482	454 m μ

Beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit dem gleichen Volumen 25-proz. Salzsäure färbte sich die Salzsäureschicht intensiv blau.

Obwohl das Absorptionsspektrum mit demjenigen des Violaxanthins nahezu übereinstimmte, war das krystallisierte Präparat noch nicht einheitlich. Die chromatographische Analyse an Calciumcarbonat liess erkennen, dass es noch eine kleine Menge Xanthophyll enthielt. Zu diesem Zweck wurde es in einer Mischung gleicher Teile Benzol und Petroläther gelöst, die Lösung durch eine Calciumcarbonatsäule filtriert und die breite obere von der schmäleren unteren Adsorptionsschicht getrennt. Nach der Elution besass das aus der oberen Adsorptionsschicht stammende Präparat in Schwefelkohlenstoff folgende Absorptionsmaxima:

501 469 440 m μ

welche mit denjenigen des Violaxanthins übereinstimmen. Das aus der unteren Schicht abgelöste Pigment wies in Schwefelkohlenstoff die Absorptionsmaxima

508 475 m μ

auf, war somit Xanthophyll.

5. *Laburnum* (Goldregen).

Als Ausgangsmaterial dienten uns 46,5 kg Blüten von Goldregen. Nach 12-stündigem Vortrocknen auf dem Heizkessel gelangten die sorgfältig von allen grünen Anteilen gereinigten Blüten in den Dampftrockenschrank, wurden in ca. 8 Stunden vollkommen getrocknet, nachher fein verrieben, gesiebt und als ganz feines Blütenpulver (4,6 kg) in dicht verschlossenen Pulverflaschen mit Petroläther überschichtet. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abgenutscht, im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ eingeengt und zwecks Verseifung der Farbstoffester pro Liter petrolätherische Lösung mit je 35 cm³ Methylalkoholatlösung, enthaltend 2 g Natrium, versetzt.

Unter häufigem Durchschütteln blieben die Lösungen 24 Stunden stehen. Jetzt wurde je ein Liter mit 35 cm³ 90-proz. Methanol vermischt und kräftig geschüttelt; nach einigem Stehen trennten sich die Schichten. Die alkoholische wurde abgetrennt, filtriert, im kleinen Scheidetrichter mit Petroläther überschichtet und unter energischem Schütteln tropfenweise mit Wasser versetzt. Dabei schied sich der Farbstoff an der Trennungsfläche beider Schichten flockig und stark von Sterinen verunreinigt aus. Er wurde abgenutscht, mit Petroläther nachgewaschen und aus sehr wenig Methylalkohol umkrystallisiert. In Schwefelkohlenstoff zeigte das Präparat folgende Absorptionsmaxima:

500,5 469 440 m μ

Wenn seine ätherische Lösung mit 25-proz. Salzsäure geschüttelt wird, so färbt sich letztere tief blau. Es liegt somit Violaxanthin vor.

6. *Sinapis officinalis* (Ackersenf).

5,5 kg Ackersenfblüten wurden, nach dem Vortrocknen bei Zimmertemperatur, im Dampftrockenschrank vollkommen gedörft, zu einem feinen Pulver verrieben, letzteres gesiebt und die 470 g Trockensubstanz mit 2,5 Liter Petroläther übergossen.

Nach 24 Stunden nutschten wir ab und vermischten das Filtrat mit 70 cm³ Methylalkoholatlösung, enthaltend 5,5 g Natrium. Unter gelegentlichem Schütteln blieb die Lösung 36 Stunden stehen, nach welcher Zeit sie grossenteils gallertartig erstarrte. Nun fügte man 50 cm³ 90-proz. Methanol hinzu, schüttelte kräftig und liess einige Zeit stehen. Nur langsam trennten sich die Schichten. Die alkoholische wurde abgelassen, die petrolätherische nochmals mit Methanol extrahiert. Die vereinigten alkoholischen Extrakte versetzte man unter Petroläther tropfenweise mit Wasser, nutschte den ausgefallenen, sehr unreinen Farbstoff ab, engte die Lösung im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ ein und erzeugte durch Wasserzugabe eine zweite Fällung. Der auf der Nutsche mit Petroläther ausgewaschene unreine Farbstoff wurde mit Ligroin ausgekocht, in Methylalkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert.

Smp. 192° (unkorr.) Absorptionsmaxima in Schwefelkohlenstoff.

500 468 440 m μ

Beim Schütteln der ätherischen Lösung des Pigmentes mit 25-proz. Salzsäure färbt sich diese tief blau. Diese Eigenschaften sprechen für Violaxanthin; der Schmelzpunkt des Präparates lag noch etwas zu tief, doch liess sich die kleine Menge nicht weiter reinigen.

7. *Senecio Doronicum* (Gemswurz-Kreuzkraut).

In der Höhenlage von 2000 bis 2200 m ü. M. Anfang August gesammelte Gemswurzblüten wurden sorgfältig gereinigt, wobei wir nur die Blütenblätter behielten, so dass 1,5 kg Blumen 330 g reine Blütenblätter lieferten. Diese wurden innerhalb von 6 Stunden vollkommen getrocknet, zu einem feinen Pulver verrieben, durch ein feinmaschiges Sieb getrieben und die 32 g Blütenpulver mit 300 cm³ Petroläther angesetzt.

Nach 36 Stunden haben wir die Blüten abgenutscht, die petrolätherische Lösung filtriert, auf 200 cm³ im Vakuum eingengt und zur Verseifung mit 25 cm³ Methylalkoholatlösung, enthaltend 1,2 g Natrium, versetzt. Die Lösung wurde kräftig durchgeschüttelt und 18 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich der rote Farbstoff in Körnchenform ausgeschieden. Er wurde abgenutscht, in Methylalkohol aufgenommen und daraus umkrystallisiert.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 204° (unkorr.).

Absorptionsmaxima in CS₂ 514 482 mμ

In Chloroform war die Verbindung schwach linksdrehend.
Es handelt sich somit um Zeaxanthin.

8. *Dimorphoteca aurantiaca*.

265 g gereinigte und getrocknete Blüten von *Dimorphoteca aurantiaca* wurden zu einem feinen Pulver verrieben und mit 1 Liter Petroläther übergossen. Die Masse blieb 48 Stunden stehen. Hierauf nutschten wir ab und gaben zum Filtrat eine Lösung von 3 g Natrium in 45 cm³ Methanol. Nach 24-stündigem Stehen schüttelte man die Flüssigkeit mit 25 cm³ 90-proz. Methanol aus und trennte die methylalkoholische Schicht ab; hierauf wurde die Petrolätherschicht ein zweites Mal mit 30 cm³ 90-proz. Methylalkohol ausgezogen und schliesslich mit verdünntem Alkohol und zuletzt mit Wasser gewaschen.

Nach dem Verdampfen des Petroläthers im Vakuum verblieb ein gelbbraun gefärbter fester Rückstand, welchen wir mit wenig Petroläther auskochten. Die ungelösten Anteile wurden in 5 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 20 cm³ absolutem Alkohol versetzt. Beim Stehen in der Kälte bildete sich ein Niederschlag, welchen man abnutschte und wiederholt mit Alkohol auskochte, wobei grosse Mengen von Sterinen in Lösung gingen. Nach 6-maligem Auskochen verblieb eine intensiv rot gefärbte Krystallmasse von der Farbe der Lycopinkrystalle, welche wiederholt aus Ligroin umkrystallisiert wurde.

Auch nach öfterem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt noch etwas zu tief, aber das Absorptionsspektrum stimmte genau mit demjenigen des Lycopins überein.

In CS₂ Absorptionsmaxima 548 507 477 mμ

Zeaxanthin-ester. Die Darstellung dieser Ester gelang nach der bei der Veresterung des Xanthophylls benutzten Arbeitsweise¹⁾.

Di-propionsäure-ester. Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Methanol. Smp. 142° (unkorr.).

4,517 mg Subst. gaben 13,400 mg CO₂ und 3,790 mg H₂O

C₄₆H₆₄O₄ Ber. C 81,18 H 9,48%
Gef. „ 80,91 „ 9,39%

Di-buttersäure-ester. Krystallisation aus Benzol-Methanol. Smp. 132°.

4,363 mg Subst. gaben 12,985 mg CO₂ und 3,700 mg H₂O

C₄₈H₆₈O₄ Ber. C 81,30 H 9,67%
Gef. „ 81,17 „ 9,49%

¹⁾ P. Karrer und S. Ishikawa, Helv. 13, 711, 1099 (1930).

Di-valeriansäure-ester. Nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol lag der Smp. bei 125°.

4,550 mg Subst. gaben 13,630 mg CO₂ und 4,050 mg H₂O

C ₅₀ H ₇₂ O ₄	Ber. C 81,46	H 9,85%
Gef. „	81,70	„ 9,96%

Di-capronsäure-ester. Schmelzpunkt nach häufigem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol 117—118°.

4,433 mg Subst. gaben 13,275 mg CO₂ und 3,900 mg H₂O

C ₃₂ H ₇₆ O ₄	Ber. C 81,61	H 10,02%
Gef. „	81,67	„ 9,85%

Di-caprylsäure-ester. Nach mehrfachen Krystallisationen aus Benzol Smp. 107°.

4,355 mg Subst. gaben 13,055 mg CO₂ und 4,060 mg H₂O

C ₃₈ H ₈₄ O ₄	Ber. C 81,89	H 10,32%
Gef. „	81,76	„ 10,43%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XLIV¹⁾.

Einige Beobachtungen über Umsetzungen des Gossypols

von P. Karrer und Ewald Tobler.

(26. VIII 32.)

Der gelbe Farbstoff der Baumwollsamensamen, das Gossypol, besitzt nach Clark²⁾, welcher dieses Pigment in neuerer Zeit am eingehendsten bearbeitet hat, die Bruttoformel C₃₀H₃₀O₈. Obwohl sie durch Analysen des Gossypols und solche zahlreicher Gossypolderivate gut begründet erscheint, könnte sie vielleicht durch weitere Forschungen noch eine kleine Veränderung erfahren; Reindarstellung und Analyse der Gossypolverbindungen sind nicht ohne Schwierigkeiten. Bis auf weiteres übernehmen wir sie aber zur Formulierung der studierten Gossypol-Umsetzungen.

Über die Konstitution des Baumwollsamensamenfarbstoffes ist noch sehr wenig bekannt. Ältere Ansichten von Carruth³⁾, dass die Verbindung der Flavongruppe zugehört, finden in den Eigenschaften des Pigmentes keine Stütze. Gossypol löst sich in Alkalien leicht auf. Die Lösung ist im ersten Moment gelb; nach kurzer Zeit wird die Farbe aber violett, verblasst nachher wieder und bleicht bei längerem Stehen ganz aus. Die erwähnten Farbreaktionen haben ihren Grund

¹⁾ XLIII. Mitteilung, Helv. 15, 1195 (1932).

²⁾ J. Biol. Chem. 75, 725 (1927); 76, 229 (1928); 77, 81 (1928); 78, 159 (1928).

³⁾ Carruth, Am. Soc. 40, 647 (1918).

Di-valeriansäure-ester. Nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol lag der Smp. bei 125°.

4,550 mg Subst. gaben 13,630 mg CO₂ und 4,050 mg H₂O

C ₅₀ H ₇₂ O ₄	Ber. C 81,46	H 9,85%
Gef. „	81,70	„ 9,96%

Di-capronsäure-ester. Schmelzpunkt nach häufigem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol 117—118°.

4,433 mg Subst. gaben 13,275 mg CO₂ und 3,900 mg H₂O

C ₃₂ H ₇₆ O ₄	Ber. C 81,61	H 10,02%
Gef. „	81,67	„ 9,85%

Di-caprylsäure-ester. Nach mehrfachen Krystallisationen aus Benzol Smp. 107°.

4,355 mg Subst. gaben 13,055 mg CO₂ und 4,060 mg H₂O

C ₃₈ H ₈₄ O ₄	Ber. C 81,89	H 10,32%
Gef. „	81,76	„ 10,43%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XLIV¹⁾.

Einige Beobachtungen über Umsetzungen des Gossypols

von P. Karrer und Ewald Tobler.

(26. VIII 32.)

Der gelbe Farbstoff der Baumwollsamensamen, das Gossypol, besitzt nach Clark²⁾, welcher dieses Pigment in neuerer Zeit am eingehendsten bearbeitet hat, die Bruttoformel C₃₀H₃₀O₈. Obwohl sie durch Analysen des Gossypols und solche zahlreicher Gossypolderivate gut begründet erscheint, könnte sie vielleicht durch weitere Forschungen noch eine kleine Veränderung erfahren; Reindarstellung und Analyse der Gossypolverbindungen sind nicht ohne Schwierigkeiten. Bis auf weiteres übernehmen wir sie aber zur Formulierung der studierten Gossypol-Umsetzungen.

Über die Konstitution des Baumwollsamensamenfarbstoffes ist noch sehr wenig bekannt. Ältere Ansichten von Carruth³⁾, dass die Verbindung der Flavongruppe zugehört, finden in den Eigenschaften des Pigmentes keine Stütze. Gossypol löst sich in Alkalien leicht auf. Die Lösung ist im ersten Moment gelb; nach kurzer Zeit wird die Farbe aber violett, verblasst nachher wieder und bleicht bei längerem Stehen ganz aus. Die erwähnten Farbreaktionen haben ihren Grund

¹⁾ XLIII. Mitteilung, Helv. 15, 1195 (1932).

²⁾ J. Biol. Chem. 75, 725 (1927); 76, 229 (1928); 77, 81 (1928); 78, 159 (1928).

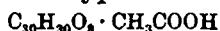
³⁾ Carruth, Am. Soc. 40, 647 (1918).

zweifellos in Oxydationsvorgängen; denn setzt man zu einer frisch bereiteten alkalischen Lösung von Gossypol etwas Wasserstoffperoxyd, so wird die Farbe sofort violett und nach längerem Einwirken des Oxydationsmittels verschwindet sie gänzlich.

Die alkoholische Lösung des Pigmentes gibt mit Eisen(III)-chlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Alkali dunkelrotbraun wird. Brom wirkt in ätherischer Lösung sowohl bromierend wie oxydierend; es entwickelt sich dabei Bromwasserstoff. Krystallisierte Reaktionsprodukte konnten hierbei nicht erhalten werden, ebensowenig bei der Einwirkung von Salzsäure auf Gossypol.

Der Farbstoff ist kein Glucosid. Er spaltet beim Kochen mit konzentrierten Säuren weder Chlormethyl noch Chloräthyl ab. Erhitzt man ihn mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperatur, so verwandelt er sich in eine dunkle, amorphe Masse.

Mit Essigsäure bildet Gossypol eine Molekelverbindung



das „Gossypol-acetat“, das für die Reinigung des Farbstoffs von Bedeutung ist. Es lässt sich leicht wieder in die Komponenten zerlegen. Beim Schmelzpunkt verliert der Farbstoff 2 Mol H₂O und geht dabei in Anhydrogossypol über, welches noch ähnliche Farbenreaktionen wie das Ausgangsmaterial zeigt.

Gossypol hat phenolähnlichen Charakter. Von seinen 8 Sauerstoffatomen liegen zwei in Form von CO-Gruppen vor, denn es gibt ein farbloses Dioxim und ein tieforangefarbiges Kondensationsprodukt mit 2 Mol Anilin. Die übrigen 6 O-Atome sind als OH-Gruppen vorhanden, wofür die Bildung eines Hexa-acetylderivates spricht. Zwei derselben müssen sich jedoch in bevorzugter Stellung befinden, da sie als Säuregruppen titriert werden können. Ferner sind 2 OH-Gruppen von den übrigen 4 dadurch unterschieden, dass sie nach der Acetylierung die Acetatreste bei Verseifungsprozessen schwer abgeben.

Bei der Einwirkung von 40-proz. Natronlauge auf Gossypol bei 100° zerfällt dieses in 2 Mol Ameisensäure und Apogossypol C₂₈H₃₀O₆. Letzteres krystallisiert aus Methanol, enthält noch 6 Hydroxyle (Hexa-acetat), aber keine Carbonylgruppen mehr. Es ist lichtempfindlich und verwandelt sich allmählich in ein schwarzes Pulver.

Durch Oxydation von Gossypol mit Kaliumpermanganat erhielt Clark¹⁾ neben einem syrupösen Oxydationsprodukt Ameisensäure, Essigsäure und Isobuttersäure. Der Abbau des Hexa-acetyl-gossypols mit Chromsäure lieferte „Tetra-acetyl-gossypolon“ C₃₃H₃₀O₁₂,

¹⁾ l. c.

dessen Muttersubstanz „Gossypolon“ $C_{25}H_{22}O_8$ wäre. Bei dieser Oxydation sollen somit 2 acetylierte OH-Gruppen durch Chinon-CO-Gruppen ersetzt und gleichzeitig 5 Kohlenstoff- und 8 Wasserstoff-atome abgespalten worden sein.

Auch wir haben die verschiedensten Abbau- und Abwandlungsreaktionen auf Gossypol angewandt, von denen die meisten wenig befriedigende Ergebnisse zeitigten¹⁾. Zwei Resultate sind immerhin bemerkenswert, die wir daher hier mitteilen möchten:

Bei der Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Gossypol bildet sich sehr leicht ein feuerrotes Chinoxalinderivat. Daraus ergibt sich, dass die beiden CO-Gruppen der Farbstoffmolekel benachbart liegen, d. h. es handelt sich um ein α -Diketon oder um ein o-Chinon. Die letztere Alternative halten wir für wahrscheinlicher. Leider gelang es nicht, durch Oxydation der Chinoxalinverbindung ein krystallisiertes Abbauprodukt zu isolieren.

Eine interessante Verbindung liess sich durch Abbau des Gossypols mit Ozon gewinnen. Wenn man die Ozoneinwirkung nicht zu kurz und nicht zu lange dauern lässt, entsteht neben viel Oxalsäure in schlechter Ausbeute eine schön krystallisierte Säure, die Gossypolsäure. Sie ist farblos, schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 241° , wird von Alkalien, auch Bicarbonat, mit gelblicher, von konz. Schwefelsäure mit reingelber Farbe gelöst. In Wasser ist sie schwer löslich. Ihre alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ferrichlorid intensiv violett, was für eine aromatische Oxycarbonsäure, wahrscheinlich mit α -ständiger phenolischer Hydroxylgruppe, spricht. Gossypolsäure besitzt gegen ammoniakalische Silbernitratlösung deutliches Reduktionsvermögen.

Die Analyse der Verbindung ergab 65,03% C, 6,2% H. Diese Werte befinden sich in Übereinstimmung mit der Formel $[C_{12}H_{14}O_4]_x$, für welche sich berechnet:

$$C = 64,85\% \quad H = 6,3\%$$

Molekulargewichtsbestimmungen in Campher lieferten Werte zwischen 355 und 370. Sie liegen der bimolekularen Formel $C_{24}H_{28}O_8$ (Mol.-Gew. 444) näher als der einfachen $C_{12}H_{14}O_4$ (Mol.-Gew. 222).

Mittels Diazomethan wurde aus Gossypolsäure ein ausgezeichnet krystallisierter Methylester (Methyl-gossypolsäure-methylester) dargestellt. Smp. 142° .

$[C_{12}H_{14}O_4(OCH_3)_2]_x$	Ber. C 67,2	H 7,22	OCH ₃ 24,8%
	Gef. „ 67,36; 67,2	„ 6,90; 7,0	„ 24,8; 24,9%

Es scheinen daher pro Atomgruppe $[C_{12}H_{14}O_4]$ 2 Methylester eingetreten zu sein. Die Hälfte dieses Methoxyls wird durch Alkali leicht abgespalten, wobei die Methyl-gossypolsäure $[C_{12}H_{13}O_3OCH_3]_x$, Smp. 225° , entsteht.

Ber. OCH ₃ 13,10%	Gef. OCH ₃ 12,87%
------------------------------	------------------------------

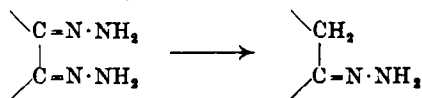
¹⁾ Vgl. dazu Diss. Ewald Tobler. Zürich 1932.

Der Methyl-gossypolsäure-methylester $[C_{12}H_{12}O_2(OCH_3)_2]_X$ zeigte in Pyridin das Mol.-Gew. 390, in Campher 424 und 444. Für die bimolekulare Verbindung $[C_{12}H_{12}O_2(OCH_3)_2]_2$ berechnet sich Mol.-Gew. 500. Auch hier liegen die beobachteten Werte also etwas zu niedrig.

Die Arbeiten mit der Gossypolsäure sind erschwert, weil die Substanz bisher nur in kleiner Ausbeute gewonnen werden konnte. Ozonisiert man kurz, so tritt keine Gossypolsäure auf; dehnt man die Ozonbehandlung etwas zu lange aus, so ist die Säure ebenfalls verschwunden. Sie stellt also ein Zwischenprodukt des Abbaus durch Ozon dar, was ihre geringe Ausbeute erklärlich erscheinen lässt.

Da in der Verbindung noch ein grösserer Teil der Gossypolmolekel erhalten ist, dürfte ihre genauere Kenntnis für die Erforschung der Konstitution des Gossypols wichtig sein. Sie lässt bereits jetzt den Schluss zu, dass ein wesentlicher Teil des Gossypols aromatischen Charakter besitzt.

Mit Hydrazin bildet Gossypol ein Dihydrazon. Beim Erhitzen desselben mit Natriumalkoholat im Rohr erlitt aber nur die eine Hydrazongruppe Zersetzung:



In Übereinstimmung mit *Carruth* konnten wir nach der Oxydation des Gossypols mit Kaliumpermanganat beträchtliche Mengen Essigsäure und Isobuttersäure isolieren. Die letztere weist auf das Vorkommen der Gruppe $(CH_3)_2CH \cdot C \equiv$ im Baumwollsamensfarbstoff hin, wodurch die Verbindung den Terpenen nahegebracht wird.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Gossypol.

Bei der Herstellung hielten wir uns im wesentlichen, immerhin unter Beobachtung verschiedener Modifikationen, an die Vorschriften von *Carruth*¹⁾ und *Clark*²⁾.

Es wurden teils gemahlene Baumwollsamens direkt verwendet, wobei man durch vorgängige Petrolätherextraktion die Hauptmenge des Öls entfernte. Zweckmässiger ist es, die Samen zuerst zu pressen, um sie so von der Hauptmenge des Öls zu befreien. Die Pressung darf aber nicht bei hoher Temperatur vor sich gehen, da sonst der Farbstoff leidet. Während sie in der Technik meist zwischen 120° und 140° C ausgeführt wird, geschah sie in unserem Fall bei 60°.

¹⁾ Am. Soc. **40**, 647 (1918).

²⁾ J. Biol. Chem. **75**, 725 (1927).

40 kg zerriebene Presskuchen wurden im Extraktionsapparat mit Petroläther 48 Stunden extrahiert. Die Temperatur soll 50° nicht übersteigen. Nach der Entfernung des Petrolätherauszugs welcher die Hauptmenge des fetten Öls enthält, beschickten wir die Apparatur mit 18 Liter Äther und setzten die Extraktion so lange fort, bis die Auszüge nicht mehr gelb gefärbt waren. Diese Operation nahm etwa 60 Stunden in Anspruch. Der Extrakt wurde auf 2,5 Liter eingengt, hierauf mit 2 Liter Eisessig versetzt und in einem Stutzen offen stehen gelassen. Bald begann sich in der Flüssigkeit ein gelber Niederschlag abzuscheiden, welcher sich im Laufe der nächsten 2 Tage erheblich vermehrte. Er besteht aus dem sogenannten Gossypol-acetat, der Molekelverbindung des Farbstoffs mit Essigsäure. Man nutschts ihn ab, wäscht mit Eisessig aus und trocknet ihn bei 50—60°.

Aus den Filtraten scheidet sich bei längerem Stehen eine weitere Menge Gossypol-acetat aus. Die Ausbeute wechselt, je nachdem wie viel Fett die Mutterlauge noch enthält. Dieses stört die Krystallisation des Farbstoffes stark. Es scheidet sich z. T. an der Oberfläche der Flüssigkeit aus und soll dann vor der Filtration des Gossypol-acetats mit einem Spatel entfernt werden. Nach den ersten Gossypol-acetat-Krystallisationen folgen meist solche, die fetthaltig sind. Um sie davon zu befreien, muss das Rohacetat mit Petroläther extrahiert werden.

40 kg Presskuchen ergaben ca. 120 g rohes „Gossypol-acetat“.

Bei einem anderen Ansatz extrahierten wir 40 kg Presskuchen direkt mit Äther (ohne Petroläther-Vorextraktion). Der ätherische Auszug wurde auf 3 Liter konzentriert, hierauf mit 2,6 Liter Eisessig versetzt und die Mischung 18 Stunden auf der Maschine gerührt. Hierbei scheidet sich eine grössere Menge Gossypol-acetat (ca. 70 g) direkt aus. Man saugte es ab und liess die Mutterlauge in offenem Gefäss stehen. Nach 24 Stunden wurde die an der Oberfläche entstandene Fettschicht entfernt und der neu ausgefallene Farbstoff (46 g) abgenutschts. Bei längerem Stehen der Lösung konnten weitere 65 g gewonnen werden.

Die Herstellung von reinem Gossypol aus dem Rohacetat ist ziemlich verlustreich. Man löst ca. 40 g des letzteren in 300 cm³ Äther, versetzt mit 1200 cm³ Wasser und erwärmt die Mischung auf ca. 60°. Hierbei fällt Gossypol in brauner, amorpher Form aus. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit mit Eis wird es abgenutschts, im Vakuumexsikkator getrocknet und hierauf aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Man stellt sich zu diesem Zweck eine möglichst konzentrierte Lösung des Farbstoffs in Äther her, dampft dieselbe auf $\frac{1}{3}$ ihres ursprünglichen Volumens ein und fügt dann vorsichtig, bis zur beginnenden Trübung, Petroläther hinzu. Beim Aufbewahren dieser Mischung im Kälteraum (—15°) erfolgt Krystallisation.

Die kanariengelbe Krystallausscheidung von Gossypol wird noch mehrmals in derselben Weise umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 199° (unkorr.).

0,004511 g Subst. gaben 0,011540 g CO₂ und 0,00234 g H₂O
 $C_{30}H_{30}O_8$ Ber. C 69,48 H 5,83%
 Gef. „ 69,69 „ 5,80%

Chinoxalinverbindung aus Gossypol.

Eine gesättigte alkoholische Lösung von 1 g Gossypol wird mit 0,2 g o-Phenylendiamin gekocht. Schon nach 5 Minuten tritt Rotfärbung ein, nach weiteren 5 Minuten beginnt sich ein feuerrotes Pulver abzuscheiden. Nach weiterem 10 Minuten langem Kochen lässt man erkalten und nutscht die entstandene Chinoxalinverbindung ab. Sie wird auf der Nutsche mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf getrocknet. Ausbeute 80% der Theorie. Nach zweimaligem Umlösen aus Essigester-Methylalkohol erhält man ein orange gefärbtes, auch unter dem Mikroskop nicht deutlich krystallin aussehendes Pulver.

Beim Erhitzen auf 243° tritt unter Zusammensintern Schwarzfärbung ein, bei 251° beginnt das Produkt zu erweichen, bei 258° schmilzt es.

Das Chinoxalinderivat löst sich in den meisten organischen Flüssigkeiten, wie Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, nicht leicht, dagegen wird es von Essigester reichlich aufgenommen.

0,004375 g Subst. gaben 0,011750 g CO₂ und 0,002235 g H₂O
 0,008470 g Subst. gaben 0,362 cm³ N₂ (21°, 718 mm)
 $C_{36}H_{34}O_4N_2$ Ber. C 73,1 H 5,6 N 4,74%
 Gef. „ 73,24 „ 5,72 „ 4,70%

Gossypolsäure aus Gossypol.

Der Ozonabbau des Gossypols zur Gossypolsäure gelang in Eisessig. Allerdings löst sich das Pigment in diesem Lösungsmittel schlecht auf, so dass sehr verdünnte Lösungen zur Anwendung kommen mussten.

In eine gesättigte Lösung von 5 g Gossypol in Eisessig wird so lange Ozon bei Zimmertemperatur eingeleitet, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, was mehrere Tage in Anspruch nimmt. Während der Ozonbehandlung ändert sich die Farbe der anfangs roten Lösung; zuerst wird sie hellrot, hierauf goldgelb, gelb, schliesslich grünlich und verschwindet endlich vollständig. Ist diese Stufe erreicht, so wird die Ozonbehandlung abgebrochen, der Eisessig im guten Vakuum bei 30—35° möglichst vollständig abdestilliert und der zurückbleibende hellbräunliche Syrup mit 200 cm³ Wasser versetzt, wobei eine farblose, zum Teil harzige, Fällung entsteht. Dieselbe haben wir abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen, noch feucht mit

Natriumbicarbonatlösung behandelt, wobei sie sich grossenteils löste. Nach der Filtration wurde die bicarbonatalkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein fast farbloser, flockiger Niederschlag aus, welchen man absaugte und nach dem Auswaschen mit Wasser im Vakuumexsikkator trocknete.

Die Reinigung der Verbindung geschah durch Umkrystallisieren aus Benzol. In ca. 1 Liter kochendem Benzol löste sie sich nach längerem Erhitzen fast restlos auf. Die filtrierte Flüssigkeit wurde im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingengt und in einen kühlen Raum gestellt, wobei nach 24-stündigem Stehen die Gossypolsäure in Form eines krystallinen Pulvers ausgefallen war. Sie liess sich jetzt aus Alkohol leicht weiter umkrystallisieren, wobei Kryställchen von 1 bis 2 mm Durchmesser erhalten wurden und der Schmelzpunkt schliesslich auf 241° (unkorr.) stieg.

In alkoholischer sowie verdünnt alkoholischer Lösung zeigt Gossypolsäure eine ausgesprochene, sehr intensive violette Eisen-(III)-chloridreaktion. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird von ihr in der Wärme langsam zu grauem Metall reduziert.

0,008215 g Subst. gaben 0,019638 g CO_2 und 0,004556 g H_2O

0,006260 g Subst. gaben 0,014964 g CO_2 und 0,0034717 g H_2O

$(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4)_x$ Ber. C 64,85 H 6,3%

Gef. „ 65,03; 65,04 „ 6,2; 6,3%.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf die in Äther gelöste Gossypolsäure bildet sich der Methyl-gossypolsäure-methylester. Dessen Schmelzpunkt lag nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 142° . Er bildet farblose Kryställchen, die nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd folgende Zusammensetzung zeigten:

0,004850 g Subst. gaben 0,011980 g CO_2 und 0,002980 g H_2O

0,004621 g Subst. gaben 0,011380 g CO_2 und 0,002890 g H_2O

0,002930 g Subst. gaben 0,005505 g AgJ

0,003497 g Subst. gaben 0,006600 g AgJ

$[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2]_x$ Ber. C 67,2 H 7,22 OCH_3 24,8%

Gef. „ 67,36; 67,2 „ 6,90; 7,0 „ 24,8; 24,9%

Molekulargewichtsbestimmung in Pyridin (nach der Methode *Barger*) führte zum Wert 390; nach der Campher methode (*Rast*) wurden Molekulargewichte von 424 und 444 gemessen.

Zwecks Verseifung der Estergruppen wurde der Methyl-gossypolsäure-methylester in 2-n. methylalkoholischer Kalilauge gelöst und die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Entfernen des Alkohols im Vakuum nahm man den Rückstand in wenig Wasser auf, filtrierte die Lösung und säuerte sie mit verdünnter Schwefelsäure an. Dabei fiel die Methyl-gossypolsäure aus. Sie liess sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und besass dann den Smp. 225° .

0,003339 g Subst. gaben 0,003225 g AgJ

$[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{OCH}_3]_x$ Ber. OCH_3 13,10 Gef. OCH_3 12,87%.

Beim Abbau des Gossypols mit Ozon entsteht ausser der Gossypolsäure eine sehr erhebliche Menge Oxalsäure. Sie findet sich in der wässerigen Flüssigkeit, aus welcher die rohe Gossypolsäure beim Versetzen des Ozonisierungsrückstandes mit Wasser ausfällt, und kann daraus leicht durch Eindampfen krystallisiert gewonnen werden.

Gossypol-dihydrazon.

Zu einer siedenden, gesättigten alkoholischen Lösung von 2 g Gossypol gibt man 0,6 bis 0,7 g Hydrazinhydrat und erhitzt die Flüssigkeit noch 5 Minuten auf dem Wasserbad. Nach dem Hinzufügen des Hydrazinhydrates färbt sich die vorher braungelb aussehende Flüssigkeit dunkelrot und es fällt ein dunkelgelbes Pulver aus. Dieses wird abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Eisessig umgelöst. Es scheidet sich daraus beim Erkalten als roter Niederschlag ab.

Das so erhaltene Dihydrazon stellt ein auch unter dem Mikroskop nicht deutlich krystallines Pulver dar, schmilzt bei ca. 285° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen heissem Eisessig und Pyridin, schwer löslich.

Zur Analyse wurde über P₂O₅ getrocknet:

0,00891 g Subst. gaben 0,02162 g CO₂ und 0,00490 g H₂O

0,00420 g Subst. gaben 0,41 cm³ N₂ (21,5°, 721 mm)

0,00721 g Subst. gaben 0,68 cm³ N₂ (22°, 720 mm)

C₂₀H₃₁O₆N₄ Ber. C 65,93 H 6,22 N 10,3%

Gef. „ 66,19 „ 6,2 „ 10,5; 10,3%

Der Versuch, die beiden Hydrazingruppen nach dem Verfahren von *Wolff-Kishner* durch Wasserstoff zu ersetzen, hatte nur teilweisen Erfolg, da nur die Abspaltung eines Hydrazinrestes gelang. Ob das dabei entstandene Umsetzungsprodukt einheitlich ist, lassen wir dahingestellt.

4 g des Dihydravons wurden mit einer Lösung von 0,4 g Natrium in 5 cm³ absolutem Alkohol 18 Stunden im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten sieht der Rohrinhalt dunkel aus. An der Luft färbt er sich innerhalb weniger Minuten grasgrün. Er wurde in ein Becherglas gespült; die wässrige Lösung zeigte ebenfalls grüne Farbe. Nach dem Filtrieren und Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure fiel ein dunkelrotes Pulver aus.

Diese Substanz wurde mit viel Wasser, in dem sie unlöslich ist, gut ausgewaschen und nachher getrocknet. Nach 3- bis 4-maligem Umlösen aus Äther-Petroläther erhielt man ein karminrotes Pulver. Bis 170° bleibt die Substanz unverändert, bei höherem Erhitzen färbt sie sich schwarz und verkohlt schliesslich ganz ohne vorher zu schmelzen. In Eisessig, Chloroform, Aceton, Alkohol, Essigester ist die Löslichkeit beträchtlich, in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff geringer; von Ligroin wird die Verbindung wenig gelöst.

Laugen nehmen sie mit smaragdgrüner Farbe auf; Mineralsäuren fällen daraus ein rotes Pulver aus, während Essigsäure nur Farbumschlag nach Rot erzeugt.

0,00626 g Subst. gaben 0,01589 g CO₂ und 0,00356 g H₂O
 0,00600 g Subst. gaben 0,300 cm³ N₂ (16°, 724 mm)
 0,00581 g Subst. gaben 0,291 cm³ N₂ (16°, 725 mm)
 C₃₀H₃₄O₈N₂ Ber. C 69,48 H 6,5 N 5,4%
 Gef. „ 69,40 „ 6,3 „ 5,4; 5,53%

Da die Substanz anscheinend noch eine Hydrazingruppe enthält, wurde sie nochmals mit Natrium und Alkohol im Bombenrohr erhitzt (18 Stunden auf 200°). Beim Ansäuern fiel wiederum der rote Niederschlag aus, welcher nach dem Umfällen und Trocknen unveränderte Zusammensetzung aufwies.

0,006105 g Subst. gaben 0,01559 g CO₂ und 0,00332 g H₂O
 0,00653 g Subst. gaben 0,324 cm³ N₂ (19°, 724 mm)
 Gef. C 69,6 H 6,09 N 5,53%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

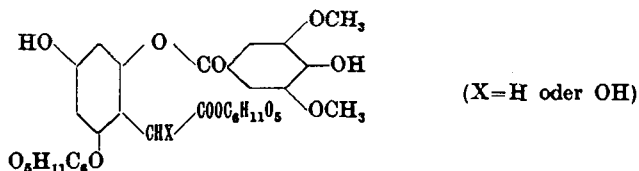
Pflanzenfarbstoffe XLV¹⁾.

Zur Konstitution der diglucosidischen Anthocyane

von P. Karrer und G. de Meuron.

(26. VIII. 32.)

Das durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Malvin sich bildende Malvon ist, wie wir kürzlich zeigen konnten²⁾, der Zuckerester eines kompliziert gebauten Didepsids der Formel



In ihm lässt sich der esterartig gebundene Traubenzuckerrest sehr leicht abspalten. Die Verseifung gelingt z. B. bereits mit verdünntem Ammoniak, und bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Malvon bildet sich direkt Glucose-phenyl-osazon. Die zweite, glucosidisch gebundene Traubenzuckergruppe wird dagegen unter solchen Bedingungen nicht entfernt. Die Methode erlaubt somit, wie wir darlegten, den am Hydroxyl 3 des Malvins haftenden Zuckerrest zu ermitteln.

¹⁾ XLIV. Mitteilung. Helv. 15, 1205 (1932).

²⁾ Helv. 15, 507 (1932).

Laugen nehmen sie mit smaragdgrüner Farbe auf; Mineralsäuren fällen daraus ein rotes Pulver aus, während Essigsäure nur Farbumschlag nach Rot erzeugt.

0,00626 g Subst. gaben 0,01589 g CO₂ und 0,00356 g H₂O
 0,00600 g Subst. gaben 0,300 cm³ N₂ (16°, 724 mm)
 0,00581 g Subst. gaben 0,291 cm³ N₂ (16°, 725 mm)
 C₃₀H₃₄O₈N₂ Ber. C 69,48 H 6,5 N 5,4%
 Gef. „ 69,40 „ 6,3 „ 5,4; 5,53%

Da die Substanz anscheinend noch eine Hydrazingruppe enthält, wurde sie nochmals mit Natrium und Alkohol im Bombenrohr erhitzt (18 Stunden auf 200°). Beim Ansäuern fiel wiederum der rote Niederschlag aus, welcher nach dem Umfällen und Trocknen unveränderte Zusammensetzung aufwies.

0,006105 g Subst. gaben 0,01559 g CO₂ und 0,00332 g H₂O
 0,00653 g Subst. gaben 0,324 cm³ N₂ (19°, 724 mm)
 Gef. C 69,6 H 6,09 N 5,53%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

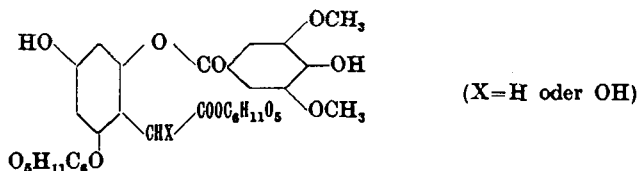
Pflanzenfarbstoffe XLV¹⁾.

Zur Konstitution der diglucosidischen Anthocyane

von P. Karrer und G. de Meuron.

(26. VIII. 32.)

Das durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Malvin sich bildende Malvon ist, wie wir kürzlich zeigen konnten²⁾, der Zuckerester eines kompliziert gebauten Didepsids der Formel



In ihm lässt sich der esterartig gebundene Traubenzuckerrest sehr leicht abspalten. Die Verseifung gelingt z. B. bereits mit verdünntem Ammoniak, und bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Malvon bildet sich direkt Glucose-phenyl-osazon. Die zweite, glucosidisch gebundene Traubenzuckergruppe wird dagegen unter solchen Bedingungen nicht entfernt. Die Methode erlaubt somit, wie wir darlegten, den am Hydroxyl 3 des Malvins haftenden Zuckerrest zu ermitteln.

¹⁾ XLIV. Mitteilung. Helv. 15, 1205 (1932).

²⁾ Helv. 15, 507 (1932).

Würden die anderen natürlichen Anthocyane bei der Wasserstoffperoxydeinwirkung dem Malvon entsprechende Oxydationsprodukte liefern, so wäre es somit möglich, bei allen diesen Pigmenten festzustellen, durch welche Zuckergruppen Hydroxyl 3 besetzt ist. Doch konnte früher nur noch aus Hirsutin das dem Malvon entsprechende Zwischenprodukt beim Perhydrolabbau gefasst werden¹⁾. Bei allen anderen Anthocyanen erfolgte wohl Oxydation, aber die ersten Oxydationsprodukte vom Charakter des Malvons liessen sich, vermutlich wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse, nicht isolieren.

Trotzdem kann unser Verfahren zur Bestimmung der Haftstelle des Zuckerrestes auch bei den anderen Anthocyanen in modifizierter Form Anwendung finden. Wir oxydieren die wässerigen Lösungen der Farbstoffe durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd, zerstören hierauf den Überschuss an Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur durch Zugabe einer kleinen Menge Platinschwarz und benutzen die so gewonnenen farblosen Lösungen, welche die Anthocyanoxydationsprodukte enthalten, um den esterartig gebundenen Zuckerrest durch Erwärmen der Lösung mit Phenylhydrazin als Phenylsazon abzuspalten. Nach der Abtrennung des Phenylsazons wird die Mutterlauge mit verdünnter Salzsäure gekocht; wenn ein zweiter Zuckerrest im Oxydationsprodukt glucosidisch gebunden war, wird er jetzt hydrolytisch abgelöst und kann hierauf ebenfalls als Phenylsazon gefasst werden.

Eine Modifikation der Arbeitsmethode besteht darin, dass man die Oxydationsflüssigkeit, welche bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd erhalten wird, mit viel Alkohol verdünnt und die esterartig gebundene Zuckergruppe zusammen mit dem aromatischen Säurerest (p-Oxybenzoesäure, Syringasäure, Vanillinsäure etc.) durch Einleiten von Ammoniakgas verseift. Die genannten beiden Verbindungen bleiben in der Alkoholflüssigkeit gelöst und können leicht isoliert oder quantitativ bestimmt werden.

Durch besondere Versuche mit Salicin und Amygdalin überzeugten wir uns, dass glucosidisch gebundene Mono- bzw. Disaccharidreste durch Wasserstoffperoxyd unter den für unsere Versuche gewählten Bedingungen nicht in Freiheit gesetzt werden.

Da alle monoglucosidischen Anthocyane ihren Zuckerrest, wie wir früher zeigten²⁾, in Stellung 3 enthalten, war insbesondere die Untersuchung der diglucosidischen Pigmente interessant. Der Abbau von Paeonin, Cyanin und Monardin (= Salvinin)³⁾ mittels der neuen Methode ergab, dass diese 3 Pigmente am Hydroxyl 3

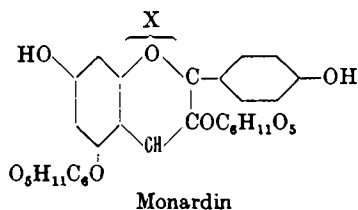
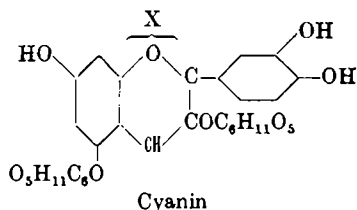
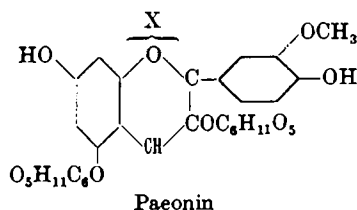
¹⁾ P. Karrer und R. Widmer, *Helv.* **10**, 758 (1927).

²⁾ P. Karrer, R. Widmer, A. Helfenstein, W. Hürlimann, O. Nievergelt, *P. Monatsschr. Thoms*, *Helv.* **10**, 729 (1927).

³⁾ P. Karrer und R. Widmer, *Helv.* **12**, 292 (1929).

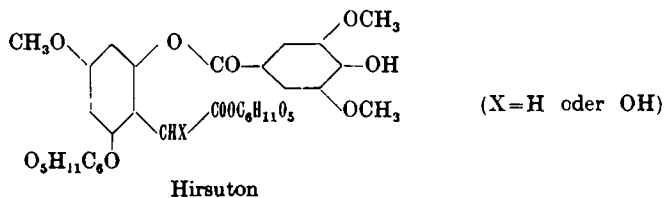
des Pyryliumringes je eine Glucosegruppe führen, während die zweite die Stellung 5 oder 7 einnehmen muss (wahrscheinlich 5). Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit der auf anderem Weg (Synthese) von *R. Robinson* gewonnenen Auffassung¹⁾.

Für Paeonin, Cyanin und Monardin ergeben sich so die Konstitutionsformeln



Während die beiden ersten Formelbilder sich mit unseren früheren Methylierungsversuchen an Anthocyanen widerspruchlos vereinigen lassen, trifft dies für die Monardinformel nicht zu. Sie verträgt sich mit der Existenz eines alkalilöslichen Monardinmethyläthers²⁾, welcher durch saure Hydrolyse in einen Pelargonidin-dimethyläther übergeht, nicht ohne weiteres. Die Konstitution der beiden letzteren Verbindungen wird daher erneut zu überprüfen sein.

Auch Hirsuton³⁾ liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin 1 Mol Glucosazon. Hirsutin ist demnach ebenfalls analog gebaut und mit *R. Robinson* als Hirsutidin-3,5-diglucosid aufzufassen.



Dagegen liegen die Verhältnisse beim Violanin⁴⁾, dem Farbstoff der violetten Stiefmütterchen, anders. Nach dem Perhydrolabbau

¹⁾ Soc. 1931, 2672; Naturwiss. 20, 612 (1932).

²⁾ P. Karrer und R. Widmer, Helv. 11, 837 (1928); 12, 292 (1929).

³⁾ Herstellung siehe Helv. 10, 758 (1927).

⁴⁾ R. Willstätter und Weil, A. 412, 178 (1917).

wird nicht Glucose- oder Rhamnose-osazon, sondern das Osazon eines Polysaccharids erhalten. Der Konstitutionsaufklärung des Violanins muss indessen als Vorarbeit eine Reinigung des Farbstoffes, mit welcher wir beschäftigt sind, vorausgehen, da das Pigment nicht einheitlich zu sein scheint.

Experimentelles.

1. Oxydativer Abbau von Paeonin.

Zu einer Lösung von 2 g Paeoninchlorid in 10 cm³ warmem Wasser werden nach dem Abkühlen 10 cm³ Perhydrol gefügt. Nachdem die Flüssigkeit sich entfärbt hat, wird sie mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und zwecks Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds mit einer kleinen Menge Platinschwarz versetzt. Man lässt sie jetzt bei Zimmertemperatur stehen bis die Sauerstoffentwicklung ganz aufgehört hat, was meistens 1 bis 2 Tage in Anspruch nimmt. Für eine schnelle Zersetzung des Hydroperoxyds ist möglichst neutrale (nicht saure) Reaktion der Lösung wichtig; sollte die Flüssigkeit während des Stehens wieder schwach sauer werden, so sorgt man daher durch Zusatz einiger Tropfen Lauge für Abstumpfung der Säure.

Nach beendiger Sauerstoffentwicklung brachten wir die Flüssigkeit im Vakuum (35—40°) zur Trockene, wobei ein amorpher Rückstand blieb, welcher in Äther, Benzol und Alkohol so gut wie unlöslich ist, dagegen leicht von Wasser aufgenommen wird. Wir lösten ihn in 10 cm³ Wasser und teilten diese Flüssigkeit in zwei gleiche Teile (A und B).

Die 5 cm³ Lösung A wurden mit 0,5 g Phenylhydrazin-chlorhydrat und 0,5 g Natriumacetat, gelöst in Wasser, 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei bildete sich ein reichlicher Niederschlag von Phenylglucosazon.

Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol 206,5°. Mischschmelzpunkt 206,5°. Ber. N = 15,6%. Gef. N = 15,1%.

Die nach dem Abfiltrieren des Glucosazons erhaltene Lösung erhitzen wir nach Zusatz von 10 cm³ 15-proz. Salzsäure zwecks Abspaltung des zweiten Zuckerrestes 2 Stunden zum Sieden, neutralisierten hierauf mit Natronlauge und verdampften die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockene. Den stark salzhaltigen Rückstand kochten wir zwecks Extraktion des Zuckers und der durch Abspaltung entstandenen Vanillinsäure mehrmals mit je 10 cm³ absolutem Alkohol aus, verdunsteten hierauf die Alkoholextrakte im Vakuum, lösten den Rückstand in wenig Wasser und ätherten die Lösung aus. In den Äther ging Vanillinsäure, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert zurückblieb und sich durch einmaliges

Umkristallisieren rein gewinnen liess. Der im Wasser verbliebene Zucker wurde in üblicher Weise als Phenylsazon gefällt. Smp. 206,5°. Mischschmelzpunkt 206,5°.

Durch direkte Einwirkung von Phenylhydrazin auf die durch oxydativen Abbau des Paeonins mit Wasserstoffperoxyd entstandene Lösung wird somit die eine (an die COOH-Gruppe gebundene) Glucosemolekel als Phenylsazon erfasst; nach der sauren Hydrolyse der Mutterlaugen ist auch der zweite (glucosidisch gebundene) Traubenzuckerrest in Freiheit gesetzt.

Die Verarbeitung der zweiten Hälfte B der Oxydationslösung geschah in folgender Art: Die 5 cm³ Lösung wurden mit 30 cm³ absolutem Alkohol verdünnt; diese Flüssigkeit sättigten wir mit trockenem Ammoniakgas und liessen sie über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit hatte sich am Boden des Gefässes ein klebriger, bräunlicher Niederschlag N gebildet, während die alkoholische Lösung den durch Verseifung frei gemachten Zucker sowie vanillinsaures Ammonium enthielt. Wir verdampften den Alkohol im Vakuum, lösten den Rückstand in wenig Wasser, säuerten mit Salzsäure leicht an und extrahierten die Vanillinsäure mit Äther. Aus der wässrigen Lösung schied man den Zucker als Phenylsazon ab. Smp. 207° (Mischschmelzpunkt 206,5°). — In einem zweiten Versuch bestimmten wir die Zuckermenge quantitativ durch Titration mit Jodlösung. 1,5 g Paeoninchlorid lieferten 0,311 g durch Ammoniak aus dem Oxydationsprodukt abspaltbare Glucose, während sich 0,387 g für ein Mol berechnen.

Der Niederschlag N, welcher sich nicht reinigen liess, enthält den um die Vanillinsäure und 1 Mol Glucose ärmeren Rest der oxydierten Paeoninmolekel. Er wurde mit 10-proz. Salzsäure zwecks Hydrolyse 2 Stunden erhitzt, die Lösung filtriert, ausgeäthert und aus dem wässrigen Anteil nach der Neutralisation die Glucose als Phenylsazon abgeschieden. Smp. 207° (Mischschmelzpunkt 206,5°).

Die Einwirkung von Ammoniak auf das mittels Wasserstoffperoxyd aus Paeonin erzeugte primäre Oxydationsprodukt setzt somit Vanillinsäure und 1 Mol esterartig gebundener Glucose frei; das zweite Mol Traubenzucker findet sich gebunden im Niederschlag N und kann nach Behandlung desselben mit heisser Salzsäure abgeschieden werden.

2. Oxydativer Abbau von Cyanin mit Wasserstoffperoxyd.

Die Oxydation von 1,5 g Cyaninchlorid vollzog sich in gleicher Weise wie diejenige des Paeonins. Nach der Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds liess sich aus der Lösung mittels Phenylhydrazin Phenylglucosazon in guter Ausbeute abscheiden;

Smp. 207° (Mischschmelzpunkt 206,5°). Dasselbe Phenylglucosazon wurde erhalten, wenn man im rohen Oxydationsprodukt die Glucose nach der im vorigen Beispiel gegebenen Vorschrift durch Verseifung mittelst alkoholischem Ammoniak abspaltete und nach Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit den Rückstand mit Phenylhydrazinlösung erwärmte.

Somit enthält Cyanin am Hydroxyl 3 eine Glucosegruppe, keinen Disaccharidrest.

3. *Oxydativer Abbau von Monardin mit Wasserstoffperoxyd.*

Nach der Oxydation des Monardins mit Wasserstoffperoxyd und nachfolgender Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels erhielten wir mittels Phenylhydrazin Glucosazon. Smp. 206,5°. Mischschmelzpunkt 206,5°.

Die vom Phenylglucosazon abfiltrierte Flüssigkeit gab nach der Hydrolyse mit Salzsäure (2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmen!) beim Erhitzen mit Phenylhydrazin eine neue, starke Abscheidung von Phenylglucosazon, von dem zweiten, glucosidisch gebundenen Traubenzuckerrest herrührend. Smp. 206°. Mischschmelzpunkt 206°.

4. *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Hirsuton.*

Hirsuton haben wir nach der Vorschrift von *P. Karrer* und *R. Widmer*¹⁾ bereitet. Wenn man dessen wässrige Lösung mit Phenylhydrazin-chlorhydrat und etwas Natriumacetat 1½ Stunden erhitzt, scheidet sich schon in der Hitze Phenylglucosazon ab. Die Mutterlauge dieser Abscheidung enthält nach der Hydrolyse mit Mineralsäure (der Salzsäure-Gehalt wird dabei auf 5 bis 7% eingestellt) eine neue, aus dem am Hydroxyl 5 glucosidisch gebundenen Glucoserest stammende Menge Traubenzucker, welche in üblicher Art als Glucosazon nachgewiesen worden ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. 10, 758 (1927).

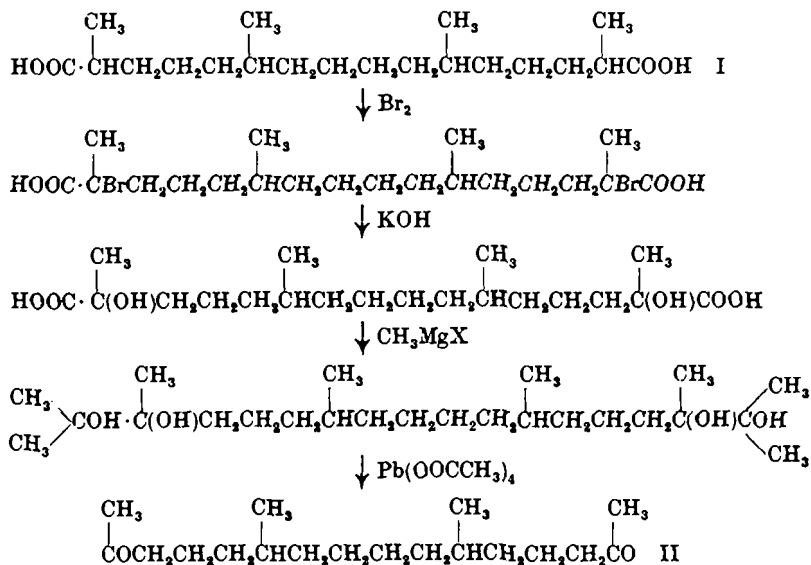
**Konstitution des Safranfarbstoffs Crocetin,
Synthese des Perhydro-bixin-äthylesters und Perhydro-norbixins**

Vorläufige Mitteilung

von P. Karrer, P. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll und T. Takahashi.

(27. VIII. 32.)

Perhydro-crocetin I haben wir durch die folgenden Reaktionen

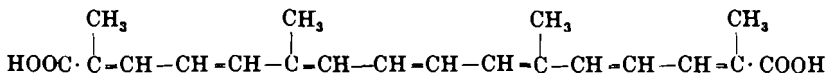


zu einem Diketon II abgebaut (Sdp. $0,2 \text{ mm}$ 135—138°, Di-semicarbazon Smp. 168°), welches nicht nur für Aldehyde charakteristische Reaktionen (Rötung von fuchsin-schwefliger Säure etc.) zeigt. Auf analogem Weg wurde Perhydro-bixin in einen Dialdehyd der Formel III



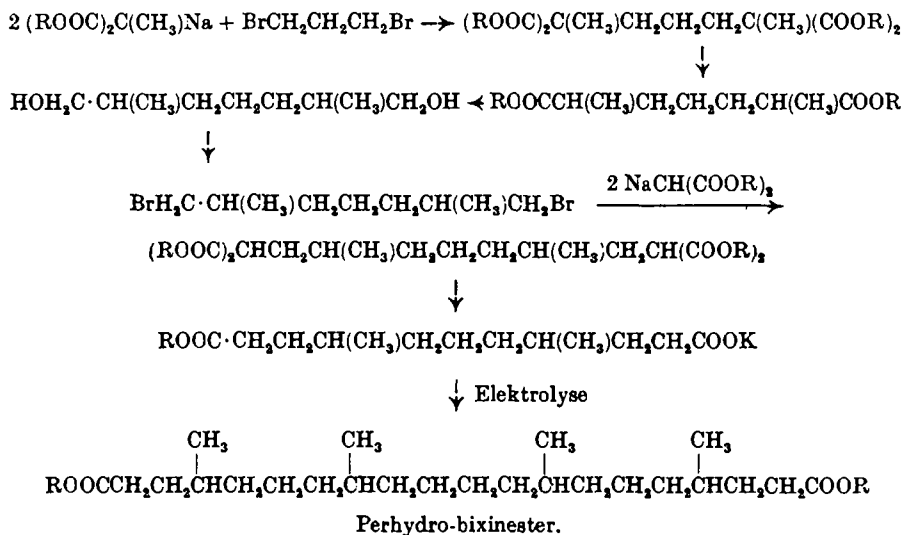
übergeführt. Sehr starke Aldehydreaktionen (Sdp. $0,3 \text{ mm}$ 185 bis 190°). Die Oxydation dieses Dialdehyds führte zur entsprechenden Dicarbonsäure (Sdp. $0,1 \text{ mm}$ 220°).

Die Bildung eines Diketons aus Perhydro-crocetin auf dem angegebenen Wege beweist, dass im Crocetin in den α, α' -Stellungen Methylgruppen stehen. Crocetin ist daher wie Lycopin und β -Carotin symmetrisch gebaut und besitzt die Formel



Durch Oxydation seines Tetrahydroderivates wurde Methylbernsteinsäure (keine Bernsteinsäure), durch Oxydation von Tetrahydro-bixin Bernsteinsäure (keine Methylbernsteinsäure) erhalten.

Auch für Bixin liess sich symmetrische Struktur durch Total-synthese des Perhydro-bixinesters und Perhydro-norbixins beweisen. Diese verlief über die folgenden Stufen:



Das Diamid des synthetischen Perhydro-bixins schmolz bei 110,5° und gab mit dem aus dem Naturprodukt hergestellten (Smp. 110,5°) keine Depression. Ebenso zeigten die Di-(2,4,6-tribrom)-anilide, die aus synthetischem und aus dem durch Bixinreduktion gewonnenen Perhydro-norbixin bereitet wurden, in Mischung keinerlei Erniedrigung des Schmelzpunktes (Smp. beider Präparate 83°, Mischschmelzpunkt 83°).

Eine genauere Beschreibung der Versuche erfolgt in grösserem Zusammenhang später.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XIX ¹⁾.
 Über 16-gliedrige m- und p-Benzo-polymethylenringe

von L. Ruzicka, J. B. Buijs und M. Stoll.

(29. VIII. 32.)

Es ist bekannt, dass man an den Benzolring in o-Stellung einen hydrierten Kohlenstoffring angliedern kann. In weitaus den meisten Fällen handelt es sich um einen 6- oder 5-gliedrigen Ring. *Kipping* und *Hunter*²⁾ sowie *Titley*³⁾ ist es gelungen auch 7-gliedrige Kohlenstoffringe zu schliessen, ausgehend von monosubstituierten bzw. o-disubstituierten Benzolderivaten. Analoga mit m- oder p-ständigem Polymethylenring sind bis vor kurzem unbekannt gewesen. *Fourneau* und *Baranger*⁴⁾ haben kürzlich durch Kondensation von Phenyllessigsäure mit Undecylensäure-ester in Gegenwart von Aluminiumchlorid die p-Phenylen-essigsäure-undecylsäure (I) hergestellt, deren Cyclisation durch Erhitzen des Ceriumsalzes von uns ausgeführt wurde. Dabei erhielten wir in etwa 2-proz. Ausbeute das bei 200° schmelzende⁵⁾ Semicarbazon des zu erwartenden cyclischen Ketons II, das also unter Voraussetzung der Richtigkeit der Formel I der Ausgangssäure einen 16-gliedrigen Kohlenstoffring in der p-Stellung an den Benzolring angegliedert enthalten würde. Wir haben zur genauen Kontrolle der p-Stellung die nach den etwas modifizierten Angaben von *Fourneau* und *Baranger* hergestellte Säure I mit Permanganat oxydiert, wobei wohl als Hauptprodukt Terephtalsäure nachgewiesen wurde, daneben aber doch die Anwesenheit von geringen Mengen Phtalsäure durch die Fluoreszeinreaktion angedeutet werden konnte. Da ausserdem die Säure I nicht zur Krystallisation neigt, ist deren Einheitlichkeit ohnehin zweifelhaft. Es ist z. B. nicht ausgeschlossen, dass sich die Undecylen-(1)-säure-(11) vielleicht auch mit dem Kohlenstoffatom 2 an den

¹⁾ XVIII. Mitt. Helv. 15, 8 (1932).

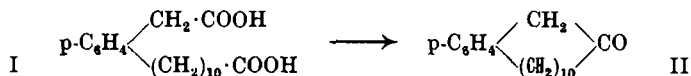
²⁾ Soc. 1901, 607.

³⁾ Soc. 1928, 2571.

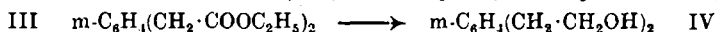
⁴⁾ Bl. [4] 49, 1161 (1931), sowie das Franz. Patent 679041 von *Baranger*. Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. *Fourneau* für die freundliche Überlassung der Substanz. Die experimentellen Angaben über die Cyclisation wurden von *Fourneau* und *Baranger*, l. c. 1169, schon veröffentlicht.

⁵⁾ *Fourneau* und *Baranger*, die auch selbst ihre Säure über das Thoriumsalz cyclisiert hatten, beschreiben in Mengen von einigen Milligramm zwei Semicarbazone vom Smp. 226° (oder 206°, was aus dem Text nicht klar hervorgeht) und 205° erhalten zu haben, wovon nur Stickstoffbestimmungen ausgeführt wurden. Obwohl der N-Wert des ersteren für das zu erwartende Keton II stimmt und der des zweiten für das Semicarbazon eines um zwei CH₂-Gruppen ärmeren Ketons, entbehrt speziell im letzteren Falle wegen der unvollständigen Analyse die Schlussfolgerung der Autoren der nötigen Begründung.

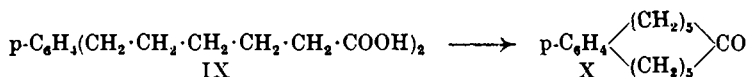
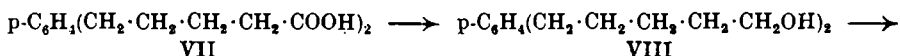
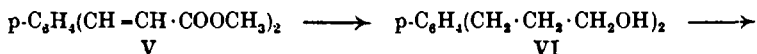
Benzolkern angliedert und somit im cyclischen Keton ganz oder teilweise ein methylierter 15-Ring vorliegen könnte.



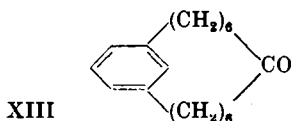
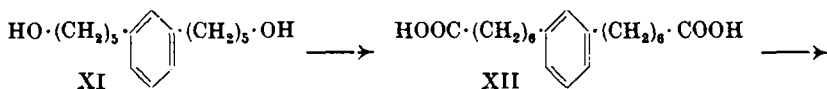
Wir haben daher getrachtet Benzo-polymethylenringe ausgehend von Dicarbonsäuren mit gesicherter Konstitution herzustellen. Zur Gewinnung solcher wählten wir den Weg über die *Bouveault'sche* Reduktion geeigneter Phenylen-difettsäure-ester. Aus dem m-Phenylen-diessigester (III) erhielten wir so nur eine ganz geringe Ausbeute an dem 2,2'-(m-Phenylen)-diäthylalkohol (IV):



Ein gut gangbarer Weg ergab sich dagegen ausgehend von den m- und p-Phenylen-diacrylsäure-estern. Es wurde so aus der p-Verbindung (V) glatt der p-Phenylen-dipropylalkohol (VI) erhalten, dessen Bromid durch Malonestersynthese die p-Phenylen-dipentylsäure (VII) ergab. Nochmalige *Bouveault'sche* Reduktion des Diesters der letzteren lieferte den Dialkohol VIII, der durch Umsetzung seines Bromids mit Kaliumcyanid und nachfolgende Verseifung in die p-Phenylen-dihexylsäure (IX) überging. Bei der trockenen Destillation des Ceriumsalzes der letzteren war das zu erwartende 5,5'-(p-Phenylen)-dipentylketon (X) nicht nachweisbar.



Auf ganz gleichem Wege stellten wir dann den 5,5'-(m-Phenylen)-dipentylalkohol her (XI), der nach der Malonestersynthese in die 7,7'-(m-Phenylen)-diheptylsäure (XII) übergeführt wurde. Die trockene Destillation von deren Ceriumsalz gab in etwa 2-proz. Ausbeute das 6,6'-(m-Phenylen)-dihexylketon (XIII).



Die Tatsache, dass sich ein 15-gliedriger Ring in der p-Stellung nicht schliessen liess (Keton X), ein m-ständiger 16-gliedriger dagegen

wohl (Keton XIII), macht die Prüfung der Frage nach der minimal nötigen Zahl der Ringglieder eines in den m- bzw. p-Stellungen an den Benzolring noch eben schliessbaren Ringes wünschenswert. Es wird dazu nötig sein, in der p-Reihe über den 15-Ring hinaus zu gehen und in der m-Reihe zu versuchen, kleinere als 16-gliedrige Ringe an den Benzolring anzugliedern. Auf die theoretische Seite dieser Fragen werden wir erst nach der Beendigung der noch nötigen experimentellen Arbeit eingehen.

Experimenteller Teil.

Terephthalaldehyd.

Die Literaturvorschriften¹⁾ wurden in folgender Weise modifiziert. In starkem Sonnenlicht fügte man zu 400 g p-Xylol, das am Rückfluss erhitzt wurde, so rasch es die Heftigkeit der Reaktion erlaubte, 2,4 kg Brom, wobei man die Temperatur allmählich von 100° auf 160° steigerte. Die noch heisse Reaktionsmasse goss man in eine Porzellanschale und liess unter Rühren erkalten. Die körnige Masse wusch man mit Chloroform und erwärmte die erhaltenen 1150 g mit 3,4 kg konz. Schwefelsäure am Wasserbade. Nach Beendigung der Umsetzung wurde in die 15-fache Menge Wasser gegossen und der abgeschiedene feste Aldehyd aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 116°. Ausbeute aus dem Bromkörper 85–90%.

2,2'-(p-Phenylen)-diacrylsäure-dimethylester (V).

Die Kondensation des Terephthalaldehyds mit Malonsäure wurde nach den Angaben von *Sikkibhushan Dutt*²⁾ mit 80-proz. Ausbeute durchgeführt. Die Veresterung ging nur gut über das Chlorid: es wurden dazu 100 g fein gepulverte p-Phenylen-diacrylsäure mit 140 g Phosphorpentachlorid vorsichtig erwärmt. Das Umsetzungsprodukt goss man in dünnem Strahl in 2 Liter Methylalkohol und krystallisierte den beim Erkalten abgeschiedenen Dimethylester aus dem gleichen Lösungsmittel um. Die farblosen glänzenden Blättchen schmolzen bei 167–168°.

$C_{14}H_{14}O_4$ Ber. C 68,3 H 5,7 Gef. C 68,3 H 5,6%

3,3'-(p-Phenylen)-dipropylalkohol (VI).

1 Mol des Dimethylesters V wurde in etwas absolutem Alkohol suspendiert, dazu 24 Atome Natrium eingetragen und unter Erhitzen auf 100–110° das Natrium durch weiteren Alkoholzusatz in Lösung gebracht. Dann wurde unter Wasserzusatz noch einige Zeit erwärmt, den Äthylalkohol destillierte man mit Wasserdampf ab und extrahierte aus dem Rückstand das Glykol mit Äther. Die regenerierten sauren Anteile wurden wieder verestert und die erhaltenen Ester von neuem der Reduktion unterzogen. Die Ausbeute

¹⁾ *Hönig*, M. 9, 1150 (1888), *Thiele und Günther*, A. 347, 110 (1906).

²⁾ *Quart. Journ. Indian Chem. Soc.* 1, 297 (1925).

bei der ersten Reduktion war 50%. Das bei 178—180° (1 mm) siedende Produkt erstarrte nach einiger Zeit und schmolz dann bei 55°.

$C_{12}H_{18}O_2$ Ber. C 74,2 H 9,3 Gef. C 73,8 H 9,5%

Das Dibromid bereitete man durch Sättigen des auf 120—130° erhitzten p-Phenylen-dipropylalkohols mit trockenem Bromwasserstoff. Das Umsetzungsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Bei der Destillation im Hochvakuum findet teilweise Zersetzung statt. Das bei 158—162° (1 mm) siedende Öl wurde daher vor der Analyse nochmals durch Waschen mit Sodalösung gereinigt.

$C_{12}H_{16}Br_2$ Ber. Br 50,0 Gef. 49,5%

5,5'-(p-Phenylen)-dipentylsäure-diäthylester (Diester von VII).

Zu einer Lösung von 2 Atom Natrium in der 10-fachen Menge absolutem Alkohol wurden 4 Mol Malonester zugefügt und dann das Gemisch mit 1 Mol Dibromid von VI einige Stunden bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt. Vom neutralen Reaktionsgemisch wurde der überschüssige Malonester im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand verseifte man, ohne ihn zu destillieren, mit alkoholischer Lauge in der Hitze, dampfte den Alkohol mit Wasserdampf ab, säuerte an und erhitze die isolierte Tetracarbon-säure auf 180—200°. Nach der Beendigung der Gasentwicklung veresterte man den Rückstand durch Kochen mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure. Die Ausbeute an dem bei etwa 195° (0,4 mm) siedenden Diäthylester betrug über 80%.

$C_{20}H_{30}O_4$ Ber. C 71,8 H 9,0 Gef. C 72,0 H 8,6%

5,5'-(p-Phenylen)-dipentylalkohol (VIII).

Durch Reduktion von 43 g p-Phenylen-dipentylsäure-diäthyl-ester mit Natrium und Alkohol in der oben beschriebenen Weise erhielt man 21 g des bei 200—205° (1 mm) siedenden p-Phenylen-dipentylalkohols, der nach dem Erstarren bei 46—47° schmolz. Ausbeute 66%.

$C_{16}H_{26}O_2$ Ber. C 76,8 H 10,4 Gef. C 76,9 H 10,2%

6,6'-(p-Phenylen)-dihexylsäure (IX).

Das aus dem Dialkohol gewonnene rohe Dibromid wurde nicht destilliert, sondern mit überschüssigem Kaliumcyanid in wässrig-alkoholischer Lösung 8 Stunden gekocht. Nach dem Zusatz von 8 Mol Kaliumhydroxyd wurde bis zur Beendigung der Ammoniak-entwicklung weiter gekocht. Die erhaltene Dicarbonsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 124—125°.

$C_{18}H_{26}O_4$ Ber. C 70,6 H 8,5 Gef. C 70,7 H 8,7%

2,2'-(m-Phenylen)-diacrylsäure-dimethylester.

Den Isophtal-aldehyd stellte man in der Hauptsache unter Befolgung der Angaben von *Thiele* und *Günther* (l. c.) her. Die Isolierung des Aldehyds aus dem Rohprodukt geschah aber nicht durch Destillation mit Wasserdampf, sondern durch mehrmaliges Ausziehen mit Essigester. Der Schmelzpunkt des im Vakuum destillierten Isophtal-aldehyds war 85—86°, also nur etwa 3° unter dem des ganz reinen Produkts.

Die Kondensation mit Malonsäure wurde nach der oben für die p-Verbindung angegebenen Vorschrift ausgeführt. Der aus der rohen Säure bereitete Dimethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 133°. Die Ausbeute betrug 85%.

$C_{14}H_{14}O_4$ Ber. C 68,3 H 5,6 CH_3O 25,2 Gef. C 67,9 H 5,6 CH_3O 25,2%

3,3'-(m-Phenylen)-dipropylalkohol.

Die *Bouveault'sche* Reduktion des m-Phenylen-diacrylsäureesters lieferte den Dialkohol in etwa 50-proz. Ausbeute. Die zähe Flüssigkeit wurde auch bei langem Stehen nicht fest. Der Siedepunkt lag bei 165—168° (0,2 mm).

$C_{12}H_{18}O_2$ Ber. C 74,2 H 9,3 Gef. C 74,0 H 9,4%

Das daraus bereitete Bromid hatte einen Siedepunkt von 165—168° (0,2 mm). Der Bromgehalt des Destillats war nach dem Waschen mit Sodalösung und Trocknen 49,7% (Ber. für $C_{12}H_{18}Br_2$ = 50,0%). Da aber bei der Destillation eine geringe Zersetzung stattfindet, wurde das Rohprodukt für die weitere Verarbeitung gebraucht.

5,5'-(m-Phenylen)-dipentylsäure-diäthylester.

Die Ausbeute an diesem Ester betrug über 80%, berechnet ausgehend vom m-Phenylen-dipropylalkohol, dessen Bromid in der beschriebenen Weise verarbeitet wurde. Der Diester siedet bei 185—187° (0,3 mm).

$C_{20}H_{30}O_4$ Ber. C 71,8 H 9,0 Gef. C 72,0 H 9,0%

5,5'-(m-Phenylen)-dipentylalkohol (XI).

Die *Bouveault*-Reduktion des eben beschriebenen Diesters lieferte eine über 70-proz. Ausbeute an diesem Dialkohol. Die zähe Flüssigkeit siedete bei 192—195° (0,3 mm). Das daraus bereitete rohe Bromid besass undestilliert einen Bromgehalt von 43,3% (Ber. für $C_{16}H_{24}Br_2$ = 42,6%).

7,7'-(m-Phenylen)-diheptylsäure (XII).

Die nach der Malonestersynthese und Erhitzen des Verseifungsproduktes gewonnene rohe Säure wurde zur Reinigung mit methyl-

alkoholischer Schwefelsäure verestert. Der Siedepunkt des Esters lag bei 207—210° (0,3 mm). Die durch Verseifung gewonnene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 65°.

$C_{20}H_{30}O_4$ Ber. C 71,8 H 9,0 Gef. C 71,6 H 9,0%

2,2'-(*m*-Phenylen)-diäthylalkohol (IV).

Aus *m*-Xylylen-dibromid wurde das Dicyanid bereitet, das bei 228—233° (30 mm) siedete. Smp. 27°. Durch längeres Kochen mit gesättigter alkoholischer Salzsäure wurde daraus direkt der Diäthylester der *m*-Phenylen-diessigsäure (III) gewonnen, dessen Siedepunkt bei 190—195° (17 mm) lag. Die *Bouveault'sche* Reduktion des Esters wurde zweimal ausgeführt, wobei man nur einige Prozente des erwarteten Alkohols erhielt¹⁾.

$C_{10}H_{14}O_2$ Ber. C 72,3 H 8,4 Gef. C 72,2 H 8,3%

p-Phenylen-essigsäure-undecylsäure (I).

Gearbeitet wurde nach der Vorschrift von *Fourneau* und *Baranger*²⁾ mit dem Unterschied, dass am Anfang nicht die Phenyl-essigsäure zum Aluminiumchlorid zugefügt wurde, sondern umgekehrt und dann am Schlusse nicht die Estersäure destilliert wurde, sondern zuerst durch Veresterung mit kochender alkoholischer Schwefelsäure der Diäthylester bereitet wurde. Derselbe siedet bei 214—220° (0,8 mm). Die Ausbeute betrug 32%, während *Fourneau* und *Baranger* die Estersäure in 18-proz. Ausbeute erhielten. Die Verseifung des Diäthylesters lieferte nur amorphe Produkte, die auch bei langem Stehen nicht krystallisierten.

Oxydation. 5 g der Säure wurden in alkalischer Lösung mit einer 4-proz. wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur bis zum Verschwinden der Violettfärbung stehen gelassen. Nach dem Filtrieren und Eindampfen auf ein kleines Volumen wurde angesäuert. Der Niederschlag löste sich zum Teil in Äther. Der ungelöste Anteil lieferte glatt Terephtalsäure-dimethylester (Smp. und Mischprobe 138°). Der in Äther lösliche Anteil stellt ein Gemisch dar, worin die Anwesenheit von Phtalsäure durch die Fluoresceinreaktion wahrscheinlich gemacht wurde.

Cyclisation der 7,7'-(*m*-Phenylen)-diheptylsäure zum
6,6'-(*m*-Phenylen)-dihexyl-keton (XIII).

65 g der Säure wurden in 900 cm³ 2-proz. Natronlauge gelöst, mit 3 Liter kochendem Wasser verdünnt und auf einmal in eine Lösung von 85 g Ceronitrat in 3 Liter heissem Wasser unter gutem

¹⁾ v. *Braun*, B. 49, 2647 (1917) erhielt bei der gleichen Reduktion in der *o*-Reihe überhaupt keinen Dialkohol.

²⁾ Bl. [4] 49, 1161 (1931); vgl. auch Franz. Pat. 679041 (C. 1930, II, 307).

Schütteln gegossen. Der sofort ausfallende Niederschlag betrug 118 g. Beim Erhitzen des Salzes im Vakuum fand hauptsächlich zwischen 400—450° die Zersetzung zu flüchtigen Produkten statt. Das Destillat wog 41 g und der Rückstand 32 g. Die Destillation bei 9 mm Druck ergab folgende Fraktionen:

1) 50—100°, 6,4 g; 2) 100—150°, 6,6 g; 3) 150—190°, 6,3 g; 4) 190—230°, 7,7 g.

Die Fraktionen 2—4 wurden mit der 10-fachen Menge 10-proz. alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung unter Schütteln $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° erwärmt. Nach mehrtägigem Schütteln liess man den Alkohol bei Zimmertemperatur verdunsten, wobei neben öligen Produkten auch Krystalle abgeschieden wurden. Aus Fraktion 4 erhielt man beim Digerieren des Gemisches mit Petroläther 1,3 g eines festen Semicarbazons, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 153—155° schmolz.

4,194 mg Subst. gaben 11,16 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₁ ON ₃	Ber. C 72,8	H 9,5 %
	Gef. „ 72,57	„ 9,45%

Aus der Fraktion 3 erhielt man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in geringer Menge ein bei etwa 110° schmelzendes Semicarbazon, dessen Analysenwerte (C 70,5 H 9,2%) vorläufig keinen Anhaltspunkt über dessen vermutliche Konstitution gaben.

Reines Keton XIII. 0,9 g des bei 153—155° schmelzenden Semicarbazons wurden mit 1 g Oxalsäure und 1 g Wasser 8 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Das regenerierte Keton siedet als dickflüssiges farbloses Öl bei etwa 205° (0,8 mm).

3,791 mg Subst. gaben 11,63 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₈ O	Ber. C 83,8	H 10,5 %
	Gef. „ 83,67	„ 10,45%

$d_4^{21} = 0,9935$, $n_D^{21} = 1,5265$, M_D Ber. für C₁₉H₂₈O | $\bar{3}$ = 84,15, Gef. = 84,19

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität
und Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co., A.-G.*

Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. III.
Particularités de la réactivité chimique de l'ozone en l'absence
d'oxygène, dans le cas de l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque
et du sulfite de sodium

par E. Briner et H. Biedermann.

(29. VIII. 32.)

Le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation a été défini dans de précédentes publications¹⁾. Il consiste, selon nous, en une mobilisation, pour l'oxydation, de molécules d'oxygène qui, en l'absence d'ozone, n'eussent pas réagi. L'origine de cette activation de l'oxygène a été recherchée dans l'énergie qui devient disponible en plus grande quantité lorsque, dans un processus d'oxydation, on remplace l'oxygène par l'ozone, lequel, comme on sait, est un composé endothermique.

Un point important restait à préciser: la réactivité chimique propre à l'ozone en l'absence d'oxygène. Cette réactivité n'a pas été étudiée jusqu'à présent car, selon son mode de production habituel — effluation de l'oxygène ou de l'air — l'ozone est toujours accompagné d'un très grand excès d'oxygène. Cependant plusieurs auteurs (notamment *Warburg*, *Kistiakowsky*, *Schumacher*²⁾) on dilué, mais en vue d'étudier seulement la vitesse de sa décomposition, l'ozone dans des gaz autres que l'oxygène et l'azote, en particulier dans l'hélium, l'argon, l'acide carbonique.

Le principe de la méthode que nous avons utilisée consiste à condenser l'ozone à la température de l'air liquide et à le séparer par fractionnement de l'oxygène qui se condense avec lui. Pour éviter la condensation en trop forte proportion de l'oxygène, ce qui rendrait la séparation par fractionnement plus difficile, l'ozone a été produit par effluation d'oxygène déjà très dilué dans l'azote (O₂ 10%, N₂ 90%). Afin d'atteindre, dans ces conditions, des concentrations d'ozone pas trop faibles, nous avons opéré avec un effluveur immergé dans un mélange glace-sel³⁾.

Dans ces essais, il n'était pas possible de maintenir suffisamment constante⁴⁾ la concentration de l'ozone selon le procédé décrit dans les notes précédentes. Une mesure de la concentration en ozone faite avant l'essai n'aurait donc probablement pas donné assez exactement la concentration moyenne réalisée. Nous avons été amenés à perfec-

¹⁾ C. r. Soc. Phys. et Hist. Natur. Genève, 27 avril 1931; *Helv.* 14, 794 (1931); *E. Briner*, *S. Nicolet* et *H. Paillard*, *ibid.*, 14, 804 (1931); *E. Briner*, *A. Démolis* et *H. Paillard*, *ibid.*, 15, 201 (1932) et *J. Chim. Phys.* 29, N° 7 (1932), où se trouve une bibliographie du sujet. Voir aussi sur l'ozonation des aldéhydes, *F. G. Fischer*, *H. Düll* et *J. L. Volz*, *A.* 486, 80 (1931).

²⁾ *Z. physikal. Ch.* [B] 17, 465 (1932) et *J. Am. Soc.*, 52, 2377 (1930), article où *Schumacher* donne la littérature du sujet.

³⁾ On sait l'influence favorable exercée par la réfrigération sur la production d'ozone. Voir sur ce sujet *Briner* et *Susz*, *Helv.* 13, 678 (1930) et mémoires précédents.

⁴⁾ La difficulté de réaliser une production d'ozone à concentration constante a été signalée aussi récemment par *Günther* (*Z. physikal. Ch.* 158, 297 (1932), auteur auquel on doit la détermination la plus récente de la chaleur de formation de l'ozone (- 34,22 Cal. ± 0,24).

tionner sur ce point notre méthode de travail, en séparant en deux courants partiels le courant de gaz chargé d'ozone: un des courants partiels passe dans le ballon-laboratoire et l'autre dans le dispositif jaugeur de la concentration (laveur renfermant l'iodure de potassium). Par interposition de tubes capillaires, de finesse appropriée, sur le trajet des deux courants et en veillant à ce que la surpression à l'entrée de ces capillaires reste toujours la même, il est possible de maintenir toujours constant le rapport des débits des deux courants partiels. Ce rapport a été établi minutieusement par des essais préalables dans lesquels l'ozone est dosé dans les deux courants partiels. On trouve par exemple que le débit du courant envoyé dans le ballon-laboratoire est quatre fois le débit du courant de dosage. Par conséquent, dans les essais proprement dits, la quantité d'ozone ayant circulé dans le ballon-laboratoire s'obtiendra en multipliant celle mesurée dans le courant de dosage par le coefficient déduit du rapport trouvé comme il vient d'être indiqué (par exemple par 4 dans l'exemple donné).

A la sortie du ballon-laboratoire, le gaz est conduit dans un laveur à iode de potassium; l'iode mis en liberté indiquant la quantité d'ozone non consommé.

Pour évaluer la quantité d'ozone consommée dans les réactions chimiques étudiées, par exemple dans l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, il y a lieu de faire subir aux résultats les différentes corrections dont il a été question dans les mémoires précédents¹⁾; notamment si le corps à ozoner est en solution, il convient de tenir compte de l'ozone absorbé par la transformation chimique du dissolvant.

L'ozonation de l'aldéhyde benzoïque produit de l'acide benzoïque et de l'acide perbenzoïque, qui ont été analysés selon le procédé déjà indiqué (détermination de l'acidité totale par titration acidimétrique et de l'acide perbenzoïque par titration iodométrique). Comme on l'a indiqué, il importe, pour établir l'action exercée par l'ozone, de défalquer, des quantités d'acides benzoïque et perbenzoïque ainsi trouvées, celles dues à l'autoxydation. Ces dernières sont déduites d'essais préalables effectués dans les mêmes conditions et avec des mélanges gazeux ayant les mêmes compositions en azote et en oxygène, mais sans ozone. Avec les données ainsi obtenues, on évalue ce que nous avons appelé les suppléments d'acide benzoïque et d'acide perbenzoïque, c'est-à-dire les quantités de ces corps dont la formation est due à la présence de l'ozone. Ces suppléments permettent de calculer le coefficient désigné du nom de rendement d'oxydation (RO), lequel caractérise l'action catalytique de l'ozone. Ce coefficient est établi en faisant le rapport de l'oxygène fixé dans les suppléments d'acides benzoïque et perbenzoïque à l'oxygène contenu dans l'ozone consommé; une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'acide perbenzoïque formées en supplément comportent respectivement une fixation de un ou de deux atomes d'oxygène. Le rendement d'oxydation 100% signifie une fixation d'oxygène égale à tout l'oxygène contenu dans l'ozone consommé. Une valeur supérieure à 100% indique donc sûrement une action catalytique de l'ozone. On verra plus loin qu'en tenant compte des résultats enregistrés dans les présentes recherches, un rendement d'oxydation supérieur à 33% révèle déjà une action catalytique de l'ozone.

Pour l'étude du mécanisme réactionnel de l'action catalytique de l'ozone, nous relatons aussi ci-après quelques mesures faites sur l'ozonation du sulfite de sodium.

Dans ce cas, le rendement d'oxydation mesurant l'action catalytique de l'ozone s'établit en divisant l'oxygène fixé dans le supplément de sulfate formé (sulfate total défalqué du sulfate dû à l'autoxydation) par l'oxygène de l'ozone consommé par la réaction. La quantité de sulfite transformé en sulfate est déterminée par la méthode habituelle de dosage du sulfite.

On trouvera dans les tableaux suivants les principaux résultats²⁾ enregistrés dans nos recherches.

¹⁾ *Briner, Démolis et Paillard*, loc. cit.

²⁾ Quelques-uns d'entre eux ont déjà été communiqués à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève, séance du 8 juillet 1932, C. r. de cette Société (supplément aux Arch. Gen., 1932, p. 138). Dans cette note, par suite d'une erreur, on a imprimé les chiffres donnant les concentrations de l'ozone dans la colonne relative aux concentrations d'azote.

Ozonation de l'aldéhyde benzoïque.

Système contenu dans le ballon-laboratoire: 4 cm³ d'aldéhyde dans 20 cm³ de pétrole¹⁾; durée de l'expérience une heure; température 0°; débit 8 litres/heure.

Composition du mélange gazeux en % du volume			Supplément d'acide benzoïque	Supplément d'acide perbenzoïque	RO
O ₃ conc. moyennes	O ₂	N ₂			
0,9	99	—	361 mgr.	79 mgr.	300%
0,8	49—50	49—50	196 „	74 „	180%
1,0	5	94	181 „	33 „	60%
1,0	> 0,5	98—99	107 „	traces	51%
2,39	97—98	0	576 „	164 mgr.	118%
2,45	10	87	428 „	67 „	60%
2,2	> 1%	97	292 „	23 „	44%
Système contenu dans le ballon: 10 cm ³ d'aldéhyde, sans dissolvant:					
0,9	> 0,5	99	133 mgr.	traces	23%

Ozonation du sulfite de sodium²⁾.

Composition du mélange gazeux en % en volume			Supplément de sulfite oxydé en gr.	RO
O ₃ conc. moyennes	O ₂	N ₂		
0,63	99	—	0,478	112%
1,23	77	20	0,68	79%
1,3	30	68—69	0,642	71%
1,02	12	87	0,378	57%
1,8	> 0,5	98	0,315	40%

Les conclusions suivantes se dégagent de ces chiffres. Au sujet de l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque:

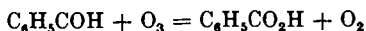
1° La présence de l'ozone dans l'oxygène détermine une forte participation des molécules d'oxygène à l'oxydation, puisque le supplément d'oxygène fixé dépasse 3 fois l'oxygène contenu dans l'ozone consommé. Cette action de l'ozone sur l'oxygène a déjà été établie et étudiée dans les mémoires précédents.

2° La diminution des proportions d'oxygène contribue à abaisser le rendement d'oxydation, ce qui prouve l'action catalytique exercée par l'ozone sur l'oxygène. De plus, l'abaissement,

¹⁾ Pour éviter une trop forte évaporation du dissolvant, nous avons utilisé au lieu de l'hexane qui a servi dans les mesures précédentes, une fraction de pétrole passant entre 180 et 210°; avant d'être utilisé comme dissolvant, ce liquide a été débarrassé, par un traitement approprié, d'hydrocarbures non saturés.

²⁾ L'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone sur l'acide sulfureux a été étudiée précédemment (*Briner, Nicolet et Paillard, loc. cit.*).

bien en-dessous de 100 %, du rendement d'oxydation lorsque l'oxygène est en faibles proportions, autorise à penser que la réaction consommant l'ozone en l'absence complète d'oxygène est :

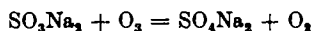


Cette réaction correspond à un rendement d'oxydation de 33 %. Mais il n'est pas possible d'enlever complètement l'oxygène puisque la réaction ci-dessus indiquée en produit.

Dans les essais portant sur l'aldéhyde pur, on a enregistré des rendements d'oxydation inférieurs à 33 %. Dans ce cas, il n'y a pas de correction à faire relative au dissolvant, mais, ainsi que nous l'avons constaté, il se produit d'assez fortes quantités d'acide carbonique, ce qui dénote une combustion notable de l'aldéhyde. Il semble ainsi que l'ozone non accompagné d'oxygène agit comme de l'ozone très concentré en présence d'oxygène. Nous reviendrons plus loin sur le rôle de protecteur joué par l'oxygène vis-à-vis de l'ozone.

3° Lorsque la teneur en oxygène est petite, les proportions d'acide perbenzoïque produites deviennent très faibles. La formation de l'acide benzoïque par l'oxydation de l'aldéhyde au moyen de l'ozone ne passe donc pas par une étape intermédiaire correspondant à de l'acide perbenzoïque, activé ou non. Le mécanisme de la réaction sera discuté plus loin en tenant compte de ces nouvelles données.

En ce qui concerne l'ozonation du sulfite, on constate aussi que la diminution de l'oxygène entraîne un abaissement du rendement d'oxydation. La réaction qui consomme l'ozone doit donc être :



REMARQUES GÉNÉRALES.

Les essais effectués en faisant agir sur l'aldéhyde et sur le sulfite de sodium des mélanges renfermant de l'ozone accompagné de très peu d'oxygène ont permis de conclure que, en l'absence d'oxygène, l'ozone réagit à raison d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommé. Les considérations suivantes en découlent :

Dans les mémoires précédents, nous avons apprécié l'action catalytique de l'ozone par la mesure dans laquelle le rendement d'oxydation dépasse 100 %; la valeur 100 % correspond à un supplément d'oxygène fixé égal à l'oxygène contenu dans l'ozone consommé. Mais en réalité — et c'est ce que nous avons laissé prévoir dans les publications précédentes¹⁾ —, l'action catalytique commence dès que le rendement d'oxydation dépasse 33 %, chiffre qui correspond à un atome d'oxygène utilisé par molécule d'ozone. Ainsi, le pouvoir catalytique d'oxydation de l'ozone doit être évalué par la mesure

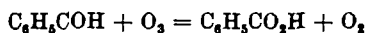
¹⁾ *Briner, Démolis et Paillard, loc. cit.*

dans laquelle le rendement d'oxydation dépasse 33%; ce pouvoir est donc plus intense que nous ne l'avions estimé dans nos premières publications.

Une autre constatation, de portée utile pour l'interprétation du mécanisme réactionnel, est la production très faible d'acide perbenzoïque lorsqu'on ozonise l'aldéhyde benzoïque avec de l'ozone accompagné de proportions minimales d'oxygène. C'est donc l'oxygène et non l'ozone qui est responsable de la formation de l'acide perbenzoïque. Dès lors, malgré son pouvoir oxydant plus énergique que celui de l'oxygène, l'ozone, en l'absence d'oxygène, fournit par son action sur l'aldéhyde des systèmes moins oxygénés que l'oxygène. Ce fait, de prime abord un peu surprenant, se comprend mieux si l'on réfléchit à la formation facile, admise actuellement, de peroxydes primaires par simple addition de molécules d'oxygène. En présence d'ozone et par suite de l'action catalytique exercée par ce corps sur l'oxygène, ces peroxydes primaires se formeront en plus fortes proportions¹⁾. On pouvait d'ailleurs se douter que l'ozone n'était pour rien dans la production d'acide perbenzoïque après les résultats communiqués par *Jorissen et van der Beek*²⁾, qui, en faisant agir l'oxygène sur l'aldéhyde benzoïque dans des conditions déterminées (en milieu acétonique), sont parvenus à réaliser une oxydation comportant plus de 63% d'acide perbenzoïque.

Comme conséquence de ce qui précède, il y a lieu de renoncer, pour l'interprétation de l'action de l'ozone, au mécanisme proposé par *Fischer, Düll et Volz*, que nous avons aussi pris en considération; ce mécanisme, tel que nous avons été amenés à le modifier, comporte en effet l'intervention comme corps intermédiaire d'acide perbenzoïque sous une forme active (peroxyde instable).

Dans la réaction avec l'ozone non accompagné d'oxygène, le corps final est l'acide benzoïque; il faut donc admettre comme réaction résultante:



Il se peut que la réaction s'effectue avec, comme étape intermédiaire, un corps d'addition très instable ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} \cdot \text{O}_3$), ou un peroxyde d'aldéhyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}_2$) du type de ceux obtenus pour les aldéhydes de la série grasse par *Harries* et ses collaborateurs³⁾, ce peroxyde se transformant ensuite en son isomère stable, l'acide benzoïque.

¹⁾ De là le phénomène de cognement plus marqué qui se manifeste dans le cylindre d'un moteur à explosion alimenté par un mélange carburant-air additionné d'ozone (*Briner, Paillard et Zürcher*, C. r. Soc. phys. et hist. nat. de Genève, Sup. aux Arch. Gen. **48**, 141 (1931).

²⁾ Rec. **45**, 245 (1926); *A. van der Beek*, *ibid.*, **47**, 286 (1928); *W. P. Jorissen et A. van der Beek*, *ibid.*, **46**, 42 (1927); **49**, 138 (1930).

³⁾ *Harries et Langheld*, A. **343**, 345 (1905); *Harries et Koetschau*, *ibid.*, **374**, 321 (1910).

Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de se prononcer sur ces dernières éventualités qui sont, en tous cas, à vérifier. Il faut surtout retenir que la réaction inscrite ci-dessus est celle qui doit être à l'origine de l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone. Sa tonalité thermique (107 Cal.) dépasse, de la chaleur de décomposition de l'ozone (34 Cal.), la tonalité thermique de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque au moyen de l'oxygène seul. Selon la théorie des molécules actives et des réactions en chaînes déjà envisagée dans nos publications précédentes, une partie tout au moins de l'activation des molécules est alimentée par la chaleur développée par les réactions (*Christiansen et Kramers*)¹⁾; cette chaleur étant plus grande, il est compréhensible que l'activation s'en trouve intensifiée.

On se trouve ainsi ramené au mécanisme de l'autoxydation de l'aldéhyde en présence de l'oxygène. Celui-ci, tel qu'il est admis actuellement, comprend la formation intermédiaire, par addition d'une molécule d'oxygène, d'un peroxyde primaire instable (actif) qui, ou bien donne par désactivation une molécule de peracide (stable), ou bien réagit avec une molécule d'aldéhyde pour donner deux molécules d'acide, ce dernier processus s'accomplissant avec transfert, de molécule à molécule, de l'énergie d'activation (chaînes de réaction²⁾).

Mais l'abandon du mécanisme envisagé pour l'action de l'ozone sur l'aldéhyde benzoïque oblige à chercher une autre explication de la faible consommation de l'ozone, lorsque ce corps est en présence d'oxygène; il ne peut plus être question, en effet, d'une régénération de l'ozone par réaction entre une molécule d'oxygène et l'atome d'oxygène qui serait libéré dans une phase intermédiaire aboutissant à l'acide perbenzoïque. Il convient donc d'admettre que l'ozone est régénéré par un processus différent ou qu'il bénéficie d'une sorte de protection de la part de l'oxygène. Dans le premier cas, il y aurait lieu d'examiner la possibilité de la formation de l'ozone à partir de molécules actives d'oxygène³⁾. Dans le second, on pourrait penser

¹⁾ Z. physikal. Ch. **104**, 451 (1923).

²⁾ Voir par exemple la chaîne de réactions proposée par *Bodenstein* (Sitzungsber. Preuss. Akad., III, 3 (1931); Z. physikal. Ch. [B], **12**, 151 (1931), pour l'oxydation de l'aldéhyde acétique. Dans ces mémoires, *Bodenstein* propose des formules représentatives

de ces formes actives; par exemple, pour l'aldéhyde acétique actif, $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \text{---} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$, qui donne avec O_2 le peroxyde correspondant à la formule $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{O}$. Cette dernière

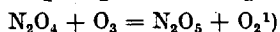
formule est celle qui fut proposée, il y a longtemps déjà, par *Bach*, Mon. Sc. **1897**, 479.

³⁾ L'énergie nécessaire à la formation de l'ozone (34 Cal.) serait alors fournie par la chaleur de désactivation de la molécule d'oxygène. L'activation, au premier stade, de la molécule d'oxygène exige 37 Cal.; mais des stades supérieurs seraient peut-être à considérer pour les molécules d'oxygène issues des réactions auxquelles participe l'ozone. Dans une étude sur la formation photochimique de l'ozone, *Vaughan et Noyes* (Am. Soc. **52**, 559 (1930)) considèrent comme possible la formation de l'ozone par réaction entre molécules ordinaires de O_2 et molécules O_2 au deuxième stade d'activation O_2'' .

que la réaction d'addition entre l'aldéhyde et l'oxygène est plus facile qu'entre l'aldéhyde et l'ozone; cette réaction accaparerait alors à son profit les molécules actives d'aldéhyde benzoïque. Mais ce sont là des hypothèses qu'il conviendra de soumettre au contrôle expérimental; nous comptons revenir ultérieurement sur ce sujet, de même que sur le mécanisme de l'ozonation du sulfite de sodium.

Quoiqu'il en soit les faits constatés dans cette série de recherches et dans les recherches précédentes, faites au Laboratoire de Chimie technique et théorique de Genève, sur les oxydations au moyen de l'ozone permettent de se faire une idée plus complète de la réactivité chimique particulière à ce corps:

Les réactions d'oxydation qui s'effectuent spontanément en présence d'oxygène (autoxydation) sont celles dans lesquelles se manifeste l'action catalytique de l'ozone. Celle-ci est très marquée dans l'ozonation des aldéhydes, elle l'est un peu moins dans l'ozonation de l'acide sulfureux et des sulfites; mais elle est nulle dans une réaction qui ne présente pas d'autoxydation: par ex. l'oxydation du peroxyde d'azote en anhydride nitrique qui s'accomplit selon l'équation:



En l'absence d'oxygène, l'ozone réagit sur l'aldéhyde benzoïque et sur le sulfite à raison d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommée, soit comme dans la réaction ci-dessus: il ne peut en effet plus exercer son pouvoir catalytique d'oxydation puisque les molécules d'oxygène sont en très faibles proportions.

Dans les réactions de l'ozone sur les composés à double liaison, le comportement de l'ozone est différent; il donne lieu, comme on sait, à la formation de corps d'addition, les ozonides étudiés par *Harries*; ceux-ci, qui sont plus ou moins instables, fournissent, par leur décomposition, divers corps oxygénés²⁾.

RÉSUMÉ.

On a étudié l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et du sulfite de sodium en se servant de mélanges ozone-oxygène-azote à teneurs de plus en plus faibles en oxygène.

L'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone diminue avec l'abaissement de la concentration de l'oxygène dans le mélange.

En l'absence d'oxygène, l'ozone réagit à raison d'un atome d'oxygène par molécule d'ozone consommée.

¹⁾ Réaction vérifiée par *E. Briner* et *H. Paillard* et par *Daniels* et *Karrer*, *Am. Soc.* **44**, 2402 (1922).

²⁾ Par exemple, des aldéhydes, acides et cétones dans le cas des hydrocarbures à double liaison, selon le mécanisme établi pour la décomposition des ozonides d'éthylène, de propylène et de butylène (*Briner* et *Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 (1929); *Briner* et *Meier*, *ibid.*, **12**, 529 (1929).

En l'absence d'oxygène, la réaction de l'ozone sur l'aldéhyde benzoïque ne donne pas d'acide perbenzoïque. C'est donc l'oxygène qui est responsable de la formation de ce corps.

Le mécanisme de l'action catalytique de l'ozone est discuté en tenant compte de ces nouvelles données.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, août 1932.

Sur la déshydratation catalytique des phénols;
Influence de la nature et de la position des groupes substitués

par E. Briner et A.-A. Bron.

(29. VIII. 32.)

On connaît les nombreux et beaux travaux de *Sabatier* et de ses collaborateurs sur la déshydratation catalytique¹⁾. Des dispositifs expérimentaux ayant été établis au Laboratoire de Chimie technique et théorique de Genève pour l'étude méthodique de la déshydratation du phénol²⁾, nous les avons utilisés, en les modifiant lorsque c'était nécessaire, pour des recherches comparatives portant sur la déshydratation de divers phénols substitués.

Ces recherches ont été entreprises surtout en vue d'examiner l'influence exercée sur les rendements de la déshydratation par la nature et la position de groupes substitués tels que —OH, —CH₃, —C₆H₅, —OCH₃.

On verra que, effectivement, lorsqu'il s'agit d'isomères, l'existence d'un groupe substitué dans le voisinage du groupe hydroxyle diminue, en général de façon très marquée, les taux de déshydratation. Considéré du point de vue cinétique, cette gêne, ou empêchement stérique³⁾, résulterait de la diminution, attribuable à la plus grande difficulté d'accès au groupe OH, du nombre des chocs efficaces pour la déshydratation.

Des conclusions de ce genre paraissent plus autorisées depuis qu'il a été démontré par les méthodes d'investigation modernes que les formules constitutives des corps organiques, admises par les chimistes, correspondaient assez bien, pour la plupart, aux structures réelles.

¹⁾ Les résultats en sont exposés pour la plupart dans le livre de *Sabatier*: « La catalyse en chimie organique ».

²⁾ Voir notamment à ce sujet *Humbert*, thèse Genève 1928.

³⁾ Des exposés d'ensemble modernes relatifs à l'empêchement stérique ont été publiés par *L. Anschütz*, *Z. angew. Ch.*, **41**, 691 (1928), et par *Vavon*, *Bl. [4]*, **49**, 937 (1931).

En l'absence d'oxygène, la réaction de l'ozone sur l'aldéhyde benzoïque ne donne pas d'acide perbenzoïque. C'est donc l'oxygène qui est responsable de la formation de ce corps.

Le mécanisme de l'action catalytique de l'ozone est discuté en tenant compte de ces nouvelles données.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, août 1932.

Sur la déshydratation catalytique des phénols;
Influence de la nature et de la position des groupes substitués

par E. Briner et A.-A. Bron.

(29. VIII. 32.)

On connaît les nombreux et beaux travaux de *Sabatier* et de ses collaborateurs sur la déshydratation catalytique¹⁾. Des dispositifs expérimentaux ayant été établis au Laboratoire de Chimie technique et théorique de Genève pour l'étude méthodique de la déshydratation du phénol²⁾, nous les avons utilisés, en les modifiant lorsque c'était nécessaire, pour des recherches comparatives portant sur la déshydratation de divers phénols substitués.

Ces recherches ont été entreprises surtout en vue d'examiner l'influence exercée sur les rendements de la déshydratation par la nature et la position de groupes substitués tels que —OH, —CH₃, —C₆H₅, —OCH₃.

On verra que, effectivement, lorsqu'il s'agit d'isomères, l'existence d'un groupe substitué dans le voisinage du groupe hydroxyle diminue, en général de façon très marquée, les taux de déshydratation. Considéré du point de vue cinétique, cette gêne, ou empêchement stérique³⁾, résulterait de la diminution, attribuable à la plus grande difficulté d'accès au groupe OH, du nombre des chocs efficaces pour la déshydratation.

Des conclusions de ce genre paraissent plus autorisées depuis qu'il a été démontré par les méthodes d'investigation modernes que les formules constitutives des corps organiques, admises par les chimistes, correspondaient assez bien, pour la plupart, aux structures réelles.

¹⁾ Les résultats en sont exposés pour la plupart dans le livre de *Sabatier*: « La catalyse en chimie organique ».

²⁾ Voir notamment à ce sujet *Humbert*, thèse Genève 1928.

³⁾ Des exposés d'ensemble modernes relatifs à l'empêchement stérique ont été publiés par *L. Anschütz*, *Z. angew. Ch.*, **41**, 691 (1928), et par *Vavon*, *Bl. [4]*, **49**, 937 (1931).

*Appareils et mode opératoire*¹⁾.

Le tube-laboratoire est en porcelaine émaillée; il mesure 1 m. de longueur et 12 mm. de diamètre intérieur. On répartit à l'intérieur le catalyseur (la thorine) en une couche uniforme.

Le choix de la thorine comme catalyseur a été dicté par le fait que, pour le phénol tout au moins²⁾, elle se comporte comme un excellent catalyseur de déshydratation, ne donnant lieu que pour une faible proportion à des processus secondaires de déshydrogénation.

Dans nos essais, la thorine³⁾, généralement 15 gr., est étendue sur toute la longueur du tube, dont elle occupe à peu près la moitié de la section; elle est retenue à chaque extrémité par un tampon de laine de verre.

Le tube laboratoire est placé dans le four, constitué par un tube d'acier, chauffé électriquement au moyen d'un enroulement, et isolé par plusieurs couches de toile d'amiante.

La température est mesurée à l'intérieur du four par un couple thermo-électrique placé contre le tube laboratoire. On la fait varier en manœuvrant des rhéostats qui modifient le courant dans l'enroulement.

A l'extrémité supérieure du tube laboratoire, qui est incliné, on fait arriver le phénol.

Si celui-ci est liquide, on le place dans un entonnoir à compte-gouttes, d'où il s'écoule directement dans le tube à catalyse. S'il est solide mais facilement fusible, on le liquéfie dans un réservoir chauffé électriquement et on l'amène au contact de la thorine à travers un compte-gouttes également chauffé.

Si le phénol fond à haute température, on a avantage à le liquéfier dans un ballon à distiller chauffé par un bain d'huile. Un courant d'azote qui passe à travers le liquide entraîne les vapeurs dont on mesure la température au niveau du tube de dégagement et qui parviennent au four par un tube chauffé pour éviter les condensations.

Enfin, nous avons souvent traité les corps en solution dans le benzène; cette solution est introduite dans le four par un entonnoir à compte-gouttes.

Dans chaque cas on peut connaître la quantité de phénol qui a passé sur la thorine en un temps donné, soit en comptant les gouttes dont on connaît le poids, soit en mesurant par un anémomètre le débit du courant d'azote et calculant la masse de vapeur qu'il entraîne — la tension de cette dernière étant déterminée par la température du phénol liquide — soit enfin en réglant le débit de la solution benzénique dont on connaît la concentration.

Les vapeurs du corps traité, après avoir passé sur la thorine, sont condensées dans un ballon collecteur placé à l'extrémité du tube. En général la condensation se fait à la température ordinaire, dès la sortie du four. Il suffit alors d'ajouter un ballon collecteur muni d'une ouverture à l'air libre pour éviter les compressions. Dans d'autres cas, on refroidit le ballon et on le surmonte d'un réfrigérant à reflux.

RÉSULTATS⁴⁾.

Essais sur les polyphénols.

Résorcine, pyrocatechine, hydroquinone. Sabatier et ses collaborateurs, Kubota et ses collaborateurs⁵⁾ et Tzuzuki⁶⁾ ont soumis

¹⁾ Des indications plus détaillées sont données dans la thèse de A. A. Bron, Genève, 1932.

²⁾ Sabatier, loc. cit.; Humbert, loc. cit.; Mme J. Bron-Stalet, thèse Genève 1932; E. Briner, Mme. J. Bron-Stalet et H. Paillard, Helv. 15, 619 (1932).

³⁾ Nous avons utilisé un produit fourni par la maison Poulenc. Voir Mme J. Bron-Stalet, loc. cit., et Briner, Mme J. Bron-Stalet et Paillard, loc. cit., les conditions de préparation d'une thorine particulièrement active.

⁴⁾ Ils sont exposés plus en détails dans la thèse de A. A. Bron, Genève, 1932.

⁵⁾ Kubota, Fujumura, Ahashi, Scient. Papers Inst. Phys. and Chim. Res., 2, 185. Hongo, Tokyo, et C. 1925, II, 469.

⁶⁾ I. Y. Tzuzuki, Bull. Chem. Soc. of Japan, 2, 79 (1927).

à la catalyse de déshydratation les diphénols sans obtenir de façon nette des produits de déshydratation simple. Nous n'avons pas non plus réussi dans nos essais portant sur ces corps, bien que nous les ayons étudiés dans un intervalle de température étendu (350 à 650°), en les entraînant sur la thorine par un courant d'azote.

Orcine et phloroglucine. Les essais entrepris sur ces corps ont conduit aussi à des résultats négatifs.

Le phénol se déshydratant sur la thorine dans des conditions de rendement très favorables¹⁾, il faut conclure que la présence d'un deuxième groupe hydroxyle substitué fait obstacle à la déshydratation.

Essais sur des éthers de diphénols.

Gaiacol. L'éther-oxyde de gaiacol (oxyde de gaiacyle) a été préparé par une autre méthode²⁾. C'est un corps de point de fusion 78°, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans la ligroïne à froid, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il nous a paru intéressant de chercher à le préparer par déshydratation catalytique du gaiacol.

Le gaiacol fond à 28–32° et après liquéfaction reste en surfusion à température ordinaire. Pour le faire pénétrer dans le tube à catalyse, on peut donc se servir d'un simple entonnoir à robinet compte-gouttes, dont on courbe le tube de dégagement.

Les essais ont été faits aux températures 350, 400, 450, 475, 500 et 525°. Le produit obtenu est une huile verdâtre. Cette huile a été traitée par la soude caustique diluée (1 à 3%) qui retient le gaiacol sans dissoudre l'oxyde de gaiacyle. Ce dernier est extrait de la solution aqueuse par des traitements successifs à l'éther.

Le produit recristallisé répond en tous points aux propriétés de l'oxyde de gaiacyle. Aux températures inférieures à 400° et supérieures à 500°, les rendements de déshydratation ne dépassent pas 10%. A 475°, le rendement atteint 16%.

Comparées aux résultats négatifs enregistrés pour la pyrocatechine, ces données prouvent que le remplacement du groupe hydroxyle en ortho par un groupe méthoxyle améliore l'aptitude à la déshydratation.

Résorcine monométhylée. Ce corps a été préparé par méthylation de la résorcine; c'est une huile blanche, de point d'ébullition 243°.

Les essais de déshydratation n'ont pas donné des proportions appréciables d'oxyde.

Essais sur les crésols.

Sabatier, qui a étudié les trois crésols au point de vue de la déshydratation, a obtenu avec de bons rendements les oxydes de

¹⁾ *Sabatier* et collaborateurs, loc. cit.; *Humbert*, loc. cit.; *E. Briner*, *J. Bron-Stalet* et *H. Paillard*, loc. cit.; dans ce dernier mémoire, la déshydratation du phénol est étudiée du point de vue théorique.

²⁾ B. 39, 623 (1906).

m- et de p-crésyle, plus difficilement l'oxyde d'o-crésyle. Nous reprenons cette étude afin d'obtenir, pour les taux de déshydratation des trois oxydes, des coefficients numériques caractéristiques.

On a opéré à 400°; cette température est bien inférieure à la température optima, mais il ne se produit pas, dans ces conditions, de réactions secondaires. Pour compenser la faible vitesse de déshydratation, on a expérimenté à un débit lent, 5 gouttes par minute.

Après divers tâtonnements, la séparation des produits a été faite en traitant le mélange par une solution de soude caustique à 10% (les oxydes de crésyle sont solubles dans les solutions plus concentrées). Les oxydes sont extraits ensuite par l'éther.

L'oxyde de p-crésyle seul a pu être obtenu en quantité suffisante à l'état cristallisé; point de fusion 51°; odeur de géranium très marquée. Les rendements de production ont été les suivants:

Oxyde d'o-crésyle	2% environ
Oxyde de m-crésyle	7,5% ..
Oxyde de p-crésyle	28% ..

Pour les trois isomères, c'est le dérivé para qui a fourni le rendement de déshydratation le plus élevé, et le dérivé ortho le rendement le plus faible.

Ces résultats se comprennent bien par la gêne (empêchement stérique) exercée, sur la faculté réactionnelle du groupe OH, par la présence dans le voisinage immédiat d'un autre groupe substitué¹).

Essais sur les xylénols.

Les six xylénols que prévoit la théorie sont connus. *Sabatier* a étudié la déshydratation du xylénol 1,3,4. Nous avons à notre tour traité ce corps et trois autres de ses isomères. Nous nous sommes surtout préoccupés d'examiner la plus ou moins grande aptitude de ces corps à la déshydratation.

Pour éviter des réactions secondaires (déshydrogénation), nous avons conduit toutes les opérations à 450°, débit constant de 6 gouttes par minute, les xylénols, facilement fusibles, étant placés dans l'entonnoir à compte-gouttes. A cette température relativement basse, le catalyseur s'est peu encrassé. Les produits obtenus renferment un peu de résine et ne présentent que très faiblement la fluorescence et la couleur jaune caractéristiques d'une déshydrogénation. Les résultats comparatifs sont donnés dans le tableau ci-dessous:

Corps traité	Rendement
Xylénol 1,3,4	25%
Xylénol 1,2,4	8%
Xylénol 1,3,5	21%
Xylénol 1,2,5	nul
Xylénol 1,2,6	nul

¹) La réactivité particulière du p-crésol pourrait être rattachée aussi à son moment dipolaire plus élevé; en effet il a été trouvé dans quelques cas (*Meerwein*, A, 484, 1, (1930)) que la grandeur du moment dipolaire était déterminant de la vitesse de réaction. A signaler de même que le spectre d'absorption ultra-violet du p-crésol est très différent de ceux de ses isomères (*Savard*, Ann. chim. [10] 11, 293 (1929)).

Comme cela a été constaté pour les crésols, les rendements de déshydratation sont les plus faibles pour les isomères dans lesquels il y a un groupe substitué en ortho.

Essais sur le thymol et le crésol.

Pour obtenir une déshydratation appréciable du thymol, il a fallu porter la température du tube-laboratoire à 450° et 475°. Le produit obtenu est une huile verte (10 à 15%) de laquelle il n'a pas été possible de retirer des cristaux. Le crésol, dans des conditions semblables, a fourni une quantité trop faible (½ gr. pour 10 gr. de crésol traité) d'une huile visqueuse, pour permettre une extraction.

Essais sur les phényl-phénols. C₆H₅ · C₆H₄OH.

Les trois isomères que nous avons étudiés proviennent de la *Dow Chemical Co.* Ces corps se forment comme produits intermédiaires dans la fabrication industrielle du phénol par hydrolyse du chlorobenzène (procédé *Aylsworth* et *Hale*¹). Ils nous ont été fournis à titre gracieux par M. le Dr. *Hale*, Directeur de la *Dow Chemical Co.*²).

Les opérations ont été conduites sur les phényl-phénols dissous dans le benzène. Après l'expérience, le benzène a été éliminé par distillation et les résidus traités par la soude caustique chaude à 10%, qui retient les phényl-phénols non transformés; les oxydes ont été extraits par l'éther, puis purifiés par cristallisation. A côté des oxydes, corps blancs non fluorescents, on obtient en faibles proportions des produits de déshydrogénation, colorés en jaune ou en brun et donnant des solutions fluorescentes; ces produits se forment surtout lorsque la température du four dépasse 500°. Ce sont les produits blancs qui ont servi aux analyses et aux déterminations des poids moléculaires par cryoscopie.

Les analyses ont donné des teneurs en carbone et en hydrogène correspondant bien aux valeurs théoriques calculées pour les oxydes de phényl-phénols. Voici par exemple les chiffres de l'analyse faite sur le produit de déshydratation de l'o-phényl-phénol:

Valeurs trouvées	C 89,2	Valeurs calculées pour C ₂₄ H ₁₈ O	89,4%
	H 5,8		5,6

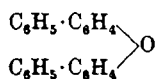
Les déterminations cryoscopiques des poids moléculaires ont été faites en utilisant comme dissolvant le bromure d'éthylène, dans lequel les phényl-phénols sont suffisamment solubles. Il convient cependant de ne pas dépasser des concentrations de 2%. On a trouvé pour les poids moléculaires des valeurs différant de 3 à 4% de la valeur théorique, 322, du poids moléculaire des oxydes de phényl-phénols. Cette approximation est du même ordre de grandeur que celle que nous avons constatée dans la détermination

¹) Cf. *Enzyklopädie der technischen Chemie*, *Ullmann*, 2ème édition, t. 8, 338.

²) Auquel nous exprimons tous nos vifs remerciements, ainsi qu'à M. le Professeur *Ullmann*, qui a bien voulu nous mettre en rapport avec M. le Dr. *Hale*.

des poids moléculaires des phényl-phénols eux-mêmes, dissous dans le bromure d'éthylène.

Il convient de remarquer que ni la cryoscopie ni l'analyse élémentaire ne sont assez sensibles et précises pour permettre d'affirmer qu'il ne s'est pas produit, à côté de la déshydratation, une déshydrogénation partielle comme celle qui, dans la déshydratation du phénol, donne de l'oxyde de phénylène. Cependant, par analogie avec les autres oxydes préparés par déshydratation des phénols, nous croyons être autorisés à admettre que les corps que nous avons obtenus, qui sont blancs, non fluorescents, de composition et de poids moléculaire conformes aux valeurs attendues, sont bien des oxydes de phényl-phénols de formule:



Voici leurs points de fusion comparés à ceux des phényl-phénols eux-mêmes:

o-phényl-phénol p. de f.	56°	oxyde d'o-phényl-phénol p. de f.	75°
m- " " "	76°	" "m- " " "	71-72°
p- " " "	160°	" "p- " " "	191°

Dans le tableau ci-après, nous donnons les rendements comparatifs de la déshydratation des trois phényl-phénols opérée à trois températures:

	Rendement de déshydratation		
	450°	500°	550°
o-Phényl-phénol	très faible	5%	8%
m- " "	5%	8%	10%
p- " "	très faible	8%	10 à 12%

On notera que c'est l'isomère ortho qui a fourni les rendements de déshydratation les plus faibles.

Essais sur les naphthols.

Sabatier et *Mailhe* n'ont pas tenté la déshydratation, sur la thorine, de naphthols seuls. Mais en traitant le mélange de phénol et de β -naphtol¹⁾, ils ont obtenu, à côté d'oxydes mixtes et d'autres produits, l'oxyde de β -dinaphtylène. Le mélange de p-crésol et de β -naphtol leur a fourni, entre autres, à la fois de l'oxyde d'o-naphtylène et de l'oxyde de naphtyle.

Voici un exposé de nos essais sur l' α -naphtol.

La déshydratation des naphthols n'ayant pas été étudiée pour elle-même (du moins à notre connaissance) par *Sabatier* et ses

¹⁾ C. r. 155, 261 (1912).

collaborateurs, ni par d'autres auteurs; nous décrivons nos opérations et leurs résultats avec quelques détails qui nous paraissent motivés par l'importance des naphthols.

α-Naphtol. 10 gr. d'*α*-naphtol, dissous dans le benzène, passent avec un débit lent dans le four à 475°. Du produit obtenu on chasse le benzène. Il reste une masse solide, que l'on traite par une solution de soude caustique 10% à l'ébullition. Le résidu insoluble est filtré, lavé, séché. Poids d'*α*-naphtol récupéré: 6,2 gr. Poids du résidu: 2,9 gr. Rendement 30%. Ce résidu, repris par le benzène, fournit une solution pourpre à belle fluorescence bleue. Par cristallisation fractionnée, on en obtient les deux constituants:

1. L'oxyde d'*α*-naphtylène p. de f. 180° qui cristallise en premier.
2. L'oxyde d'*α*-naphtyle p. de f. 110°.

Ces corps sont identifiés par leurs points de fusion et par les points de fusion de leurs picrates, qui sont connus. On les a préparés à partir du naphtol traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure de zinc¹⁾.

La séparation complète de ces corps est délicate et exige plusieurs fractionnements. La déshydratation de l'*α*-naphtol à cette température de 475° fournit la même quantité de l'un et de l'autre. Des essais à 500°, 525°, 550° ont montré que la proportion d'oxyde naphtylénique augmente quand la température d'expérience s'élève. Pour l'essai à 550°, la proportion est de $\frac{2}{3}$ environ.

*β-Naphtol*²⁾. Nous avons fait quatre essais, soit à 475°, 500°, 525° et 550° par entraînement dans le benzène et dans les mêmes conditions que pour l'*α*-naphtol. La solution benzénique condensée à l'extrémité du tube était jaune clair dans l'essai à 475°, orange et d'une fluorescence bleue à 550°. Après avoir chassé le benzène, on triture le résidu sec dans une solution de soude caustique et chauffe à l'ébullition; puis on filtre au vide et lave les oxydes non dissous. On reprend ces derniers par l'éther de pétrole chaud, puis on porte cette solution, additionnée de noir animal, à l'ébullition pendant quelques heures. On sèche la solution par le sulfate de sodium et filtre. Il se forme des cristaux déjà par simple refroidissement.

Poids substance insoluble dans NaOH: 3,5 gr.
Poids du *β*-naphtol récupéré: 3,9 gr.
Rendement en produit déshydraté: environ 50%.

Les cristaux qui se forment dans la solution d'éther de pétrole sont de deux sortes et cristallisent successivement. Les premiers formés, que l'on sépare par filtration, brillants et incolores, donnent une teinte jaune et une fluorescence violette à leur solution dans l'alcool. Recristallisés dans ce dernier dissolvant, ils fondent à 160°. Il s'agit de l'oxyde de *β*-dinaphtylène.

La solution filtrée dépose encore de l'oxyde de dinaphtylène et simultanément un autre corps qui finalement se sépare seul en paillettes brillantes et jaunes. C'est l'oxyde de *β*-naphtyle, p. de f. 104°. De même que pour l'*α*-naphtol, la proportion du corps déshydrogéné est plus forte à haute température. A 550° on a obtenu $\frac{4}{3}$ environ d'oxyde naphtylénique; à 475°, la même quantité de l'un et de l'autre oxyde.

Nous avons alors fait un essai à 425°; la déshydrogénation est à peine sensible à cette température, et nous n'avons observé que des traces d'oxyde naphtylénique. Mais le rendement de déshydratation est très faible: sur 10 gr. de *β*-naphtol traité, nous n'avons obtenu que 0,8 gr. d'oxyde de *β*-naphtyle.

Au point de vue comparatif, il découle de ces essais que la déshydratation du *β*-naphtol paraît plus facile que celle de l'*α*.

¹⁾ B. 14, 196 (1881).

²⁾ Voir, pour l'étude théorique de cette déshydratation, E. Briner, Mme J. Bron-Stalet et H. Paillard, loc. cit., et Mme J. Bron-Stalet, thèse, Genève, 1932.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

La déshydratation catalytique, sur la thorine, des phénols en oxydes a été réalisée avec des rendements qui ont été établis pour les crésols, les xylénols, les phényl-phénols, le gaïacol, les α - et le β -naphhtols; dans le cas des naphhtols, la déshydratation est accompagnée d'une déshydrogénation assez marquée (production d'oxydes de naphhtylène).

Les oxydes des trois phényl-phénols isomères n'avaient pas, à notre connaissance, été préparés jusqu'à présent.

La déshydratation n'a pas donné des résultats appréciables pour les polyphénols: résorcine, hydroquinone, pyrocatechine, phloroglucine, orcine.

Au point de vue de l'influence exercée par la nature et la position des groupes substitués:

la présence d'un deuxième groupe hydroxyle fait obstacle à la déshydratation;

dans un groupe d'isomères, les rendements de déshydratation les plus élevés sont obtenus avec le dérivé para et les moins élevés avec le dérivé ortho¹⁾, ce qui s'explique par un phénomène d'empêchement stérique.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, août 1932.

Etude sur des dérivés cétoniques de l'antracène
et de l'antraquinone

par Henri de Diesbach, Hans Lempen et Hans Benz.

(30. VIII. 32.)

On connaît jusqu'ici quelques dérivés cétoniques de l'antracène et de l'antraquinone. En faisant agir le chlorure de benzoyle sur l'antracène en présence de chlorure d'aluminium, différents auteurs ont préparé des benzoyl-antracènes²⁾ dont trois isomères sont possibles, et un dibenzoyl-antracène. On peut, comme *Lippmann* et *Pollak* l'ont montré, remplacer avantageusement le chlorure d'aluminium par la poudre de zinc³⁾ ou travailler à basse température en solution nitrobenzénique⁴⁾.

¹⁾ Cette constatation peut être rapprochée de phénomènes semblables observés dans l'éthérification des acides aromatiques, dans l'hydrolyse de chlorures d'acides et dans la protection de la fonction amide par les groupes placés en ortho, faits signalés par *Vavon*, loc. cit., p. 950.

²⁾ *Perrier*, B. **33**, 816 (1900); *Lippmann* et *Keppich*, B. **33**, 3086 (1900); *Cook*, Soc. **1926**, 1677.

³⁾ B. **34**, 2766 (1911).

⁴⁾ *Krollpfeiffer*, B. **56**, 2360 (1923).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

La déshydratation catalytique, sur la thorine, des phénols en oxydes a été réalisée avec des rendements qui ont été établis pour les crésols, les xylénols, les phényl-phénols, le gaïacol, les α - et le β -naphhtols; dans le cas des naphhtols, la déshydratation est accompagnée d'une déshydrogénation assez marquée (production d'oxydes de naphhtylène).

Les oxydes des trois phényl-phénols isomères n'avaient pas, à notre connaissance, été préparés jusqu'à présent.

La déshydratation n'a pas donné des résultats appréciables pour les polyphénols: résorcine, hydroquinone, pyrocatechine, phloroglucine, orcine.

Au point de vue de l'influence exercée par la nature et la position des groupes substitués:

la présence d'un deuxième groupe hydroxyle fait obstacle à la déshydratation;

dans un groupe d'isomères, les rendements de déshydratation les plus élevés sont obtenus avec le dérivé para et les moins élevés avec le dérivé ortho¹⁾, ce qui s'explique par un phénomène d'empêchement stérique.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, août 1932.

Etude sur des dérivés cétoniques de l'antracène et de l'antraquinone

par Henri de Diesbach, Hans Lempen et Hans Benz.

(30. VIII. 32.)

On connaît jusqu'ici quelques dérivés cétoniques de l'antracène et de l'antraquinone. En faisant agir le chlorure de benzoyle sur l'antracène en présence de chlorure d'aluminium, différents auteurs ont préparé des benzoyl-antracènes²⁾ dont trois isomères sont possibles, et un dibenzoyl-antracène. On peut, comme *Lippmann* et *Pollak* l'ont montré, remplacer avantageusement le chlorure d'aluminium par la poudre de zinc³⁾ ou travailler à basse température en solution nitrobenzénique⁴⁾.

¹⁾ Cette constatation peut être rapprochée de phénomènes semblables observés dans l'éthérification des acides aromatiques, dans l'hydrolyse de chlorures d'acides et dans la protection de la fonction amide par les groupes placés en ortho, faits signalés par *Vavon*, loc. cit., p. 950.

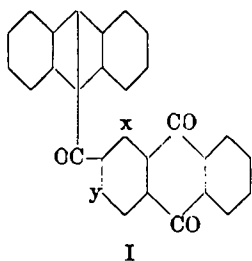
²⁾ *Perrier*, B. **33**, 816 (1900); *Lippmann* et *Keppich*, B. **33**, 3086 (1900); *Cook*, Soc. **1926**, 1677.

³⁾ B. **34**, 2766 (1911).

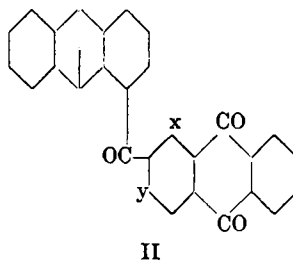
⁴⁾ *Krollpfeiffer*, B. **56**, 2360 (1923).

Les dérivés cétoniques de l'antraquinone ont été préparés pour la première fois par *Schaarschmidt*¹⁾ en faisant agir les chlorures des acides anthraquinone-carboniques sur le benzène ou ses dérivés en présence de chlorure d'aluminium. Toutes ces synthèses ne conduisent qu'à des cétones mixtes formées d'un noyau anthracénique ou anthraquinonique et d'un noyau benzénique.

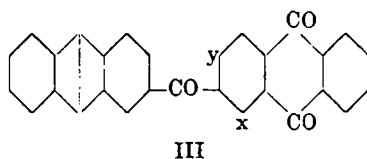
Dans le présent travail nous avons essayé la synthèse de cétones contenant un noyau anthracénique et un noyau anthraquinonique ou deux noyaux anthraquinoniques. Le premier but était facile à atteindre en condensant les chlorures des acides anthraquinone-carboniques avec l'anthracène. Nous avons étudié cette réaction pour les acides anthraquinone-2-carbonique, 1-chloro-anthraquinone-2-carbonique et 3-chloro-anthraquinone-2-carbonique. Théoriquement trois dérivés sont possibles dans chaque cas :



I
9-Anthracyl-2-anthraquinonyl-cétone.

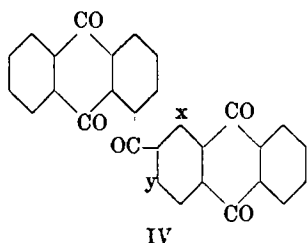


II
1-Anthracyl-2-anthraquinonyl-cétone.

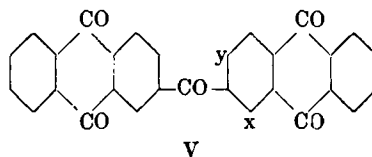


III
2-Anthracyl-2-anthraquinonyl-cétone.

Par oxydation, la cétone I doit se scinder en une molécule d'antraquinone et une molécule d'acide anthraquinone-2-carbonique, la cétone II doit donner une cétone IV et la cétone III une cétone V.



IV
1,2'-(Dianthraquinonyl)-cétone.

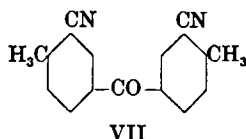
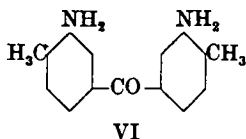


V
2,2'-(Dianthraquinonyl)-cétone.

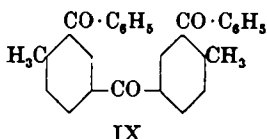
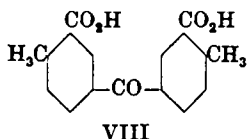
¹⁾ B. 48, 831, 973 (1915).

Pour avoir une certitude absolue sur la constitution de l'une au moins de ces cétones, il fallait trouver une synthèse indépendante pour l'un au moins de ces produits. Elle a réussi pour la 2,2'-(dianthraquinonyl)-cétone (V):

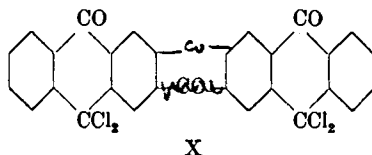
On transforme la 3,3'-diamino-4,4'-diméthyl-benzophénone¹⁾ en 3,3'-dicyano-4,4'-diméthyl-benzophénone (VII)



que l'on saponifie en acide correspondant (VIII). On condense le chlorure de cet acide avec le benzène (IX):



En traitant cette tricétone par le chlore à haute température on obtient la 2,2'-di(mésodichloro-anthranyl)-cétone (X)



qui, par l'action de l'acide sulfurique concentré, se transforme en cétone V.

Nous donnons ici quelques indications plus détaillées pour la préparation des acides anthraquinone-2-carboniques employés pour autant qu'elle diffère des méthodes usuelles²⁾.

On prépare l'acide anthraquinone-2-carbonique d'après Limpricht³⁾ en oxydant l'acide 4-méthyl-benzophénone-2-carbonique par le permanganate de potassium en acide benzophénone-2,4'-dicarbonique. Celui-ci, chauffé dans l'acide sulfurique concentré à 170°, donne l'acide cherché.

Pour la préparation de l'acide 1-chloro-anthraquinone-2-carbonique on part de la 1-chloro-2-méthyl-anthraquinone. On fait passer un courant de chlore à 170—180° dans une solution d'une partie de ce produit dans deux parties de nitrobenzène ou de trichlorobenzène. Après 18 heures environ deux atomes de chlore sont entrés dans le groupe méthyle. On distille le dissolvant dans le vide ou on précipite le produit de réaction par addition d'alcool. Le produit brut est dissous dans 10 parties d'acide sulfurique concentré et transformé en aldéhyde par chauffage à 130—135°. On laisse

¹⁾ Lange, *Zufall*, A. 271, 7 (1892).

²⁾ Nous remercions ici la Société pour l'Industrie chimique à Bâle qui a favorisé notre travail en mettant à notre disposition de nombreux produits chimiques.

³⁾ A. 309, 98 (1899).

refroidir jusqu'à 100° et on ajoute à cette température environ 7 gr. de nitrite de sodium qui oxyde l'aldéhyde en acide. Par addition de 10% d'eau environ, l'acide précipite très pur.

Pour préparer l'acide 3-chloro-anthraquinone-2-carbonique nous sommes partis de l'acide aminé correspondant. On dissout 24 gr. d'acide 3-amino-anthraquinone-2-carbonique dans 200 gr. d'acide sulfurique concentré, on ajoute en refroidissant 100 cm³ d'une solution de sulfate de nitrosyle (contenant 7 gr. de nitrite de sodium) et on coule la solution sur 500 gr. de glace. On verse la suspension obtenue dans une solution chaude de chlorure cuivreux préparée en chauffant 20 gr. de chlorure cuivrique, 10 gr. de tournure de cuivre et 80 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On essore le produit de réaction, on le lave et on le sèche. Comme il contient de l'acide 3-oxy-anthraquinone-2-carbonique, on le purifie de façon suivante:

On dissout 20 gr. du mélange sec dans 400 gr. d'acide sulfurique concentré, on ajoute 1500 cm d'alcool ordinaire et on chauffe pendant 4 heures au réfrigérant à reflux. On essore l'éther qui s'est déposé à froid, on le lave avec de l'alcool et de l'eau et on le cuit quelques minutes avec une solution de soude caustique à 5%. On filtre la solution rouge qui contient le dérivé hydroxylé et on lave à l'eau. On saponifie l'éther qui est resté insoluble par cuisson dans de la soude caustique alcoolique, dilution avec de l'eau et on précipite l'acide par de l'acide chlorhydrique.

Les chlorures de ces acides ont tous été préparés par chauffage en solution benzénique avec du pentachlorure de phosphore. Ils se précipitent par refroidissement et la précipitation devient complète par addition d'éther.

1. Condensation du chlorure de l'acide anthraquinone-2-carbonique avec l'anthracène.

On chauffe sur le bain-marie pendant 2 à 3 heures un mélange de 1 gr. d'anthracène, 4 gr. de chlorure d'acide, 3 gr. de chlorure d'aluminium et de 40 cm³ de trichlorobenzène. La réaction a lieu immédiatement. On dilue la masse avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique et on distille le trichlorobenzène dans de la vapeur d'eau. Après avoir trituré le résidu pâteux avec de l'alcool et de l'éther, il reste une poudre brune que l'on extrait au Soxhlet avec du xylène jusqu'à ce que le liquide passe presque incolore. On extrait encore le résidu au Soxhlet avec de l'éther acétique pour enlever l'acide anthraquinone-2-carbonique en excès qui ne se dissout que peu dans le xylène.

La solution xylénique dépose par refroidissement des petits cristaux bruns. On ajoute de 3 à 4 volumes d'éther, il se forme un précipité jaune que l'on essore avec les cristaux et qu'on lave avec de l'éther (produit B).

On distille l'éther et le xylène dans la vapeur d'eau, il reste un résidu pâteux que l'on rend solide par trituration dans de l'alcool et de l'éther (produit A).

Le résidu insoluble dans le xylène peut être traité de façons différentes; on peut par exemple le reprendre dans peu de nitrobenzène bouillant. Après filtration et refroidissement, il précipite un produit brun (produit C). Par addition d'éther à la solution nitro-

benzénique on précipite un produit grisâtre que l'on purifie par sa cuve d'hydrosulfite (produit D).

Identification des différentes fractions.

Produit A. C'est une poudre jaune peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Pour la séparer d'un peu d'anthracène qu'elle contient encore, on peut la cristalliser dans l'éther acétique ou dans très peu de xylène, mais il est préférable de la dissoudre dans une solution alcaline d'hydrosulfite et de précipiter le produit après filtration par un courant d'air.

Il fond à 242—244° avec décomposition et se dissout en vert brillant dans l'acide sulfurique concentré, couleur qui vire rapidement au brun sale.

0,1037 gr. subst.	ont donné	0,3191 gr. CO ₂	et	0,0391 gr. H ₂ O
$C_{29}H_{16}O_3$	Calculé	C 84,47	H	3,88%
	Trouvé	„ 84,01	„	4,22% ¹⁾

Preuve de constitution. On dissout 0,2011 gr. de substance dans 10 cm³ d'acide acétique, puis on ajoute à chaud de l'acide chromique jusqu'à ce que la couleur de la solution reste brunâtre. On précipite les produits d'oxydation par addition de beaucoup d'eau. Après filtration on traite le résidu par une solution diluée de carbonate de sodium. 0,1000 gr. d'antraquinone reste insoluble tandis que l'on obtient en acidulant la solution alcaline 0,0980 gr. d'acide anthraquinone-2-carbonique.

L'analyse et l'oxydation prouvent que le produit A est la 9-anthracyl-2-anthraquinonyl-cétone (I, x et y = H).

Produit B. Celui-ci peut être cristallisé dans le xylène ou purifié par sa cuve d'hydrosulfite. Il forme des cristaux brun-orangé qui fondent à 265° et se dissolvent en vert mat dans l'acide sulfurique concentré. Le produit contient toujours une certaine proportion de produit A, aussi avons-nous renoncé à une analyse. Par oxydation dans l'acide acétique au moyen d'acide chromique, on n'obtient pas ou presque pas de partie soluble dans les alcalis, mais un produit qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fond à 297°. Il est identique à la 2,2'-(dianthraquinonyl)-cétone qui sera décrite plus bas (V), en conséquence nous devons admettre que le produit B est en grande partie constitué par la 2-anthracyl-2-anthraquinonyl-cétone (III, x et y = H). Une cétone de formule II n'a pu être isolée.

Produit C. Nous avons vu qu'on pouvait l'obtenir par cristallisation de la fraction insoluble dans le xylène en prenant le nitrobenzène comme dissolvant. Il fond vers 323° avec décomposition

¹⁾ L'analyse de tous ces produits de condensation ne donne de résultat satisfaisant que si elle est faite dans un mélange de bichromate de potassium et de chromate de plomb dans un courant d'oxygène.

et forme une poudre brune qui se dissout en violet dans l'acide sulfurique concentré. Il colore faiblement en vert une solution aqueuse de soude caustique, sans se dissoudre de façon appréciable, il se dissout par contre facilement dans une solution alcoolique chaude de soude caustique avec une coloration verte intense. Cette propriété peut être avantageusement employée pour séparer les produits C et D. On cuit le mélange avec une solution alcoolique de soude caustique aussi longtemps que la coloration reste forte, et si l'on acidule les extraits alcooliques préalablement dilués avec de l'eau par un acide minéral, le produit C se dépose sous forme de flocons brunâtres.

Analyse du produit C cristallisé dans le nitrobenzène.

0,1237 gr. subst. ont donné 0,3702 gr. CO₂ et 0,0432 gr. H₂O

C ₂₉ H ₁₆ O ₄	Calculé C 81,31	H 3,73%
	Trouvé „ 81,48	„ 3,90%

Analyse du produit C purifié par la soude alcoolique.

0,1452 gr. subst. ont donné 0,4332 gr. CO₂ et 0,0443 gr. H₂O

C ₂₉ H ₁₆ O ₄	Calculé C 81,31	H 3,73%
	Trouvé „ 81,06	„ 3,76%

Ces chiffres indiquent que le produit contient un atome d'oxygène de plus que n'en demande la formule pour une cétone.

Produit D. On le purifie par sa cuve d'hydrosulfite. C'est une poudre grisâtre qui fond également vers 323° et qui se dissout en vert pâle dans l'acide sulfurique concentré. Il forme avec les alcalis caustiques un sel insoluble dans l'eau et très faiblement soluble en brun dans les alcalis alcooliques. On constate qu'après quelques semaines le produit C se transforme en produit D.

Analyse du produit D.

0,1226 gr. subst. ont donné 0,3644 gr. CO₂ et 0,0443 gr. H₂O

C ₂₉ H ₁₆ O ₄	Calculé C 81,31	H 3,73%
	Trouvé „ 81,06	„ 4,04%

La formule trouvée est identique à celle du produit C. Il faut avant tout remarquer que les produits C et D se forment au dépens de la 9-anthracyl-2-anthraquinonyl-cétone (produit A). En effet, si on effectue la condensation pendant toute une journée au lieu de 2—3 heures, le produit A disparaît et il y a comme produit principal de la réaction les produits C et D, il faut donc admettre que le chlorure d'aluminium provoque l'entrée d'un groupe hydroxylique. Ce groupe hydroxylique ne peut entrer dans la position méso de l'anthracène, car on devrait par oxydation obtenir une molécule d'antraquinone et une molécule d'acide anthraquinone-2-carbonique. Or, en oxydant 0,2164 gr. de produit D par l'acide chromique en solution acétique on obtient 0,1041 gr. d'acide anthraquinone-2-carbonique et le noyau anthracénique a été détruit probablement par suite de la présence d'un groupe hydroxylique en position 1

ou 2 dans ce noyau. On peut donc admettre que le produit D est une 9-(oxy-anthracyl)-2-anthraquinonyl-cétone.

Lorsqu'on oxyde le produit C de la même manière, toute la substance est détruite, on doit donc admettre que l'atome d'oxygène est en relation avec les deux noyaux. Cette supposition trouve son appui dans le fait, qu'une seule fois il est vrai, nous avons réussi à obtenir par oxydation un acide oxy-anthraquinone-carbonique dont la quantité était trop petite pour permettre une purification.

0,1313 gr. de subst. ont donné 0,3248 gr. CO₂ et 0,0467 gr. H₂O

C ₁₅ H ₈ O ₅	Calculé C 67,16	H 3,00%
Trouvé „	67,46	„ 3,98%

Comme nous le décrirons plus loin, lorsqu'on se sert des acides chloro-anthraquinone-carboniques il n'y a pas de dérivés analogues au produit C probablement parce que les atomes de chlore empêchent la soudure de l'atome d'oxygène au noyau anthraquinone.

2. Condensation du chlorure de l'acide 1-chloro-anthraquinone-2-carbonique avec l'antracène.

On chauffe pendant 2—3 heures sur le bain-marie un mélange de 1 gr. d'antracène, 4 gr. de chlorure d'acide, 3 gr. de chlorure d'aluminium et de 40 cm³ de trichlorobenzène. On isole les différentes fractions comme il a été indiqué sous N^o 1. On obtient de la sorte un produit soluble dans le mélange xylène-éther que l'on cristallise dans l'éther acétique, il forme des cristaux jaunes fondant à 263—264°, solubles en vert intense dans l'acide sulfurique concentré, couleur qui vire rapidement au rouge vif. Par oxydation on obtient une molécule d'anthraquinone et une molécule d'acide 1-chloro-anthraquinone-2-carbonique.

0,1658 gr. subst. ont donné 0,0544 gr. AgCl

C ₂₀ H ₁₅ O ₃ Cl	Calculé Cl 7,95	Trouvé 8,11%
---	-----------------	--------------

Nous sommes en présence de la 9-anthracyl-2-(1-chloro-anthraquinonyl)-cétone (I, x = Cl, y = H).

Le produit qui précipite par addition d'éther à la solution xylénique est purifié par cristallisation dans le xylène. Il forme des aiguilles orangées fondant à 277° qui se dissolvent en vert mat dans l'acide sulfurique concentré. Par oxydation il donne un produit insoluble dans les alcalis et qui contient du chlore.

Analyse de la cétone:

0,1694 gr. subst. ont donné 0,0537 gr. AgCl

C ₂₀ H ₁₅ O ₃ Cl	Calculé Cl 7,95	Trouvé Cl 7,85%
---	-----------------	-----------------

On peut admettre qu'on est en présence de la 2-anthracyl-2-(1-chloro-anthraquinonyl)-cétone (III, x = Cl, y = H).

La partie insoluble dans le xylène ne donne pas de coloration verte avec l'alcali alcoolique et est très soluble dans le nitrobenzène.

On la purifie par sa cuve d'hydrosulfite. Le produit grisâtre obtenu se dissout en vert pâle dans l'acide sulfurique concentré et donne par oxydation une molécule d'acide 1-chloro-anthraquinone-2-carbonique tandis que le noyau anthracénique qui contient probablement un groupe hydroxylique est détruit. Comme ce produit ne se trouve pas en très grande quantité il n'a pas été étudié plus exactement.

3. *Condensation du chlorure de l'acide 3-chloro-anthraquinone-2-carbonique avec l'anthracène.*

Cette condensation s'effectue exactement comme il a été indiqué dans l'exemple précédent, on obtient:

a) La 9-anthracyl-2-(3-chloro-anthraquinonyl)-cétone (I, $x = H$, $y = Cl$), cristaux jaunes fondant à 232° qui se dissolvent en vert brillant dans l'acide sulfurique concentré, couleur qui vire rapidement au brun.

0,1540 gr. subst. ont donné 0,0488 gr. AgCl
 $C_{29}H_{15}O_3Cl$ Calculé Cl 7,95 Trouvé Cl 7,84%

b) La 2-anthracyl-2-(3-chloro-anthraquinonyl)-cétone (III, $x = H$, $y = Cl$), cristaux orangés fondant à 263° , solubles en vert mat dans l'acide sulfurique concentré.

0,1751 gr. subst. ont donné 0,0574 gr. AgCl
 $C_{28}H_{15}O_3Cl$ Calculé Cl 7,95 Trouvé Cl 8,11%

c) Un produit insoluble dans le xylène, ne se dissolvant pas en vert dans la soude alcoolique qui n'a pas été étudié.

4. *Synthèse de la 2,2'-(dianthraquinonyl)-cétone (V).*

a) La 3,3'-diamino-4,4'-diméthyl-benzophénone (VI) se prépare d'après Lange et Zufall¹⁾ par réduction du produit dinitré correspondant au moyen de chlorure stanneux. Nous avons préféré la méthode suivante:

On suspend 30 gr. de 3,3'-dinitro-4,4'-diméthyl-benzophénone¹⁾ et 30 gr. de poudre de fer dans 200 cm³ d'alcool. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux en maintenant à faible ébullition; le dérivé nitré entre en solution, le fer se dissout également et lorsque la solution est saturée, le chlorhydrate de l'amine se dépose. On essore après refroidissement et on lave le sel avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis on le dissout dans l'eau et on précipite la base par de l'ammoniaque en excès. Pour débarasser celle-ci de traces d'oxyde de fer on sèche le produit, puis on le cuit avec de l'alcool. De cette solution on précipite la base par addition d'eau et évaporation partielle de l'alcool.

b) 3,3'-Dicyano-4,4'-diméthyl-benzophénone (VII). On dissout 10 gr. du produit aminé précédent à l'ébullition dans un mélange de 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 80 cm³ d'eau, puis on ajoute à la solution refroidie 6 gr. de nitrite de sodium. On verse cette solution dans une solution chaude préparée par le mélange de 40 gr. de sulfate de cuivre, 46 gr. de cyanure de potassium et 300 cm³ d'eau. Le dinitrile se dépose sous forme d'une huile qui

¹⁾ Lange, Zufall, A. 271, 6 (1892).

se solidifie par refroidissement. On filtre, on lave à l'eau et à l'alcali caustique et on cristallise dans l'alcool. Si la température de réaction n'a pas été assez élevée le dinitrile se dépose sous forme d'une poudre jaune comme produit d'addition avec des sels de cuivre. Il faut alors après essorage décomposer ce sel complexe par de l'acide nitrique dilué à chaud.

0,1554 gr. subst. ont donné 15,2 cm³ N₂ (12°, 711 mm.)
 C₁₇H₁₂ON₂ Calculé N 10,76 Trouvé N 10,96%

Le dinitrile forme des cristaux jaunâtres fondant à 172°. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude et l'éther, soluble dans l'acide acétique et le benzène. On le cristallise de préférence dans l'alcool éthylique ou méthylique.

c) *L'acide 4,4'-diméthyl-benzophénone-3,3'-dicarbonique* (VIII) se prépare en cuisant le dinitrile précédent dans 10 fois son poids d'acide sulfurique de 70% pendant 2 heures. L'acide se dépose à chaud déjà et on complète la précipitation en coulant dans de l'eau glacée. On purifie l'acide par dissolution dans le carbonate de sodium et par cristallisation de l'acide reprécipité dans l'acide acétique ou le nitrobenzène.

0,1292 gr. subst. ont donné 0,3228 gr. CO₂ et 0,0522 gr. H₂O
 C₁₇H₁₅O₅ Calculé C 68,45 H 4,69%
 Trouvé „ 68,14 „ 4,52%

Le diacide forme des cristaux blancs fondant à 308°. Il est insoluble dans l'eau, l'éther et le benzène, peu soluble dans l'alcool et soluble à chaud dans l'acide acétique et le nitrobenzène.

d) *3,3'-Dibenzoyl-4-4'-diméthyl-benzophénone* (IX). On chauffe dans un petit ballon sur le bain-marie 10 gr. de l'acide précédent avec 16 gr. de pentachlorure de phosphore jusqu'à solution complète, puis on distille l'oxychlorure dans le vide. On dissout le chlorure d'acide restant dans 60 cm³ de benzène, on ajoute à froid 16 gr. de chlorure d'aluminium et on chauffe quelques heures sur le bain-marie. On décompose la masse par de l'eau et de l'acide chlorhydrique, on distille le benzène dans la vapeur d'eau. On reprend le résidu brunâtre par du benzène, on agite cette solution avec du carbonate de sodium et on laisse évaporer à l'air. Pour purifier la tricétone qui s'est déposée, on la reprend dans beaucoup d'éther chaud, on filtre et on laisse évaporer l'éther très lentement dans un Erlenmeyer débouché. Peu à peu il se dépose des croûtes blanches que l'on isole. On répète l'opération et on réunit les fractions qui fondent à 127—128°.

0,1251 gr. subst. ont donné 0,3811 gr. CO₂ et 0,0619 gr. H₂O
 C₂₃H₂₂O₃ Calculé C 83,22 H 5,26%
 Trouvé „ 83,08 „ 5,53%

La cétone forme des cristaux blancs fondant à 127—128°. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et très soluble dans les autres dissolvants organiques.

e) 2,2'-Di-(*méso*-dichloro-anthronyl)-cétone (X). On dissout 2,5 gr. de la tricétone précédente dans 3 cm³ de trichloro-benzène et on fait passer à 180° un courant de chlore pendant 2 heures. On précipite le produit de réaction par de l'éther, on essore et on lave à l'éther.

0,1736 gr. subst. ont donné 0,1826 gr. AgCl
C₂₀H₁₄O₃Cl₄ Calculé Cl 25,72 Trouvé Cl 26,02%

Le nouveau produit forme des cristaux blancs fondant de 212 à 215°. Ils sont insolubles dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique, solubles dans le benzène et le nitrobenzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-cerise, elle passe peu à peu au jaune et il se dégage de l'acide chlorhydrique.

f) 2,2'-(*Dianthraquinonyl*)-cétone (V). On la prépare en chauffant quelques minutes sur le bain-marie la solution sulfurique du produit précédent. On coule dans l'eau, on filtre et on cristallise le produit de réaction dans l'acide acétique ou le nitrobenzène.

0,1148 gr. subst. ont donné 0,3302 gr. CO₂ et 0,0350 gr. H₂O
C₂₈H₁₄O₅ Calculé C 78,78 H 3,16%
 Trouvé „ 78,46 „ 3,41%

La cétone forme des cristaux légèrement jaunâtres qui fondent à 297°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune, sa cuve d'hydrosulfite rouge-brun.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de
Fribourg (Suisse).

Reduktion der Glycid-ester zu 1,3-Glykolen und deren Überführung in ungesättigte primäre Alkohole

von Alexander St. Pfau und Pl. Plattner¹⁾.

(31. VIII. 32.)

Während α , β -ungesättigte Aldehyde, Ketone und Ester leicht zugängliche Substanzen darstellen, war es bis vor einigen Jahren²⁾ bei den entsprechenden Alkoholen nicht der Fall, da es an einer Methode fehlte, sie auf bequeme Weise darzustellen. Abgesehen von wenigen Fällen, wie Reduktion der α , β -ungesättigten Aldehyde mittels Eisen oder Zink und Essigsäure, sowie auf phytochemischem

¹⁾ Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde vor nahezu 9 Jahren, am 29. XI. 1923, bei der Schweizerischen chemischen Gesellschaft als „Pli cacheté“ deponiert.

²⁾ Die erste Publikation über Herstellung von α , β -ungesättigten Alkoholen aus Aldehyden mittels Metallalkoholaten oder Metallen ist das D.R.P. 384351 der *Badischen Amilin- und Soda-Fabrik* (Erfinder A. Lüttringhaus, C. 1924, I. 2398).

e) 2,2'-Di-(*méso*-dichloro-anthronyl)-cétone (X). On dissout 2,5 gr. de la tricétone précédente dans 3 cm³ de trichloro-benzène et on fait passer à 180° un courant de chlore pendant 2 heures. On précipite le produit de réaction par de l'éther, on essore et on lave à l'éther.

0,1736 gr. subst. ont donné 0,1826 gr. AgCl
C₂₀H₁₄O₃Cl₄ Calculé Cl 25,72 Trouvé Cl 26,02%

Le nouveau produit forme des cristaux blancs fondant de 212 à 215°. Ils sont insolubles dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique, solubles dans le benzène et le nitrobenzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge-cerise, elle passe peu à peu au jaune et il se dégage de l'acide chlorhydrique.

f) 2,2'-(*Dianthraquinonyl*)-cétone (V). On la prépare en chauffant quelques minutes sur le bain-marie la solution sulfurique du produit précédent. On coule dans l'eau, on filtre et on cristallise le produit de réaction dans l'acide acétique ou le nitrobenzène.

0,1148 gr. subst. ont donné 0,3302 gr. CO₂ et 0,0350 gr. H₂O
C₂₈H₁₄O₅ Calculé C 78,78 H 3,16%
 Trouvé „ 78,46 „ 3,41%

La cétone forme des cristaux légèrement jaunâtres qui fondent à 297°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune, sa cuve d'hydrosulfite rouge-brun.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de
Fribourg (Suisse).

Reduktion der Glycid-ester zu 1,3-Glykolen und deren Überführung in ungesättigte primäre Alkohole

von Alexander St. Pfau und Pl. Plattner¹⁾.

(31. VIII. 32.)

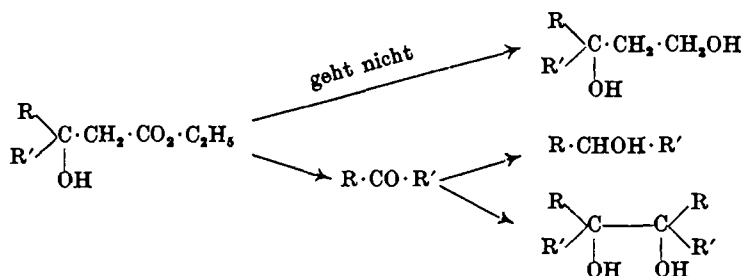
Während α , β -ungesättigte Aldehyde, Ketone und Ester leicht zugängliche Substanzen darstellen, war es bis vor einigen Jahren²⁾ bei den entsprechenden Alkoholen nicht der Fall, da es an einer Methode fehlte, sie auf bequeme Weise darzustellen. Abgesehen von wenigen Fällen, wie Reduktion der α , β -ungesättigten Aldehyde mittels Eisen oder Zink und Essigsäure, sowie auf phytochemischem

¹⁾ Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde vor nahezu 9 Jahren, am 29. XI. 1923, bei der Schweizerischen chemischen Gesellschaft als „Pli cacheté“ deponiert.

²⁾ Die erste Publikation über Herstellung von α , β -ungesättigten Alkoholen aus Aldehyden mittels Metallalkoholaten oder Metallen ist das D.R.P. 384351 der *Badischen Amilin- und Soda-Fabrik* (Erfinder A. Lüttringhaus, C. 1924, I. 2398).

Wege durch gärende Hefe, war es hauptsächlich die Umlagerung (durch Acetylieren) von ungesättigten tertiären in die primären Alkohole, die zum Ziele führte¹⁾.

Der naheliegende Weg, die α, β -ungesättigten Ester durch Reduktion nach *Bouveault* und *Blanc* in die entsprechenden Alkohole überzuführen, erwies sich als nicht gangbar, wie die genannten Autoren selbst gefunden haben²⁾, da die Reduktion unter gleichzeitiger Hydrierung der Doppelbindung verläuft. Man konnte die Doppelbindung auch nachträglich durch Wasserabspaltung aus 1,3-Glykolen entstehen lassen, wobei allerdings noch die Möglichkeit der Bildung von β, γ -ungesättigten Alkoholen bestand. Mit diesem Endziel wurden von *Bouveault* und *Blanc*³⁾ Reduktionsversuche der β -Oxy-ester unternommen, die aber ebenfalls erfolglos verliefen; es trat Ketonspaltung ein und an Stelle der erwarteten 1,3-Glykole wurden die ursprünglich zur Darstellung der Oxy-ester verwendeten Ketone, resp. die sekundären Alkohole und Pinakone erhalten:



Wir haben nun gefunden, dass man die Ketonspaltung stark herabsetzen kann, wenn man nicht die Oxy-ester, sondern die Glycid-ester der Reduktion unterwirft. Diese können nach verschiedenen Verfahren, am besten aus den entsprechenden Ketonen durch Kondensation mit Chloressigester nach *Darzens*⁴⁾ oder *Claisen*⁵⁾ gewonnen werden.

Bei der Reduktion der Glycid-ester mit Natrium (etwa 7,5 Atomen) und Alkohol sind folgende Möglichkeiten gegeben: Die Estergruppe geht normal in die primäre Alkoholgruppe über, der Dreiring kann

1. unverändert bleiben,
2. in 2- oder
3. in 3-Stellung aufgehen oder
4. das Sauerstoff-atom kann sich an beiden Stellen lösen.

Im ersten Falle wäre mit der Bildung von Oxydo-alkohol, im letzten von gesättigtem Alkohol zu rechnen. Bei der praktischen

¹⁾ Vgl. z. B. die Synthese des Farnesols von *L. Ruzicka*, *Helv.* **6**, 492 (1923).

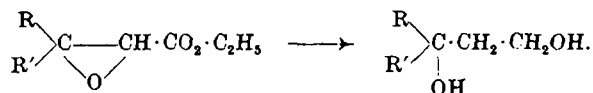
²⁾ *Bl.* [3] **31**, 1206 (1904); vgl. daselbst S. 1207, Anm. 1.

³⁾ *loc. cit.*, S. 1213.

⁴⁾ *C. r.* **139**, 1214 (1904).

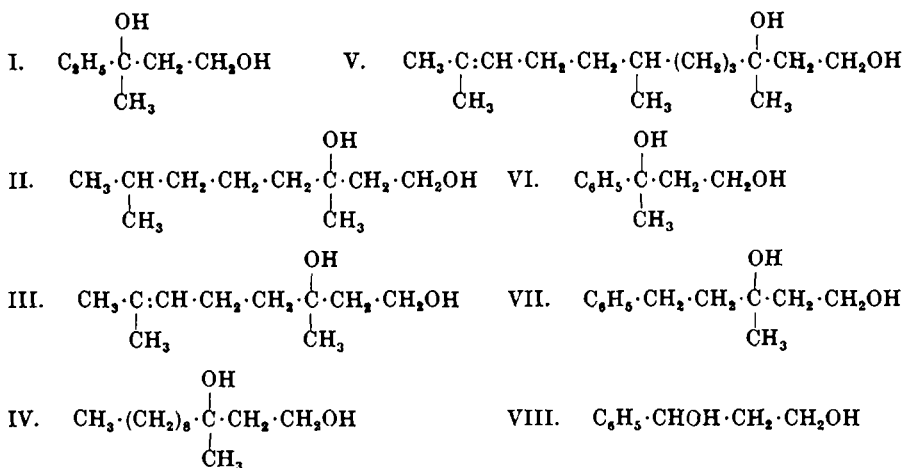
⁵⁾ *B.* **33**, 699 (1905).

Durchführung der Reduktion liess sich nie etwas vom ersten Produkt und nur in einigen Fällen ein wenig vom gesättigten Alkohol nachweisen. Es entstanden in guter Ausbeute Glykole, und zwar 1,3-Glykole, da sie beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren nicht in Aldehyde übergingen, wie es bei 1,2-Glykolen der Fall sein müsste; diese Formulierung steht auch im Einklang mit den Umsetzungen der Glykole. Die Reaktion war demnach nach folgendem Schema verlaufen:



Nur ein geringer Teil des Glycid-esters erlitt die Ketonspaltung unter Bildung des Alkohols R·CHOH·R'. Die die Spaltung begünstigende elektronegative Carbäthoxyl-gruppe wird wohl schneller reduziert, als die Aufspaltung des Dreirings eintritt; die einmal entstandenen Oxydo-alkohole resp. Glykole sind aber gegen Alkalien sehr beständig. — Die sauren Reaktionsprodukte enthalten zum grossen Teil unveränderte Glycidsäure, da sie nach Veresterung und erneuter Reduktion weitere Mengen der Glykole liefern.

Primär-tertiäre Glykole dieser Formel sind bis auf das sich vom Aceton ableitende Anfangsglied 2-Methyl-butan-diol-(2,4)¹⁾ bisher nicht bekannt. Es werden in dieser Abhandlung die primär-tertiären Glykole I—VII und das primär-sekundäre VIII beschrieben.



Sie bilden in allen Fällen geruchlose dickliche Flüssigkeiten, die die gewöhnlichen Glykol-Eigenschaften aufweisen; mit Benzaldehyd geben sie leicht cyclische Acetale. Es sind ganz beständige Verbindungen, die sich teilweise unzersetzt bei gewöhnlichem Druck

¹⁾ *Beilst.* (IV. Aufl.) Bd. I, S. 483.

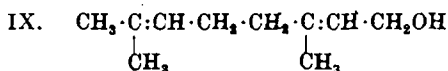
destillieren lassen, ein weiteres Argument gegen die schon widerlegte Annahme¹⁾, dass die 1,3-Glykole als Zwischenprodukte bei der Allyl-verschiebung auftreten.

Besondere Erwähnung verdient das Glykol III, das als Hydrat des Geraniols (oder Nerols) sowie des Linalools angesehen werden kann; es ist früher oft als Zwischenprodukt bei der wechselseitigen Umwandlung dieser Alkohole ineinander²⁾ oder bei der Umlagerung des Linalools in Terpeneol³⁾ in Betracht gezogen worden. Auch beim Übergang des Geraniols in Methylheptenol wurde seine intermediäre Bildung angenommen⁴⁾.

Das Hydrat des Zimtalkohols VIII war schon auf anderem Wege gewonnen worden⁵⁾ und liess sich durch sein Di-p-nitrobenzoat vom Smp. 110—110,5⁰ mit jenem identifizieren.

Das nächste Ziel war die Überführung der Glykole in die ungesättigten primären Alkohole. Es war zu erwarten, dass die Fähigkeit zur Wasserabspaltung bei den zwei Hydroxylgruppen sehr verschieden ausgeprägt sei, so dass man durch gelinde Mittel nur das tertiäre Hydroxyl abspalten würde, wie z. B. Citronellol-hydrat mit verdünnter Schwefelsäure quantitativ in Citronellol übergeht. Im Falle der 1,3-Glykole ist jedoch dieser Unterschied zwischen den beiden Hydroxylgruppen nicht so gross, auch das primäre Hydroxyl ist nicht sehr widerstandsfähig und wird zum Teil ebenfalls abgespalten, indem ein doppelt ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht. Es wurden verschiedene milde wasserabspaltende Mittel versucht, die im experimentellen Teil angeführt werden; immer (ausser bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid) entstanden neben dem Alkohol 10—25% Kohlenwasserstoff. Von einer durch eventuelle Abspaltung der primären Hydroxylgruppe entstandenen tertiären Alkohol liess sich nie etwas nachweisen.

Die Konstitutionsaufklärung des primären Alkohols wurde vorerst am Produkt aus dem Glykol III durchgeführt, da einige der daraus zu erwartenden Alkohole schon genau untersucht sind. Die Wasserabspaltung kann in 3 Richtungen vor sich gehen und es ist mit der Entstehung von folgenden 5 Alkoholen zu rechnen:



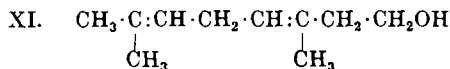
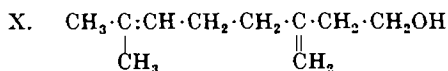
¹⁾ Vgl. z. B. *Meisenheimer und Link*, A. **479**, 234 (1930).

²⁾ Vgl. z. B. *Semmler* „Die ätherischen Öle“, 1906, Bd. I, S. 494; s. aber *Sung Wouseng*, Ann. chim. [10] **1**, 411 (1924), (C. **1924**, II, 466).

³⁾ loc. cit., S. 533: „Es ist bisher nicht gelungen, das primär entstehende Glykol zu fassen“; vgl. a. *J. W. Winogradowa*, B. **64**, 1992 (1931).

⁴⁾ *J. Doeuve*, Bl. [4] **45**, 358 (1929).

⁵⁾ *H. Rupe und H. Müller*, Helv. **4**, 844 (1921).



Formel IX entspricht den stereomeren Alkoholen Geraniol und Nerol; eine der Formeln X und XI (letztere ebenfalls für 2 Stereomere) dem Iso-geraniol¹⁾.

Die Wasserabspaltung aus dem Glykol III ergab als Hauptprodukt eine einheitlich siedende Fraktion, die aber nach der Analyse aus einem Gemisch von C₁₀H₁₈O mit einer sauerstoffreicheren Verbindung bestand. Diese Verbindung oxydarteriger Natur, deren Bildung auf die besondere Lage der Doppelbindung im Glykol der tertiären Hydroxyl-gruppe gegenüber zurückzuführen ist, entstand nur aus dem Glykol III und eine analoge Verunreinigung war bei den später untersuchten Glykolen nicht zu beobachten; bei der Wasserabspaltung mittels Essigsäure-anhydrid liess sich ihre Bildung ganz vermeiden.

Der Alkohol C₁₀H₁₈O war dem Nerol, besonders in geruchlicher Beziehung, ähnlich, jedoch damit nicht identisch, denn er gab nicht das charakteristische Diphenyl-urethan, und das Tetra-bromid schmolz viel höher (186°). Auch Geraniol konnte in nennenswerter Menge darin nicht enthalten sein, denn mit Calciumchlorid liess sich kein Additionsprodukt abscheiden.

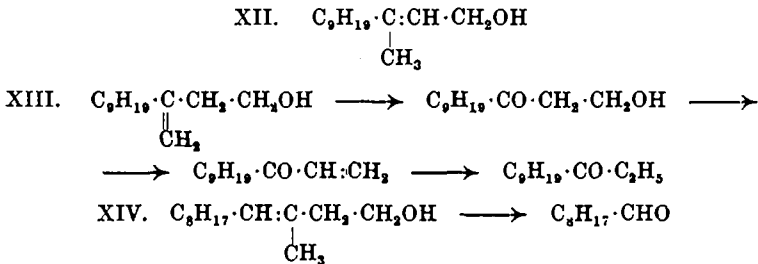
Bei der Ozonisation wurden neben Aceton reichliche Mengen Formaldehyd erhalten, was auf die Formel X deuten würde; da aber mit der Möglichkeit zu rechnen war, dass das ursprünglich als Ausgangsmaterial verwendete Methyl-heptenon teilweise nach der „Limonenformel“ $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} -$ konstituiert war oder eine Umlagerung erlitten hatte, wurde die ganze Reaktionsfolge an einem gesättigten Keton, am Methyl-nonyl-keton wiederholt.

Das durch Wasserabspaltung aus dem Glykol IV gebildete Tridecenol gab in guter Ausbeute ein schwerlösliches Diphenyl-urethan vom Smp. 55,5—56°. Je nach der Lage der Doppelbindung (Formeln XII, XIII, XIV) war bei der Oxydation mit der Entstehung von Methyl-nonyl-keton, von einem Keto-alkohol, von Pelargonaldehyd zu rechnen. Es wurden sowohl mit Essigsäure-anhydrid als mit Natriumsulfat erhaltene Präparate untersucht, deren Konstanten untereinander fast identisch waren. Nach Behandlung mit Permanganat sowie nach Ozonisation liess sich nun Methyl-nonyl-keton auch nicht in Spuren nachweisen; es entstanden in letzterem Falle neben Pelargonsäure und Formaldehyd zwei feste Substanzen. Die

¹⁾ Semmler und Schossberger, B. 44, 993 (1911).

eine vom Smp. 72°, die auch *Harries* und *Franck*¹⁾ bei der Ozonisation der Ölsäure bekommen hatten und die nach *A. Rieche*²⁾ sowie *F. G. Fischer*, *Düll* und *Volz*³⁾ mit Di-oxynonyl-peroxyd identisch ist, liess sich durch Reduktion mit Zinkstaub in Pelargon-aldehyd überführen. Die zweite vom Smp. 43—44° erwiess sich als 3-Ketododecanol; das durch Wasserabspaltung daraus entstandene Vinyl-nonyl-keton wurde hydriert und das gesättigte Keton durch sein Semicarbazon vom Smp. 86° mit Äthyl-nonyl-keton identifiziert.

Es folgt aus diesen Befunden, dass die Substanz ein Gemisch der zwei β, γ -ungesättigten Alkohole XIII und XIV ist. Die Umwandlungen vollziehen sich nach dem Schema:



Eine quantitative Bestimmung ergab etwa 48% der Form mit seitenständiger Methylengruppe. Das feste Diphenyl-urethan entsteht aus dieser Form, da es bei der Ozonisation ebenfalls Formaldehyd und kein Peroxyd vom Smp. 72° lieferte.

Damit waren die bei der Ozonisation des aus Methyl-heptenon erhaltenen Alkohols erzielten Resultate bestätigt und man kann annehmen, dass dieser ebenfalls aus einem Gemisch der beiden Formen X und XI besteht; von dem Iso-geraniol von *Semmler* und *Schossberger*⁴⁾ ist er verschieden, da jenes leicht ein Diphenyl-urethan vom Smp. 73° liefert, was wir bestätigen können⁵⁾.

Für die bei der Wasserabspaltung aus den Glykolen I, II, V und VII entstehenden Alkohole kann man die analogen Formeln von β, γ -ungesättigten Alkoholen annehmen; dies gilt auch für den aromatischen Alkohol aus Glykol VI, der nur aus einer β, γ -Form (analog XIII) bestehen kann und bei der Ozonisation Formaldehyd, aber kein Acetophenon lieferte.

Die Nichtentstehung von α, β -ungesättigten Alkoholen bildet einen bemerkenswerten Gegensatz zum Verhalten von β -Oxysäuren mit tertiärem Hydroxyl und von tertiären Alkoholen. Im ersten

¹⁾ B. 42, 454 (1909).

²⁾ „Alkylperoxyde und Ozonide“, S. 60 (Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1931).

³⁾ A. 486, 82 (1931).

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Nach *Grignard* und *Doevre*, C. r. 187, 331 (1928), ist es auf Grund ihrer Ozonisationsergebnisse nicht ausgeschlossen, dass dem gewöhnlichen Geraniol IX kleine Mengen des Isomeren X beigemischt sind.

Fälle entstehen bei der Wasserabspaltung fast ausschliesslich α, β -ungesättigte Säuren; bei den Alkoholen bilden sich alle möglichen Isomeren, wenn auch die eine Richtung gewöhnlich bevorzugt wird¹⁾.

Es lässt sich annehmen, dass eine Tendenz zur Bildung eines konjugierten Systems besteht, die schon in der leichten Abspaltbarkeit der primären Hydroxylgruppe ihren Ausdruck findet; die Hydroxylgruppe übt auf die neu entstehende Doppelbindung eine abstossende Wirkung aus und dirigiert sie in die beiden β, γ -Stellungen.

Das eigentliche Endziel der Arbeit, die Darstellung von α, β -ungesättigten Alkoholen, lässt sich mithin auch auf dem Wege der Reduktion der Glycid-ester nicht erreichen.

Im Jahre 1924 veröffentlichte *A. Verley*²⁾ das gleiche Verfahren (Behandlung der Glycid-ester mit Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol) als allgemeine Methode zur Darstellung der gesättigten Alkohole (S. 1251, Fall 4). Wenn auch bei Anwendung von Amylalkohol der gesättigte Alkohol in ganz geringer Menge entsteht, ist er bei weitem nicht das Hauptprodukt der Reaktion; die Bildung der Glykole hat *Verley* übersehen³⁾.

Schliesslich beschrieb im Jahre 1929 *Mme Billon-Bardon*⁴⁾ die Reduktion des Diphenyl-glycidesters mittels Natrium und Alkohol. Hauptprodukt der Reaktion war Diphenyl-milchsäure; ein Glykol wurde nicht identifiziert.

Zusammenfassung.

1. Bei der Reduktion der Glycid-ester mittels Natrium und Alkohol entstehen primär-sekundäre resp. primär-tertiäre 1,3-Glykole als Hauptprodukt der Reaktion; letztere sind bis auf das Anfangsglied der Reihe auf anderem Wege nicht zugänglich.
2. Die vorsichtige Wasserabspaltung aus den Glykolen führt in der Hauptsache zu ungesättigten primären Alkoholen; daneben entstehen in kleiner Menge die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe.
3. Die Ozonisation der Alkohole ergibt, dass sie aus einem Gemisch der beiden β, γ -ungesättigten Formen zu etwa gleichen Teilen bestehen; α, β -ungesättigte Alkohole bilden sich nicht.

¹⁾ Über die Richtung der Wasserabspaltung aus Alkoholen: *H. Thoms* und *C. Manich*, *B.* **36**, 2544 (1903); *R. Escourrou*, *Bl.* [4] **39**, 1250 (1926); **43**, 1094 (1928); *Ch. Hurd* und *C. W. Bennett*, *Am. Soc.* **51**, 3675 (1929); besonders: *W. Chalmers*, *C.* **1929**, I. 631.

²⁾ *Bl.* [4] **35**, 487, 606, 608 (1924).

³⁾ Vgl. *F. G. Fischer* und *K. Löwenberg*, *A.* **475**, 204 (1929) (Anwendung der Methode von *Verley*): „Keiner der variierten Reduktionsversuche mit Natrium und Äthyl- oder Amylalkohol lieferte den Alkohol in nachweisbarer Menge“.

⁴⁾ *C. r.* **188**, 1412 (1929).

Experimenteller Teil.

2,6-Dimethyl-octen-(2)-diol-(6,8), Geraniol-hydrat (III).

Darstellung in Äthylalkohol. 100 g aus Methyl-heptenon und Chloressigester gewonnener Glycid-ester¹⁾ wurden mit 750 g absolutem Alkohol vermischt und innerhalb 1 Stunde 75 g Natrium zugefügt. Nachdem dieses gelöst war, wurden 750 g Wasser zugegeben, der verdünnte Alkohol abdestilliert, die Lösung gut ausgeäthert, mit Essigsäure schwach angesäuert und die Säuren ebenfalls ausgeäthert; es liessen sich so 15 g saure und 50 g neutrale Anteile erhalten. Die Destillation der letzteren im Vakuum ergab einen Vorlauf (11 g), der aus Methyl-heptenon und Methyl-heptenol bestand; dann stieg das Thermometer rasch und bei 145—155° (10 mm) destillierte das Glykol (30 g). Bei nochmaliger Destillation ging die Hauptmenge bei 149—150° (10 mm) als dicke farblose Flüssigkeit über; in 2 Vol. 40-proz. Alkohol klar löslich.

0,1536 g Subst. gaben 0,3946 g CO₂ und 0,1591 g H₂O
 C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 69,70 H 11,71%
 Gef. „ 70,06 „ 11,59%
 d₂₀^o 0,9482 n_D20^o 1,4737 M_D Ber. 50,96 Gef. 51,00

In Amylalkohol (nach Verley). Je 100 g Glycid-ester wurden mit 75 g Natrium in 750 bzw. 1500 g Amylalkohol reduziert und wie oben aufgearbeitet. In beiden Versuchen wurde im Vorlauf nach Destillation und Abtrennen der Alkohole mittels Phtalsäure-anhydrid nur Methyl-heptenol, Citronellol dagegen nur spurenweise, durch den Geruch, nachgewiesen; bei Destillation der höheren Fraktionen liess sich auch hier unschwer das Glykol III isolieren.

2-Methyl-6-methylen-octen-(2)-ol-(8) (X) und 2,6-Dimethyl-octadien-(2,5)-ol-(8) (XI).

Die Abspaltung der tertiären Hydroxylgruppe wurde mit verschiedenen Mitteln durchgeführt. Versucht wurde: die Destillation des Glykols bei Gegenwart von Jod, Phosphor-oxychlorid, Zinkchlorid, Phosphortribromid, Oxalsäure, Natriumsulfat, Borsäure, sowie Destillation des acetylierten Glykols mit Pyridin, Anilin, Dimethyl-anilin; es entstanden dabei wechselnde Mengen des Kohlenwasserstoffs als Nebenprodukt. Dessen Bildung liess sich allein durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid vermeiden.

Als Beispiel einer Wasserabspaltung sei ein Versuch mit Natriumsulfat angeführt: 20 g Glykol III wurden mit 3 g technischem Natriumsulfat versetzt und langsam im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert, wobei sich Wasser abspaltete und das gebildete Produkt (17 g) bei 104—138° (17 mm) überdestillierte. Das Gemisch von Kohlenwasserstoff, Alkohol und etwas Glykol wurde in gewohnter Weise mit Phtalsäure-anhydrid in Benzol behandelt, wobei 5 g Kohlenwasserstoff sich abtrennen liessen; dieser Kohlenwasserstoff, der wohl ein Gemisch von Myrcen und Ocimen darstellt, wurde nicht näher untersucht. Durch Wasserdampfdestillation der mit Natronlauge zerlegten Phtalestersäure wurden 8 g Alkohol gewonnen, der nach einmaliger Destillation mit

¹⁾ J. Doewre, Bl. [4] 45, 714 (1929).

Widmer-Kolonne einheitlich bei 113—113,5° (10 mm) destillierte; die Substanz war jedoch, wie sich aus den Analysenzahlen ergibt, nicht rein: sie enthielt wechselnde Mengen einer sauerstoffreicheren Verbindung von ähnlichem Siedepunkt und chemischem Charakter, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind. Da sie mit Ferricyanwasserstoffsäure eine feste Verbindung liefert, handelt es sich wahrscheinlich um einen Oxydo-alkohol.

4,000 mg Subst. gaben 10,890 mg CO₂ und 4,160 mg H₂O
 0,2829 g Subst. (aus anderer Darstellung) gaben 0,7722 g CO₂ und 0,2894 g H₂O

C ₁₀ H ₁₈ O	Ber. C 77,85	H 11,77%
	Gef. „ 74,25; 74,44	„ 11,68; 11,45%

Wasserabspaltung durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid. 30 g Glykol III wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde auf 120° erhitzt und das gebildete Gemisch von Di-acetat und Mono-acetat bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei sich Essigsäure abspaltete. Das mit Soda gewaschene Produkt gab bei erneuter Destillation im Vakuum 19 g einer Fraktion vom Sdp. 117 bis 125° (10 mm) und 10,5 g Nachlauf vom Sdp. 156—161° (10 mm), der aus einem Gemisch von Glykol-mono-acetat und -di-acetat bestand (E. Z. 300,8). Die niedrigere Fraktion (E. Z. 271,8; ber. für C₁₂H₂₀O₂ 286) wurde nochmals destilliert und die Mittelfraktion vom Sdp. 122—123° (10 mm) analysiert.

6,720 mg Subst. gaben 18,010 mg CO₂ und 6,245 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Ber. C 73,40	H 10,28%
	Gef. „ 73,09	„ 10,40%

d_{20°} 0,9182 n_{D20°} 1,4602 M_D Ber. 58,33 Gef. 58,53

Es liegt mithin das reine Acetat des Alkohols C₁₀H₁₈O vor.

Durch Verseifung des Acetats wurde der Alkohol erhalten. Sdp. 109,5—110° (10 mm).

3,480 mg Subst. gaben 9,925 mg CO₂ und 3,665 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₈ O	Ber. C 77,85	H 11,77%
	Gef. „ 77,78	„ 11,76%

d_{20°} 0,8790 n_{D20°} 1,4745 M_D Ber. 49,06 Gef. 49,33

Der Geruch der Substanz erinnert an denjenigen des Nerols, ist aber weniger anhaftend. Sie ist nicht sehr haltbar: schon nach einigen Monaten hatten sich die Konstanten erheblich verändert; nach 8-jährigem Stehen unter Luft- und Lichtabschluss war ein Muster vollständig verharzt.

Tetrabromid. 2 g Alkohol wurden unter Kühlung mit einer 2-n. Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise bis zur bleibenden Färbung versetzt; Gesamtverbrauch 22,9 cm³ (= 87% d. Th.). Beim Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum schieden sich lange Nadeln aus, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurden (0,4 g). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus abs. Alkohol betrug der Smp. 185—186°.

18,100 mg Subst. gaben 29,020 mg AgBr

C ₁₀ H ₁₈ OBr ₄	Ber. Br 67,52	Gef. Br 68,23%
--	---------------	----------------

Erste Ozonisation. 1 g Alkohol wurde in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und während 2 Stunden unter Eiskühlung ein ca. 15-proz. Ozonstrom durchgeleitet, was einem grossen Über-

schuss entspricht. Die mit Wasser zersetzte Lösung gab mit Natriumnitroprussiat die für Aceton typische Rotviolett-färbung; mit Methon wurden reichliche Mengen des Formaldehyd-Kondensationsprodukts vom Smp. 188° erhalten.

Zweite (quantitative) Ozonisation. 1,5 g Alkohol wurden in 12 cm³ 80-proz. Essigsäure gelöst und während 5 Stunden ein 3,5-proz. Ozonstrom durchgeleitet (150—200% d. Th.). Es wurde dann mit verdünnter Essigsäure auf 100 cm³ aufgefüllt und in einem Teil der Lösung nach *Doewvre*¹⁾ Formaldehyd und Ameisensäure bestimmt. Das Aceton wurde aus einem andern Teil der Lösung nach Zusatz von Permanganat abdestilliert, das Destillat alkalisch gemacht und das Aceton nochmals in Wasser hineindestilliert, worauf der Gehalt durch Titration mit Hydroxylamin quantitativ ermittelt wurde.

85%	Aceton
40%	Ameisensäure
10%	Formaldehyd
135%	

3-Methyl-dodecandiol-(1,3) (IV).

100 g Methyl-nonyl-glycidsäure-äthylester²⁾ wurden in 675 g absolutem Alkohol gelöst und innerhalb 45 Minuten 67,5 g (= 7,5 Atome) Natrium zugefügt, nachher mit 675 g Wasser versetzt und wie gewöhnlich aufgearbeitet. Es wurden 32 g Säure zurückgewonnen, die zum grössten Teil aus unveränderter Glycidsäure bestanden. Von den neutralen Reaktionsprodukten (53 g) siedeten 11 g bei 115—130° (10 mm), die hauptsächlich Methyl-nonyl-carbinol und -keton enthielten; nach einem Zwischenlaufe von 7 g ging die Hauptmenge (30 g) bei 172—183° (10 mm) über. Nach wiederholter Destillation siedete das Glykol bei 180—182° (10 mm). Farbloses Öl von Glycerin-konsistenz, löslich in 1,1 Vol. 60-proz. Alkohol.

0,1605 g Subst. gaben 0,4245 g CO₂ und 0,1912 g H₂O

C ₁₃ H ₂₈ O ₂	Ber. C 72,15	H 13,05%
	Gef. „ 72,15	„ 13,33%

d_{20°} 0,9020 n_{D20°} 1,4572 M_D Ber. 65,28 Gef. 65,33

Benzal des Glykols. Die von *Franke* und *Gigerl*³⁾ angegebene Methode zur Benzalbildung bei Glykolen kann bedeutend vereinfacht werden, wenn man in ätherischer Lösung arbeitet; die Ausbeuten bei diesen primär-tertiären Glykolen steigen so von 45 auf 70%.

5 g Glykol IV wurden mit 2,8 g frisch destilliertem Benzaldehyd (Th. + 10%) vermischt und 30 cm³ einer abs. ätherischen 1-proz. HCl-Lösung zugefügt. Nach 20 Stunden wurde die ätherische Lösung mit Bisulfit und Soda gewaschen und das Produkt im

¹⁾ Bl. [4] 45, 140 (1929).

²⁾ *G. Darzens*, C. r. 139, 1216 (1904).

³⁾ M. 49, 8 (1928).

Hochvakuum destilliert, wobei 5 g (= 70% d. Th.) vom Sdp. 157—158° (0,1 mm) erhalten wurden. Die Mittelfraktion wurde analysiert:

4,705 mg Subst. gaben	13,680 mg CO ₂	und	4,450 mg H ₂ O
$C_{20}H_{32}O_6$	Ber. C 78,88	H 10,60%	
	Gef. „ 79,30	„ 10,58%	

3-Methylen-dodecanol-(1) (XIII) und 3-Methyl-dodecen-(3)-ol-(1) (XIV).

Wasserabspaltung mit Essigsäure-anhydrid. 20 g Glykol IV wurden mit 40 g Essigsäure-anhydrid und 8 g Natrium-acetat 2 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, in üblicher Weise aufgearbeitet und im Vakuum destilliert. Etwa die Hälfte des Reaktionsprodukts siedete bei 172° (4 mm) und besass eine E. Z. von 370,2 (ber. für das gesättigte Diacetat: 373,7), während der Vorlauf aus ungesättigtem Mono-acetat bestand. Die hochsiedende Fraktion wurde zum Glykol verseift und wieder acetyliert; nach nochmaliger Wiederholung dieser Behandlung wurden sämtliche Fraktionen verseift und der Alkohol in guter Ausbeute durch Fraktionierung isoliert. Noch bessere Resultate gab, wie beim Glykol III, die Destillation des acetylierten Produkts unter Atmosphärendruck.

Wasserabspaltung mit Natriumsulfat. 20 g Glykol IV wurden mit 1 g frisch geglühtem und fein gepulvertem Natriumsulfat 1 Stunde mit absteigendem Kühler im Ölbad bei 15 mm bis 220° erhitzt, Destillat und Rückstand vereinigt, gewaschen und im Vakuum bei 10 mm fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 2,4 g (in der Hauptsache Kohlenwasserstoff) gingen 10,4 g bei 141—146° über; der Rest (6 g) bestand grösstenteils aus unverändertem Glykol. Zur völligen Reinigung wurde die Mittelfraktion mit Phtalsäure-anhydrid behandelt und das Wasserdampfdestillat 2 mal mit *Widmer*-kolonne fraktioniert. Der Alkohol siedete dann bei 145° (10 mm) und war seinen Konstanten nach mit dem oben mittels Essigsäure-anhydrid erhaltenen identisch; die identische Zusammensetzung wurde auch durch die weiter unten mitgeteilten Ozonisations-Ergebnisse bestätigt.

0,1443 g Subst. gaben	0,4155 g CO ₂	und	0,1764 g H ₂ O
$C_{13}H_{26}O$	Ber. C 78,70	H 13,22%	
	Gef. „ 78,53	„ 13,68%	
$d_{20} 0,8527$	$n_{D20} 1,4580$	M_D Ber. 63,29	Gef. 63,42.

Farblose, etwas dickliche Flüssigkeit, von sehr schwachem, aber anhaftendem Geruch.

Diphenyl-urethan. 1 g Alkohol wurde mit 1,2 g Diphenyl-harnstoffchlorid und 1 g Pyridin während 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und wie gewöhnlich verarbeitet. Die so erhaltenen 1,2 g wurden mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei schliesslich das Produkt in Form von langen Nadeln vom Smp. 55,5—56° resultierte.

4,130 mg Subst. gaben	12,040 mg CO ₂	und	3,335 mg H ₂ O
3,950 mg Subst. gaben	0,1323 cm ³ N ₂ (21°, 721 mm)		
$C_{26}H_{36}O_2N$	Ber. C 79,23	H 8,97	N 3,56%
	Gef. „ 79,51	„ 9,04	„ 3,69%

Oxydation des Alkohols $C_{13}H_{26}O$. 5 g reiner Alkohol wurden in 100 g Wasser suspendiert, unter Eiskühlung innerhalb einer Stunde $2,650\text{ cm}^3$ einer 0,1-proz. Kaliumpermanganat-lösung (= 1 O-Atom) zugefügt und noch 3 Stunden gerührt. Es wurde dann vom Braunstein abfiltriert und auf 300 cm^3 eingedampft. Zur Nachoxydation wurden innerhalb einer halben Stunde 12 g Chromtrioxyd (= 7 O-Atome) + 20 g konz. Schwefelsäure und 240 g Wasser eingetragen, 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die gebildete Säure mit Wasserdampf destilliert. Die so erhaltenen 0,6 g liessen sich über das Chlorid ins Amid überführen, das nach Umkrystallisieren aus Wasser und Sublimieren im Vakuum den Smp. $98-98,5^\circ$ aufwies. Ein Gemisch mit Pelargonsäure-amid vom Smp. $98,5-99^\circ$ schmolz bei $98-98,5^\circ$, mit Caprinsäure-amid von gleichem Schmelzpunkt dagegen bei $96-97^\circ$; die Säure war also mit Pelargonsäure identisch.

Erste Ozonisation des Alkohols $C_{13}H_{26}O$ (in Chloroform). 10 g Alkohol (durch Behandeln mit Natriumsulfat gewonnen) wurden in 100 g Chloroform gelöst und während 7 Stunden unter Eiskühlung ein ca. 15-proz. Ozon-Strom durchgeleitet (theor. + 25%); das verdunstete Chloroform wurde zeitweise ersetzt. Es wurde dann mit Eiswasser durchgeschüttelt und nachher 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgetrennte wässrige Lösung gab die bekannten Farbenreaktionen für Formaldehyd, der auch durch sein Methonderivat vom Smp. 188° identifiziert wurde. Aus der Chloroformschicht liessen sich mittels Bicarbonat 2 g Säuren isolieren, die direkt über das Chlorid ins Amid übergeführt wurden; nach Umkrystallisieren aus Wasser schmolz das Produkt bei $98-98,5^\circ$ und war nach Mischprobe mit Pelargonsäure-amid identisch.

Zweite Ozonisation des Alkohols $C_{13}H_{26}O$ (in Essigsäure). 5 g Alkohol (mit Essigsäure-anhydrid dargestellt) wurden in 15 cm^3 90-proz. Essigsäure 3 Stunden mit einem ca. 10-proz. Ozonstrom behandelt. Die Lösung wurde sodann direkt in mehreren Portionen unter Kühlung mit 5 g Zinkstaub versetzt und nach erfolgter Reduktion mit Wasserdampf fraktioniert destilliert. Die gegen Schluss übergehenden Portionen erstarrten bald; sie wurden mit dem Wasserdampf-Rückstand vereinigt (zusammen 2 g) und einige Male aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. $43-44^\circ$.

5,075 mg Subst. gaben 13,335 mg CO_2 und 5,685 mg H_2O

$C_{13}H_{24}O_2$	Ber. C 71,93	H 12,08%
Gef. „	71,66	„ 12,54%

Zur Konstitutionsaufklärung des Produkts wurde 1 g mit 0,1 g Natriumbisulfat destilliert und das Reaktionsprodukt in alkoholischer Lösung mit 5 g vorher mit Wasserstoff gesättigtem Nickelkatalysator hydriert. 0,3868 g nahmen in 20 Minuten $59,7\text{ cm}^3$ Wasserstoff (24° , 730 mm; = korr. $50,9\text{ cm}^3$, ber. $47,6\text{ cm}^3$) auf,

wonach die Absorptionsgeschwindigkeit auf 3% der ursprünglichen gesunken war. Da sich also schon etwas Carbinol gebildet hatte, wurde das Produkt mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig behandelt und dann ins Semicarbazon übergeführt. 0,2 g Rohsemicarbazon schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 86° und gaben mit einem synthetisch dargestellten Äthyl-nonyl-keton-semicarbazon vom Smp. 86° keine Depression.

Die bei der Wasserdampfdestillation zuerst übergegangenen flüssigen Anteile (2,5 g) wurden mit Soda gewaschen und fraktioniert, wobei sich Pelargon-aldehyd, aber kein Methyl-nonyl-keton auffinden liess.

Dritte (quantitative) Ozonisation des Alkohols $C_{13}H_{26}O$ (in Essigsäure). 1,26 g Alkohol (mit Natriumsulfat gewonnen) wurden wie der Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (S. 1258) ozonisiert: 24% Form-aldehyd und 24% Ameisensäure, was also 48% der Methylenform entspricht.

Aus dem Rest der verdünnten essigsäuren Lösung schied sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Niederschlag ab (0,3 g), der aus Petroläther umkrystallisiert wurde: Smp. 72°. Beim Erwärmen mit Wasser trat deutlicher Aldehydgeruch auf und die wässrige Lösung rötete fuchsin-schweflige Säure. Die ganze Menge wurde mit Zinkstaub in Eisessig reduziert und der gebildete Aldehyd ins Semicarbazon übergeführt; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol betrug der Smp. 96—97° und ein Gemisch mit gleichschmelzendem Pelargonaldehyd-semicarbazon zeigte keine Depression. Die feste Substanz vom Smp. 72° ist demnach Di-oxyonyl-peroxyd.

Ozonisation des Diphenyl-urethans vom Smp. 55,5 — 56°. 1 g wurde in 20 cm³ Chloroform mit einem 20-proz. Ozon-Strom während 45 Min. behandelt, was einem 20-fachen Überschuss entspricht. Nach Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum wurde mit Wasser kurz aufgeköcht. Die wässrige Lösung gab die Farbenreaktionen des Form-aldehyds und mit Methon das Kondensationsprodukt vom Smp. 187—188°.

Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{24}$. Der bei der Wasserabspaltung aus dem Glykol $C_{13}H_{28}O_2$ als Nebenprodukt entstehende Kohlenwasserstoff wurde durch mehrmalige Destillation, zum Schluss über Natrium, rein erhalten. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, an höhere Fettaldehyde erinnerndem Geruch. Sdp. 108° (10 mm).

3,760 mg Subst. gaben 11,875 mg CO_2 und 4,540 mg H_2O

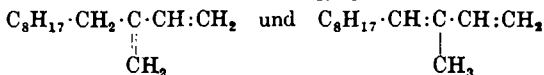
$C_{13}H_{24}$	Ber. C 86,58	H 13,42%
Gef. „	86,13	„ 13,51%

$d_{20} 0,7978$ $n_{D20} 1,4702$ M_D Ber. für $C_{13}H_{24}$ $\sqrt{2}$ 61,30 Gef. 63,04

Der Kohlenwasserstoff polymerisiert sich analog dem Myrcen und Ocimen sehr rasch: nach 10-wöchigem Aufbewahren in ver-

schlossener dunkler Flasche war d_{20} auf 0,8075 gestiegen; nach 8 Jahren war die Substanz in eine glasige Masse verwandelt.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittels Permanganat und Chromsäure wurde analog derjenigen des Alkohols $C_{13}H_{26}O$ durchgeführt; auch hier liess sich nur Pelargonsäure durch ihr Amid vom Smp. 98—98,5° nachweisen. Man kann aber annehmen, dass auch der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{24}$ ein Gemisch der beiden Formen



darstellt, von denen die zweite überwiegt.

3-Methyl-pentandiol-(1,3). (I).

100 g Methyl-äthyl-glycidsäure-äthylester¹⁾ wurden in 800 g absolutem Alkohol mit 110 g Natrium reduziert. Das im Apparat extrahierte neutrale Reaktionsprodukt wurde mittels *Widmer*-Kolonnen fraktioniert, wobei nach einem beträchtlichen Vorlauf die Hauptmenge (24 g) bei 114—118° (10 mm) überging; nach wiederholter Destillation betrug der Sdp. 115° (10 mm).

3,885 mg Subst. gaben 8,710 mg CO_2 und 4,105 mg H_2O

$C_8H_{14}O_2$ Ber. C 60,96 H 11,95%

Gef. „ 61,14 „ 11,82%

d_{20} 0,9726 n_{D20} 1,4522 M_D Ber. 32,96 Gef. 32,77

3-Methylen-pentanol-(1) und 3-Methyl-penten-(3)-ol-(1).

(Formeln analog X und XI.)

Das Glykol I (20 g) wurde über 2 g Natriumsulfat destilliert, aus dem Destillat mittels Phtalsäure-anhydrid die primären Alkohole isoliert (6,5 g). Bei nochmaliger Destillation siedete der Alkohol einheitlich bei 43° (10 mm); er besitzt einen zum Husten reizenden an Amylalkohol erinnernden Geruch.

4,270 mg Subst. gaben 11,245 mg CO_2 und 4,625 mg H_2O

$C_8H_{12}O$ Ber. C 71,93 H 12,09%

Gef. „ 71,83 „ 12,12%

d_{20} 0,8714 n_{D20} 1,4493 M_D Ber. 30,96 Gef. 30,83

2,6-Dimethyl-octandiol-(6,8) (II).

100 g Methyl-isohexyl-glycidsäure-äthylester²⁾ wurden in der 10-fachen Menge absolutem Alkohol mit 85 g Natrium reduziert und in gewohnter Weise weiter verarbeitet. Nach einem geringen Vorlauf von Methyl-isohexyl-carbinol ging die Hauptmenge (33 g) bei 150—157° (10 mm) über. Das Glykol wurde wiederholt fraktioniert und besass dann den Sdp. 155—156° (10 mm).

4,620 mg Subst. gaben 11,535 mg CO_2 und 5,240 mg H_2O

$C_{10}H_{22}O_2$ Ber. C 68,90 H 12,73%

Gef. „ 68,10 „ 12,69%

d_{20} 0,9165 n_{D20} 1,4537 M_D Ber. 51,43 Gef. 51,43

¹⁾ L. Claisen, B. 38, 707 (1905).

²⁾ G. Darzens, C. r. 139, 1216 (1904).

2-Methyl-6-methylen-octanol-(8) und 2,6-Dimethyl-octen-(5)-ol-(8).
(Formeln analog X und XI).

Die Wasserabspaltung wurde mit Natriumsulfat durchgeführt und der Alkohol wie oben gereinigt. Sdp. 109° (10 mm), Geruch uncharakteristisch, ziemlich schwach, vom Geruch des isomeren Citronellols verschieden.

4,490 mg Subst. gaben 12,545 mg CO₂ und 5,150 mg H₂O
 $C_{10}H_{20}O$ Ber. C 76,85 H 12,90%
 Gef. „ 76,20 „ 12,83%
 d_{20} 0,8480 n_{D20} 1,4548 M_D Ber. 49,44 Gef. 49,94

Diphenyl-urethan. 1 g Alkohol wurde wie gewöhnlich in Diphenyl-urethan übergeführt und dieses aus verdünntem Methyl-alkohol mehrmals umkrystallisiert. Nadelchen vom Smp. 66,5°.

4,320 mg Subst. gaben 12,500 mg CO₂ und 3,265 mg H₂O
 4,505 mg Subst. gaben 0,1789 cm³ N₂ (18°, 716 mm)
 $C_{23}H_{29}O_2N$ Ber. C 78,57 H 8,32 N 3,99%
 Gef. „ 78,93 „ 8,45 „ 4,39%

2,6,10-Trimethyl-dodecen-(2)-diol-(10,12), Dihydrofarnesol-hydrat (V).

Zur Darstellung des noch nicht beschriebenen Glycidesters diente Tetrahydro-pseudojonon, das durch katalytische Hydrierung von Pseudojonon mit der berechneten Menge Wasserstoff erhalten wurde; durch Kondensation mit Chloressigester und Natrium-methylat entstand der Glycidester in 50-proz. Ausbeute in Form einer fast geruchlosen Flüssigkeit vom Sdp. 184—186° (10 mm).

d_{20} 0,9492 n_{D20} 1,4640

100 g Glycidester in 550 g absolutem Alkohol wurden rasch mit 62,5 g Natrium reduziert und die neutralen Produkte nach Zusatz von Wasser und Abdestillieren des Alkohols im Apparat ausgeäthert. Die so erhaltenen 60 g gaben bei der Vakuumdestillation 30 g einer innerhalb 5° übergehenden Hauptfraktion; nach mehrmaliger Destillation besass das Glykol den Sdp. 160—162° (1 mm).

3,975 mg Subst. gaben 10,870 mg CO₂ und 4,390 mg H₂O
 $C_{18}H_{30}O_2$ Ber. C 74,30 H 12,48%
 Gef. „ 74,16 „ 12,35%
 d_{20} 0,9185 n_{D20} 1,4768 M_D Ber. 74,05 Gef. 74,49

2,6-Dimethyl-10-methylen-dodecen-(2)-ol-(12) und 2,6,10-Trimethyl-dodecadien-(2,9)-ol-(12). (Formeln analog X und XI.)

Die Wasserabspaltung aus dem Glykol erfolgte durch langsame Vakuumdestillation über Natriumsulfat; das gebildete Alkoholgemisch wurde mittels Phtalsäure-anhydrid gereinigt und mit Ko-

lonne fraktioniert: Sdp. 161—163° (10 mm), Geruch schwach, erinnert an denjenigen des Farnesols.

4,640 mg Subst. gaben 13,600 mg CO ₂ und 5,235 mg H ₂ O			
C ₁₅ H ₂₈ O	Ber. C 80,28	H 12,58%	
	Gef. „ 79,94	„ 12,63%	
d ₂₀ ^o 0,8768	n _D 20 ^o 1,4766	M _D Ber. 72,06	Gef. 72,21

1-Phenyl-propandiol-(1,3), Hydrat des Zimtalkohols (VIII).

100 g Phenyl-glycidsäure-äthylester¹⁾ wurden in 700 g absolutem Alkohol mit 70 g Natrium reduziert und die neutralen Reaktionsprodukte mehrmals mittels *Widmer*-Kolonnen durchfraktioniert; es liessen sich dabei 3 Hauptfraktionen isolieren:

1. 2 g Benzylalkohol vom Sdp. 92—94° (10 mm); 10 Tropfen gaben nach der früher²⁾ mitgeteilten Methode das charakteristische Oxalat vom Smp. 79—80° (Mischprobe).

2. 7 g Phenyl-propylalkohol vom Sdp. 112—113° (10 mm):

3,905 mg Subst. gaben 11,350 mg CO ₂ und 3,155 mg H ₂ O			
C ₉ H ₁₂ O	Ber. C 79,35	H 8,89%	
	Gef. „ 79,27	„ 9,04%	

3. 5 g Glykol VIII vom Sdp. 165° (10 mm); es erstarrte auch nach längerem Stehen nicht. Dieses schon mehrfach dargestellte Glykol³⁾ lässt sich leicht durch sein Di-p-nitrobenzoat vom Smp. 110 bis 110,5° charakterisieren (Mischprobe mit aus Styrol dargestelltem Produkt).

4,435 mg Subst. gaben 10,075 mg CO ₂ und 1,730 mg H ₂ O			
3,820 mg Subst. gaben 0,2259 cm ³ N ₂ (21°, 704 mm)			
C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O ₈	Ber. C 61,31	H 4,03	N 6,22%
	Gef. „ 61,96	„ 4,36	„ 6,36%

Die Wasserabspaltung aus dem Glykol kann in diesem Falle nur in einer Richtung vor sich gehen, indem Zimtalkohol entsteht. Sie wurde schon von *Rupe* und *Müller*⁴⁾ durchgeführt, die bei gelinder Destillation des Dibenzoats die Abspaltung von Benzoesäure unter Bildung des Benzoats des Zimtalkohols bewirkten; bei der Verseifung entstand trans-Zimtalkohol vom Smp. 33°.

2-Phenyl-butandiol-(2,4) (VI).

100 g Methyl-phenyl-glycidsäure-äthylester⁵⁾ wurden wie das niedrigere Homologe reduziert und aufgearbeitet. Auch hier wurden 3 Hauptfraktionen erhalten:

1. 3 g Methyl-phenyl-carbinol vom Sdp. 98—99° (10 mm); beim Acetylieren liess sich der unverkennbare Geruch des Acetats

¹⁾ *C. Glaser, A. 147, 104 (1868).*

²⁾ *Perf. Rec. 16, 190 (1925); C. 1925, II, 1816.*

³⁾ *Vgl. E. Fourneau, G. Benoit und R. Firmenich, Bl. [4] 47, 860 (1930).*

⁴⁾ *Helv. 4, 845 (1921).*

⁵⁾ *G. Darzens, C. r. 139, 1216 (1904).*

wahrnehmen. Der Alkohol wurde durch sein Phenyl-urethan vom Smp. 92,5—93,5° identifiziert (Mischprobe).

2. 3 g einer noch unreinen Fraktion vom Sdp. 130—133° (10 mm); ein festes Derivat konnte nicht gewonnen werden. Aus den Analysenzahlen lässt sich ersehen, dass die Fraktion in der Hauptsache aus β -Methyl- β -phenyl-propylalkohol besteht.

4,275 mg Subst. gaben 12,395 mg CO₂ und 3,640 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O	Ber. C 79,94	H 9,40%
Gef. „	79,07	„ 9,53%

3. 12 g Glykol VI vom Sdp. 130° (1 mm).

4,015 mg Subst. gaben 10,595 mg CO₂ und 3,080 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₂	Ber. C 72,24	H 8,49%
Gef. „	71,97	„ 8,58%

d_{20°} 1,0865 n_{D20°} 1,5341 M_D Ber. 47,83 Gef. 47,53

2-Phenyl-buten-(1)-ol-(4) (Formel analog X).

Die Wasserabspaltung aus dem Glykol VI wurde durch wiederholtes Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Eisessig und darauf folgende Verseifung erzielt, wobei fast die ganze Menge des Glykols in den Alkohol überging. Sdp. 123° (10 mm), Geruch schwach.

3,915 mg Subst. gaben 11,565 mg CO₂ und 2,875 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₂ O	Ber. C 81,02	H 8,17%
Gef. „	80,56	„ 8,22%

d_{20°} 1,0272 n_{D20°} 1,5577 M_D Ber. 45,83 Gef. 46,46

Ozonisation. Durch eine Lösung von 1 g Alkohol in 5 cm³ Eisessig wurde unter Eiskühlung während 4 Stunden ein ca. 3-proz. Ozon-Strom durchgeleitet. In den mit Wasser beschickten Vorlagen liessen sich mit Gallussäurereagens, resp. mit Methon reichliche Mengen Formaldehyd nachweisen. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasser gekocht und mit Wasserdampf destilliert; das klare Destillat lieferte kein Semicarbazon und konnte nur Spuren Acetophenon enthalten (geruchlich wahrnehmbar).

3-Methyl-5-phenyl-pentandiol-(1,3) (VII).

100 g Methyl-(β -phenyl-äthyl)-glycidsäure-äthylester¹⁾ in 800 cm³ absolutem Alkohol wurden mit 75 g Natrium reduziert und nach üblicher Aufarbeitung im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf, der aus Keton resp. sekundärem Alkohol bestand, folgte eine innerhalb 10° übergehende Hauptfraktion (28 g); nach nochmaliger Destillation Sdp. 149—150° (1 mm).

4,385 mg Subst. gaben 11,905 mg CO₂ und 3,725 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O ₂	Ber. C 74,16	H 9,34%
Gef. „	74,04	„ 9,50%

d_{20°} 1,0497 n_{D20°} 1,5257 M_D Ber. 57,06 Gef. 56,86

¹⁾ G. Darzens, C. r. 139, 1216 (1904).

3-Methylen-5-phenyl-pentanol-(1) und 3-Methyl-5-phenyl-penten-(3)-ol-(1) (Formeln analog X und XI).

20 g Glykol wurden mit 2 g Natriumsulfat 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, darauf im Vakuum langsam destilliert: etwa 14 g gingen bei 152—157° (10 mm) über; nach Reinigung über das Phtalat siedete der Alkohol bei 153° (10 mm). Geruch schwach.

4,705 mg Subst. gaben	13,785 mg CO ₂	und	3,825 mg H ₂ O
4,980 mg Subst. gaben	14,575 mg CO ₂	und	4,050 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ O	Ber. C 81,75	H 9,15%	
	Gef. „ 79,90; 79,82	„ 9,09; 9,10%	
d ₂₀ 0,9910	n _{D20} 1,5335	M _D Ber. 55,07	Gef. 55,20

Da der Alkohol sich an der Luft rasch veränderte, was die tiefen Analysenwerte erklärt, wurde als festes Derivat in üblicher Weise das Diphenyl-urethan vom Smp. 82,5—83° dargestellt.

4,550 mg Subst. gaben	13,505 mg CO ₂	und	2,855 mg H ₂ O
4,680 mg Subst. gaben	0,1665 cm ³ N ₂	(18°, 717 mm)	
C ₂₃ H ₂₃ O ₂ N	Ber. C 80,81	H 6,79	N 3,77%
	Gef. „ 80,95	„ 7,09	„ 3,84%

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*

Über ein natürliches Vorkommen von Methyl-n-octyl-keton

von Alexander St. Pfau.

(31. VIII. 32.)

Die vor kurzem erschienene Abhandlung von *H. Rupe* und *E. Willi*¹⁾ über eine Darstellung von höheren verzweigten Fettsäuren, die vom Methyl-n-octyl-keton ausgeht, bildet die Veranlassung zur Mitteilung folgender schon einige Zeit zurückliegenden Beobachtung.

Das den Hauptbestandteil des Rautenöls bildende Methyl-nonyl-keton lässt sich in der Technik trotz Überführung in die Bisulfitverbindung nur nach wiederholter sorgfältiger Fraktionierung chemisch rein erhalten, wobei man allerdings das sehr empfindliche Kriterium des Erstarrungspunktes besitzt; besonders die niedriger siedenden Fraktionen weisen beträchtliche Depressionen auf. Da Methyl-heptyl-keton weit niedriger (75° bei 10 mm gegenüber 105° bei 10 mm) siedet, kann eine Verunreinigung damit kaum in Frage kommen.

Um diese Erscheinung aufzuklären, wurde algerisches Rautenöl (von *Ruta montana* L. stammend) fraktioniert und die zwischen 75° und 105° (10 mm) siedenden Anteile einer näheren Untersuchung

¹⁾ Helv. 15, 842 (1932).

3-Methylen-5-phenyl-pentanol-(1) und 3-Methyl-5-phenyl-penten-(3)-ol-(1) (Formeln analog X und XI).

20 g Glykol wurden mit 2 g Natriumsulfat 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, darauf im Vakuum langsam destilliert: etwa 14 g gingen bei 152—157° (10 mm) über; nach Reinigung über das Phtalat siedete der Alkohol bei 153° (10 mm). Geruch schwach.

4,705 mg Subst. gaben	13,785 mg CO ₂	und	3,825 mg H ₂ O
4,980 mg Subst. gaben	14,575 mg CO ₂	und	4,050 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₆ O	Ber. C 81,75	H 9,15%	
	Gef. „ 79,90; 79,82	„ 9,09; 9,10%	
d ₂₀ 0,9910	n _{D20} 1,5335	M _D Ber. 55,07	Gef. 55,20

Da der Alkohol sich an der Luft rasch veränderte, was die tiefen Analysenwerte erklärt, wurde als festes Derivat in üblicher Weise das Diphenyl-urethan vom Smp. 82,5—83° dargestellt.

4,550 mg Subst. gaben	13,505 mg CO ₂	und	2,855 mg H ₂ O
4,680 mg Subst. gaben	0,1665 cm ³ N ₂	(18°, 717 mm)	
C ₂₃ H ₂₃ O ₂ N	Ber. C 80,81	H 6,79	N 3,77%
	Gef. „ 80,95	„ 7,09	„ 3,84%

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*

Über ein natürliches Vorkommen von Methyl-n-octyl-keton

von Alexander St. Pfau.

(31. VIII. 32.)

Die vor kurzem erschienene Abhandlung von *H. Rupe* und *E. Willi*¹⁾ über eine Darstellung von höheren verzweigten Fettsäuren, die vom Methyl-n-octyl-keton ausgeht, bildet die Veranlassung zur Mitteilung folgender schon einige Zeit zurückliegenden Beobachtung.

Das den Hauptbestandteil des Rautenöls bildende Methyl-nonyl-keton lässt sich in der Technik trotz Überführung in die Bisulfitverbindung nur nach wiederholter sorgfältiger Fraktionierung chemisch rein erhalten, wobei man allerdings das sehr empfindliche Kriterium des Erstarrungspunktes besitzt; besonders die niedriger siedenden Fraktionen weisen beträchtliche Depressionen auf. Da Methyl-heptyl-keton weit niedriger (75° bei 10 mm gegenüber 105° bei 10 mm) siedet, kann eine Verunreinigung damit kaum in Frage kommen.

Um diese Erscheinung aufzuklären, wurde algerisches Rautenöl (von *Ruta montana* L. stammend) fraktioniert und die zwischen 75° und 105° (10 mm) siedenden Anteile einer näheren Untersuchung

¹⁾ Helv. 15, 842 (1932).

unterzogen. Es liess sich nach Reinigung über die Bisulfitverbindung und sorgfältiger Fraktionierung eine halbwegs zwischen Methylheptyl-keton und Methyl-nonyl-keton einheitlich bei 89° (10 mm) siedende Fraktion herausholen, deren Analysenwerte auf $C_{10}H_{20}O$ stimmten. Dass Methyl-n-octyl-keton vorlag, ergab sich aus dem Schmelzpunkt des Semicarbazons 124°, der durch Beimischen der gleichen Menge eines synthetisch dargestellten Präparats keine Herabsetzung erlitt. Da aber die Semicarbazone dieser Reihe von C_6 bis C_{13} alle zwischen 118° und 124° schmelzen und die unmittelbaren Homologen nur geringe Depressionen miteinander ergeben, wurde — in der Hoffnung, dass die Säure-derivate grössere Unterschiede aufweisen würden — das Keton mittels Natriumhypoiodit in Pelargonsäure übergeführt. Das bei 99° schmelzende Amid gab mit Pelargonsäure-amid keine Depression, mit Caprinsäure-amid von gleichem Schmelzpunkt eine Depression von 1°. Besser geeignet sind die p-Phenyl-phenacyl-ester, die allerdings auch fast keine Depression aufweisen, deren Schmelzpunkte aber hinreichend voneinander verschieden sind. Die Ester wurden bis zur Schmelzpunktskonstanz, die rasch erreicht wird, aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ester der Säure aus Methyl-octyl-keton und der Pelargonsäure schmolzen bei 71°, der Ester der Caprinsäure bei 76°, ein Gemisch der beiden letzteren bei 70—71°. Erstarrungspunkt des Ketons + 1,5°; Misch-Erstarrungspunkt mit einem synthetischen Präparat (+ 2°) : + 1,8°¹⁾.

Dieses Ergebnis wurde durch analoge Untersuchung eines spanischen Rautenöls (aus einem Gemisch von *Ruta graveolens* L. und *Ruta montana* L. bestehend), die das gleiche Resultat ergab, bestätigt.

Die direkt erhaltene Menge des Methyl-n-octyl-ketons entsprach 0,1% des Öles, der wahre Gehalt beträgt aber wohl ein Vielfaches davon, da die höheren nicht untersuchten Fraktionen noch einen zu niedrigen Erstarrungspunkt aufwiesen.

Das Vorkommen eines aliphatischen Methyl-ketons mit gerader Kohlenstoffzahl in der Natur ist bemerkenswert: die bisher aufgefundenen sechs Vertreter dieser Reihe (alles flüchtige Stoffe) sind ausnahmslos ungeradzahlig²⁾. Die natürlich vorkommenden Fettsäuren, aus denen durch β -Oxydation und Kohlendioxyd-enspaltung die Methyl-ketone hervorgehen³⁾, sind in weitaus überwiegender Menge geradzahlig⁴⁾; es sind aber auch Ausnahmen von dieser Regel

¹⁾ Der von *G. T. Morgan* und *E. Holmes*, *J. Soc. Chem. Ind.* **44**, 109 T (1925), angegebene Schmelzpunkt von 14° muss auf einem Irrtum beruhen; nach *Krafft*, *Beilst.* (IV. Aufl.), Bd. I, S. 711, beträgt der Smp. 3,5°, nach *Rupe* und *Willi* (*loc. cit.*) 2,5°.

²⁾ Das Methyl-heptenon $C_8H_{14}O$ mit verzweigter Kette verdankt seine Entstehung einem grundsätzlich verschiedenen Reaktionsmechanismus, Abbau von Terpen-derivaten.

³⁾ *O. Acklin*, *Bioch. Z.* **204**, 253 (1929); *C.* **1930**, II. 3793.

⁴⁾ Vgl. dazu *St. H. Piper* und Mitarbeiter, *Biochem. J.* **25**, 2072 (1932); *C.* **1932**, I. 2445.

bekannt, so z. B. das Vorkommen von Oenanthsäure im Calmusöl¹⁾, von Pelargonsäure, n-Undecylsäure und n-Tridecylsäure im Irisöl²⁾. Die Auffindung des mit der n-Undecylsäure genetisch verknüpften Methyl-n-octyl-ketons bildet eine weitere Ausnahme.

Experimenteller Teil.

Konstanten der untersuchten Rautenöle.

	d_{15}	α_D	Lösl. in 70-proz. Alkohol	Erstarrungsp.	Daraus Gehalt an Methyl-nonyl-keton empirisch festgestellt	Gesamtgehalt an Ketonen (durch Titration mit NH_2OH , auf $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ ber.)
Algerisches Öl	0,8375	+1°4'	3,0 Vol.	+8,8°	ca. 84%	93,5%
Spanisches „	0,8345	+0°20'	2,6 „	+8,7°	ca. 83%	96,4%

Isolierung des Methyl-n-octyl-ketons aus algerischem Rautenöl.

100 kg Öl wurden mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen und mehrfach im Betrieb destilliert. Die zwischen 75° und 105° (10 mm) siedenden Fraktionen (3,4 kg vom Erstarrungspunkt bis +3,5°) wurden in die Bisulfitverbindung übergeführt, diese abgepresst, mit Toluol gewaschen, mit Soda zersetzt und mit Wasserdampf destilliert; an flüchtigen Ketonen wurden so 1,3 kg erhalten, während der Rückstand vom Erstarrungspunkt +9,7° (= ca. 88,5% Methyl-nonyl-keton) 0,3 kg betrug. Die 1,3 kg wurden nun im Laboratorium einer sehr häufigen systematischen Fraktionierung mittels grosser *Widmer*-Kolonnen und Dephlegmator unterworfen. Nach 10 Destillationen wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	—114°	760 mm	315 g Toluol
2.	50—60°	10 „	40 „ niedrigere Ketone
3.	73—75°	„ „	470 „ Methyl-heptyl-keton
4.	88—90°	„ „	100 „ „ -octyl- „
5.	105—107°	„ „	140 „ „ -nonyl- „
6.	135—175°	„ „	40 „ höhere Ketone
			195 „ Zwischenfraktionen und Verlust.
			1,300 g

Die drei Mittelfractionen liessen sich durch erneute Destillation nicht mehr zerlegen; die erhaltenen Unterfraktionen wiesen im Siedepunkt und physikalischen Konstanten nur unbedeutende Unterschiede auf.

Fraktion 4 (d_{20} 0,8302, n_{D20} 1,4264) enthielt noch geringe Mengen nichtketonartiger Anteile, was sich auch im Geruch bemerkbar machte. Zur völligen Reinigung wurde die Fraktion ins Semi-

¹⁾ H. Thoms und R. Beckstroem, B. 35, 3187 (1902).

²⁾ P. Langlais und J. Goby, C. r. 179, 173 (1924). — Dagegen ist anscheinend weder Oenanthsäure im Weinfuselöl noch Pelargonsäure im Pelargoniumöl enthalten.

carbazon übergeführt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Smp. 124° aufwies; das daraus in Freiheit gesetzte Keton siedete einheitlich bei 89° (10 mm).

d_{20} 0,8248, n_{D20} 1,4255, M_D Ber. 48,38 Gef. 48,46.
 3,825 mg Subst. gaben 10,825 mg CO₂ und 4,495 mg N₂O
 $C_{16}H_{20}O$ Ber. C 76,84 H 12,91%
 Gef. „ 77,18 „ 13,15%

Der rautenartige Geruch des reinen Methyl-n-octyl-ketons liegt in der Stärke zwischen demjenigen des Methyl-heptyl- und des Methyl-nonyl-ketons, die Nüance ist aber angenehmer als bei jenen¹⁾.

Mit synthetischem Methyl-n-octyl-keton-semicarbazon vermischt schmolz das natürliche Semicarbazon bei 124°, mit Methyl-nonyl-keton-semicarbazon vom Smp. 123,5° bei 120—121°.

Überführung in Pelargonsäure. 2 g Keton wurden mit einer Lösung von 15 g Jod in 100 cm³ Methylalkohol vermischt und unter Kühlung 50 cm³ einer 10-proz. Natronlauge zugetropft, worauf sich die braune Lösung rasch entfärbte. Nach Zusatz von 100 g Wasser wurden 4 g (ber. 5 g) Jodoform abgesaugt, das Filtrat ausgeäthert, angesäuert und die Pelargonsäure durch Ausäthern gewonnen: 2 g (fast theoretische Ausbeute). Siedepunkt der Säure 142° (10 mm), also um 14° tiefer als der Siedepunkt der Caprinsäure und um 14° höher als derjenige der Caprylsäure.

Das Amid der Säure wurde nach der bewährten Vorschrift von *Slotta* und *Heller*²⁾ dargestellt; 0,5 g Säure lieferten 0,4 g Amid, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser rein war und bei 99° schmolz.

Der p-Phenyl-phenacyl-ester der Säure wurde nach den Angaben von *N. L. Drake* und *J. Bronitsky*³⁾ aus 0,5 g Säure bereitet. Die so erhaltenen 0,5 g Ester besaßen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 71°, der sich nicht mehr änderte.

Die Identität der festen Säure-Derivate wurde durch direkten Vergleich mit synthetischen Präparaten sichergestellt.

Isolierung des Methyl-n-octyl-ketons aus spanischem Rautenöl.

100 kg Öl wurden wie oben behandelt; es wurden alle bis 105° (10 mm) siedenden Fraktionen (6,0 kg vom Erstarrungspunkt bis + 4°) mit Bisulfit behandelt und das Produkt vollständig mit Wasserdampf ausdestilliert, wobei 2,6 kg Ketone erhalten wurden. Da es sich diesmal nicht um eine quantitative Abtrennung handelte, wurde schon nach 4 Destillationen eine bei 88—91° (10 mm) siedende Fraktion (60 g) erhalten, die nach nochmaliger Reinigung über die Bisulfitverbindung reines Methyl-n-octyl-keton (d_{20} 0,8245, n_{D20} 1,4261) vom Sdp. 88° (10 mm) und Erstarrungspunkt 1,5° lieferte. Das Semicarbazon war mit dem oben hergestellten identisch.

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*

¹⁾ Das Produkt wird seit einigen Jahren von der Firma *L. Givaudan & Cie.* unter dem Namen *Rutéine* synthetisch dargestellt.

²⁾ B. 63, 3035 (1930).

³⁾ Am. Soc. 52, 3715 (1930).

Über die Hydrate des Magnesiumchlorids und die Darstellung des Anhydrids aus dem Hexahydrat

von W. D. Treadwell und Th. Zürrer.

(31. VIII. 32.)

Trotz der praktischen Bedeutung, welche die Darstellung des wasserfreien Magnesiumchlorids aus dem Hexahydrat beansprucht, enthält die Literatur nur sehr lückenhafte Angaben über die Affinität, mit der die einzelnen Wassermolekeln in dem Hexahydrat gebunden sind. Noch spärlicher sind die Angaben über die Konstitution dieser Salzhydrate.

Wir haben daher langsam geleitete Entwässerungsversuche mit dem Hexahydrat des Magnesiumchlorids ausgeführt und dabei die Wirkung einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre auf den Entwässerungsvorgang besonders verfolgt. Ferner wurde versucht, in dem Gebiet, in welchem die Entwässerung unter gleichzeitiger Abspaltung von Chlorwasserstoff erfolgt, die Wasserdampftension zu bestimmen. Aus dem Umstand, dass die Wasserabspaltung durch Chlorwasserstoff beeinflusst wird, ohne dass der letztere an der Reaktion teilnimmt, ergeben sich Schlussfolgerungen über die Konstitution der auftretenden Hydrate.

Aus wässriger Lösung krystallisiert das Magnesiumchlorid bei Zimmertemperatur bekanntlich als Hexahydrat. Schon unter 100° werden 2 Molekeln Wasser abgespalten, ohne dass hierbei Chlorwasserstoff entweicht. Der Dampfdruck dieser Reaktion, nämlich:



ist von *Lescoeur*¹⁾, dann von *van't Hoff* und *Speranski*²⁾ und neuerdings von *J. H. Derby* und *V. Yngve*³⁾ bestimmt worden. Im Bereich von 45—100° können die Tensionswerte in mm Hg durch den Ausdruck:

$$\lg p = \frac{-Q}{4,571 \cdot T} + C = \frac{13300}{4,571 \cdot T} + 9,74 \quad \dots \quad 2)$$

gut dargestellt werden. Pro Mol Wasser beträgt danach die Bindungswärme 13,3 kcal. Bei 117,2° erreicht die Tension des Hexahydrates diejenige seiner gesättigten Lösung (Schmelzpunkt). Aus dieser Schmelze krystallisiert dann bei höherer Temperatur das Tetrahydrat aus. Bis zu 140° weicht der Dampfdruck dieser Schmelze noch nicht wesentlich von Gleichung 2) ab.

Über den Dampfdruck des festen Tetrahydrates scheinen noch keine Angaben vorzuliegen. Aus dem Hexahydrat kann das Tetra-

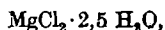
¹⁾ Ann. Chim. [7] 2, 78 (1894).

²⁾ Z. physikal. Ch. 45, 288 (1903).

³⁾ Am. Soc. 38, 1439 (1916).

hydrat leicht durch Trocknen bei 100° erhalten werden, wobei der Wasserdampf mit einem Druck von etwa 75 mm Hg entweicht.

Wenig über 100° beginnt das Tetrahydrat Wasser abzuspalten. Bei 170—180° erfolgt die Entwässerung rasch bis zu etwa



wobei allerdings schon merkliche Mengen von Chlorwasserstoff mit entweichen. Die Umwandlung in das normale Dihydrat gelingt jetzt noch leicht durch kurzes Behandeln des bei 180° getrockneten Rückstandes mit Salzsäuregas. Einen Anhaltspunkt dafür, wie fest das Wasser im Tetrahydrat gebunden ist, liefert die Angabe von *van't Hoff* und *Meyerhoffer*¹⁾, wonach beim Erhitzen des Hexahydrates im Chlorwasserstoffstrom bei 140° das reine Dihydrat hinterbleibt.

*Moldenhauer*²⁾ erhielt beim Erhitzen des Tetrahydrates im Chlorwasserstoffstrom bei 135° bereits das Monohydrat; bei 12—14stündigem Erhitzen wurde das Monohydrat sogar schon bei 111° erhalten.

Wir konnten feinkörniges Hexahydrat, dessen Entwässerung sehr sorgfältig im Chlorwasserstoffstrom geleitet wurde, bei 116° zum Monohydrat abbauen. Offenbar kann die Entwässerung sehr leicht durch die Bildung einer Deckschicht von Oxychlorid gehemmt werden. Vielleicht liegt aber auch die Langsamkeit der Reaktion in der Natur des Dehydratationsvorganges begründet, indem die Reaktion nur von einer begrenzten Zahl von Keimen ausgeht³⁾.

Wurden Proben des grobkörnigen Hexahydrates von 100—200 g im raschen Chlorwasserstoffstrom bei 140° entwässert, so verlangsamte sich die Wasserabgabe, nachdem die Dihydratstufe erreicht war, ausserordentlich stark. Zur vollständigen Entwässerung musste nun die Temperatur bis gegen 200° gesteigert werden.

In Luft und etwas feuchtem Chlorwasserstoff verläuft also die Entwässerung im wesentlichen wie folgt:

Tabelle 1.

1. Bei 100° in Luft rasch zu $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
2. Bei 120—140° in HCl rasch zu $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
3. Bei 116° in HCl langsam bis zu $\text{MgCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$
4. Bei 200° in HCl rasch zu MgCl_2

Bei der Langsamkeit, mit der die Wasserabgabe bei den niedrigeren Hydratationsstufen des Magnesiumchlorids erfolgt, schien es wohl möglich, dass noch einige Hydratationsstufen bisher übersehen worden sind, um so mehr, als die Existenz von Isomeren vorauszu-

¹⁾ Z. physikal. Ch. 27, 75 (1898).

²⁾ Z. anorg. Ch. 51, 37 (1906).

³⁾ Vgl. hierzu die kinetische Studie von *B. Topley* und *J. Hume* über die Dehydratation von $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Proc. Roy. Soc. 120 A, 211 (1928).

sehen ist, die sich durch verschiedene Stellung des Chlorions und der Wassermolekeln unterscheiden. In den Fällen, wo die Austrittsarbeit von Chlorwasserstoff aus einem Hydrat durch die Stellung der Chlorionen und Wassermolekeln zueinander verändert wird, müssen dann auch die Existenzgebiete solcher Hydrate durch eine Atmosphäre von Chlorwasserstoff beeinflusst werden.

Wir haben daher einen Entwässerungsversuch mit Magnesiumchlorid-hexahydrat im zirkulierenden Chlorwasserstoffstrom angesetzt, der über 50 Tage ausgedehnt wurde. Die Trocknung des Chlorwasserstoffes erfolgte mit konz. Schwefelsäure. Im Verlauf des Versuches wurde die Temperatur, von 15° ausgehend, langsam gesteigert und dabei die Gewichtsabnahme des Magnesiumchlorids und die Gewichtszunahme der Schwefelsäure verfolgt.

Entwässerungsversuch im zirkulierenden Chlorwasserstoffstrom.

Zu diesem Versuch wurden 16,073 g reinstes $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ verwendet, das nach der Analyse noch 0,014 g Feuchtigkeit enthielt.

Die Substanz befand sich in einem U-Rohr mit eingeschliffenen Hähnen, welches in einem Ölbad erhitzt werden konnte. An das U-Rohr war ein mit konz. Schwefelsäure beschicktes Absorptionsgefäß (Kaliapparat für Verbrennungsanalyse) zur Aufnahme der Wasserdämpfe angefügt. Geschlossen wurde der Kreis durch eine kleine Zirkulationspumpe, deren Konstruktion aus Fig. 1 zu ersehen ist. Als Ventile dienten kleine Glaskugeln, während eine oszillierende Quecksilbersäule, die durch Überschichtung mit Paraffinöl vor der Berührung mit dem Salzsäuregas geschützt war, als Kolben funktionierte.

Zu Beginn des Versuches wurde die Luft aus der Apparatur vollständig durch Chlorwasserstoff verdrängt. Zu allfälligem Druckausgleich stand die Apparatur über einen Dreiweghahn mit einem Chlorwasserstoffentwickler in Verbindung. Während die Temperatur, von 15° ausgehend, langsam gesteigert wurde, erfolgte die Wägung der Schwefelsäure und des Magnesiumchlorids ohne Entfernung des Chlorwasserstoffes aus den Gefäßen. Zu dem Zweck waren die Apparate leicht demontierbar angeordnet. Das Anfangsgewicht der Schwefelsäure wurde natürlich nach erfolgter Sättigung mit Chlorwasserstoff bestimmt. Die gewählten Temperaturstufen wurden jeweils mindestens über 24 Stunden konstant gehalten. Die Zirkulationspumpe, welche den Chlorwasserstoff mit 3–4 Blasen pro Sekunde in Umlauf hielt, wurde durch einen Heissluftmotor angetrieben und arbeitete dauernd sehr gleichmässig. Bei den neueren Modellen der Pumpe, die sich für solche Zirkulationsversuche sehr gut bewährt hat, wurde zwischen den beiden Ventilen noch eine Verbindung mit Hahn hergestellt, welche als Kurzschluss im Druckgefälle lag und so eine sehr feine Regulierung der Pumpenleistung ermöglichte.

Bis zur vollständigen Entwässerung blieb das Magnesiumchlorid in der Form eines feinen Pulvers ohne Krustenbildung und liess sich zum Schluss klar, ohne Trübung durch basisches Salz in Wasser lösen.

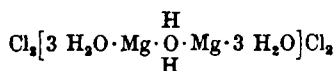
In Übereinstimmung mit der angegebenen Feuchtigkeit der Probe von 0,014 g wurde bei der Behandlung im Salzsäurestrom bei 15°C 0,011 g Wasser an die Schwefelsäure abgegeben, ein Beweis, dass unsere Wasserbestimmung hinreichend genau erfolgte.

In dieser Versuchsperiode (bei 15° C) konnte anderseits eine begierige Absorption von Chlorwasserstoffgas durch das Magnesiumchlorid festgestellt werden. Nach eingetretener Gewichtskonstanz betrug die aufgenommene Salzsäure 1,616 g, was auf das vorgelegte Magnesiumchlorid bezogen, 0,56 Molen entspricht. Bei 15° C war also das Hexahydrat auch im Salzsäurestrom beständig.

Nun wurde die Temperatur allmählich gesteigert. Schon bei 25° C konnte einerseits deutliche Abgabe von Salzsäure aus dem Magnesiumchlorid konstatiert werden und an der Gewichtszunahme der Schwefelsäure die Abgabe von Krystallwasser. Bei 50° C trat dann nahezu Gewichtskonstanz ein. Aus der Gewichtsabnahme des Magnesiumchlorids und der Gewichtszunahme der Schwefelsäure ergab sich, dass das Magnesiumchlorid die bei 15° C aufgenommene Salzsäure wieder vollständig abgegeben hatte. Überdies waren von der Schwefelsäure 1,494 g Wasser aufgenommen worden (1 Mol = 1,423 g). Der Haltepunkt in der Wasserabgabe weist somit auf die Existenz eines Pentahydrates hin. Dasselbe ist bereits von *Millon*¹⁾ beschrieben und auch von *J. Thomsen*²⁾ erhalten worden. *Van't Hoff* und *Speranski*³⁾ erwähnen das Pentahydrat nicht, obwohl ihre Tensionskurve des Hexahydrates bei 45° einen deutlichen Knick aufweist, wenn man sie im log *p*, 1/*T*-Diagramm aufzeichnet.

Bei der weitem Temperatursteigerung kam die Wasserabgabe bei 65° wieder nahezu zum Stillstand, wobei die Entwässerung etwa bis zum Tetrahydrat ging. So deutlich wie die Pentahydratstufe wurde die Tetrahydratstufe aber nicht erhalten.

Erst bei 70° kam die Wasserabgabe völlig zum Stillstand. Bis zu 85° blieb dann das Gewicht des Magnesiumchlorids weiter konstant. Der totale Wasserverlust bis zu dieser Temperatur betrug 2,54 Mole, dem Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ entsprechend. Dieses Hydrat wurde im Verlauf der ganzen Entwässerung am deutlichsten durch den Haltepunkt in der Wasserabgabe angezeigt. Offenbar handelt es sich um ein Doppelsalz der Formel:



Bei der weiteren Temperatursteigerung trat bei 115° wieder nahezu Gewichtskonstanz ein, nachdem wiederum 1,5 Mole Wasser abgegeben worden waren. Bei 115° war somit die Entwässerung bis zum Monohydrat fortgeschritten. Bei der weiteren Steigerung der Temperatur auf 200° entstand dann rasch das wasserfreie Chlorid.

¹⁾ Ann. Chim. et Physique [3] 13, 136 (1845).

²⁾ Thermochem. Untersuchungen 164 (1883).

³⁾ Z. physikal. Ch. 45, 288 (1903).

Zur Übersicht sind die Hydrate, welche wir im trockenen Chlorwasserstoffstrom erhalten haben, in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2.

1. bei 15° stabil	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
2. „ 50° deutlich	$\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
3. „ 65° undeutlich	$\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
4. von 70–85° sehr deutlich	$\text{MgCl}_2 \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
5. bei 115° deutlich	$\text{MgCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$
6. „ 200° rasch	MgCl_2

Bemerkung: Das im feuchten Chlorwasserstoffstrom bei 140° leicht erhältliche Dihydrat wurde bei der obigen Trocknung nicht beobachtet; überhaupt ist der Unterschied gegenüber Tabelle 1 bemerkenswert.

Die rationelle präparative Darstellung des wasserfreien Magnesiumchlorids ist nach den obigen Ergebnissen in zwei Stufen durchzuführen. In der ersten Stufe wird aus dem Hexahydrat soviel Wasser ausgetrieben, als die Erhitzung ohne starke Zersetzung zulässt. Von da an muss die weitere Trocknung im Chlorwasserstoffstrom erfolgen, dem der mitgeführte Wasserdampf zweckmässig durch konz. Schwefelsäure entzogen wird. Die Konzentration der Schwefelsäure wird dabei in demjenigen Bereich gehalten, in welchem ihre Löslichkeit für Chlorwasserstoff ein Minimum ist, d. h. zwischen 82 und 92%.

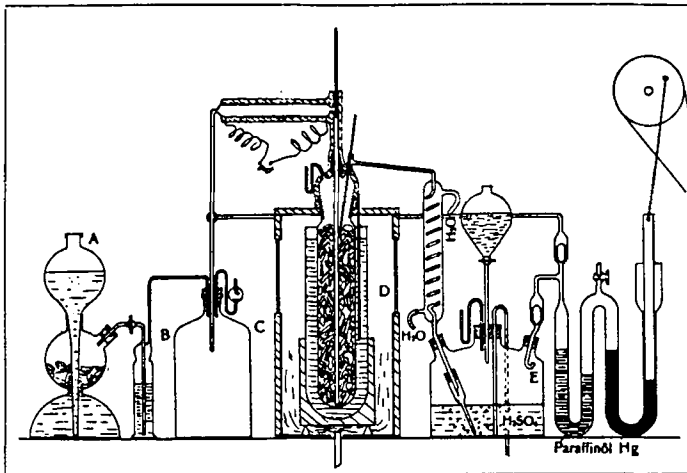


Fig. 1.

Zur Darstellung verfahren wir wie folgt: 1–2 kg Magnesiumchlorid-hexahydrat wurden in einer geräumigen Porzellanschale eingeschmolzen und zum Sieden erhitzt. Obgleich die Abspaltung der Salzsäure schon bei 106° beginnt, kann bei raschem Arbeiten bei 150° eingedampft werden, ohne dass störende Mengen von basischem Salz entstehen. Sehr zweckmässig erweist sich hierbei die Bedeckung der Probe mit einem weiten Trichter, der als Dephlegmator für die gebildeten Salzsäuredämpfe wirkt. Die Bildung von ba-

sischem Salz wird so auf ein Minimum beschränkt. Bei 180° beginnt das Dihydrat auszukristallisieren. Bei diesem Punkt wurde die Schmelze in dünner Schicht auf ein Aluminiumblech ausgegossen und noch warm zerkleinert. Auf 1 Mol Magnesiumchlorid enthält dieses Produkt noch 2,3–2,8 Mole Wasser. Das grobkörnig zerkleinerte Präparat wurde nun in den Cylinder D des Salzsäuretrockners, Fig. 1, eingefüllt und zwischen 150° und 200° bis zum Anhydrid entwässert. Aus Fig. 1 ist die Versuchsanordnung leicht ersichtlich: Die Pumpe F treibt das Salzsäuregas durch einen elektrisch geheizten Vorwärmer in den mit ca. 300 g Salz beschickten Rezipienten, der in einem Schwefelsäurebad auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird. Die Temperatur wurde von 150° auf 200° im Verlauf der Trocknung gesteigert und zwar so langsam, dass der Schmelzpunkt des Trockengutes nie erreicht wurde. Die Hauptmenge der Feuchtigkeit wurde bereits in dem mit Leitungswasser von 12° gekühlten Spiralkühler kondensiert. Dann passierten die Gase eine 5 cm hohe Schicht von 90-proz. Schwefelsäure, welche nach Bedarf leicht erneuert werden konnte. Die Zirkulationspumpe arbeitete mit einer Hubhöhe von 120 mm und förderte bei 90 Umdrehungen pro Minute ca. 2 Liter. Ohne Rührung des Trockengutes musste bis zur völligen Entwässerung von 300 g Salz von der Pumpe ca. 1 m³ gefördert werden. Für die Dichtung des Rezipienten D bewährte sich sehr gut eine Einlage von paraffiniertem Gummischlauch, der bei jeder neuen Beschickung ersetzt wurde.

Das entwässerte Chlorid lieferte beim Erhitzen im Reagenzglas eine vollkommen klare Schmelze, die zu strahligen Krystallen erstarrte und im Wasser klar löslich war. Das entwässerte Produkt enthielt somit keine bestimmbar Mengen von Oxychlorid; es eignete sich vorzüglich für die elektrolytische Darstellung von Magnesium¹).

Tensionsmessungen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wird die Wasserdampf-tension der Reaktion:



im Bereich von 45—100° durch Gleichung 2) gut dargestellt; sie entspricht einer latenten Wärme von 13,3 kcal pro Mol Wasserdampf. Nach Abzug der Kondensationswärme des Wassers von 9,5 kcal ergibt sich für die Hydratationswärme der beiden letzten Wassermolekeln 3,8 kcal, während $\frac{1}{6}$ der totalen Hydratationswärme des Magnesiumchlorids, nämlich $33 : 6 = 5,5$ kcal ausmacht. Die folgenden Hydratationsstufen müssen daher zum Teil erheblich höhere Wärmetönungen als die obige Reaktion aufweisen.

Sonst scheinen keine weiteren Tensionsmessungen von Hydraten des Magnesiumchlorids vorzuliegen. Wir haben daher versucht, auch einige Tensionskurven mit denjenigen Hydraten aufzunehmen, die nur in einer Chlorwasserstoffatmosphäre beständig sind. Zu dem Zweck wurden etwa 3 g des zu prüfenden Salzes in ein 50 cm³ fassendes Kölbchen gefüllt, an welches als Druckanzeiger ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr angeschmolzen war. Der äussere Schenkel dieses U-Rohres stand durch ein zwischengeschaltetes

¹) Weitere Einzelheiten in Diss. Th. Zürrer, E. T. H. (1932).

Luftkissen mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung. Nachdem der Apparat mit trockenem Chlorwasserstoff gefüllt war, wurde die Zuleitung abgeschmolzen und das Kőlbchen mitsamt dem Druckanzeiger in ein geräumiges heizbares Ölbad versenkt.

Zur Messung des Druckes im Tensimeter wurde durch eine feine Schraubeneinstellung ein auf das Luftkissen wirkendes Quecksilberdruckgefäß bis zum Niveau-Ausgleich im U-Rohr des Druckanzeigers gehoben und dann am äussern Quecksilbermanometer der Druck im Tensimeter auf Bruchteile von 1 mm Hg abgelesen. Der gemessene Druck entsprach der Summe aus der Druckzunahme des Füllgases durch seine Erwärmung und der Tension des zu messenden Wasserdampfes. Der erste Summand konnte aus der Temperatur berechnet werden; ausserdem wurde er auch empirisch bestimmt durch Aufnahme der Druckkurve mit dem leeren Tensimeter. Am besten gelang bis jetzt die Messung mit dem Magnesiumchlorid-monohydrat zwischen 100 und 170°. In der folgenden Tabelle 3 sind die gefundenen Wasserdampfdrucke in mm Hg angeführt.

Tabelle 3.

Temperatur	100	110	120	130	140	150	160	170°
p in mm Hg	7	9	10	16,5	27	41	53	66

Wir teilen diese und die folgenden Messungen mit allem Vorbehalt mit. Zu einer Orientierung über die Hydratationswärmen, die uns besonders interessieren, dürften sie wohl ausreichen. Im $\log p, 1/T$ -Diagramm liefern die Tensionswerte von Tabelle 3 im Bereich von 120—150° eine gerade Linie, einer latenten Wärme der Hydratation von 15,6 kcal entsprechend.

Analoge Tensionsmessungen haben wir dann auch mit dem Magnesiumchlorid-dihydrat ausgeführt. Im Bereich von 140—160° passten sie fast in die Kurve des Monohydrates und ergaben eine latente Wärme von 14 kcal.

Entsprechende Messungen am Tetrahydrat fehlen noch. Die latente Wärme der Entwässerung zum Dihydrat kann aber aus den vorhandenen Wärmedaten nun abgeleitet werden. Die totale Hydratationswärme des Magnesiumchlorids beträgt nach den kalorimetrischen Bestimmungen von *J. Thomsen* 33 kcal. Um auf Wasserdampf zu beziehen, hat man noch die Verdampfungswärme von 6 Molen Wasser mit 58 kcal hinzuzufügen, so dass sich die auf Dampf bezogene Hydratationswärme zu 91 kcal ergibt. Auf die einzelnen Entwässerungsstufen verteilt sich dann die Hydratationswärme mit Benützung unserer Tensionsdaten wie folgt:

Tabelle 4.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 13,3 =$	26,6 kcal.
$\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \times 17,4 =$	34,8 „
$\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$\text{MgCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$		14,0 „
$\text{MgCl}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	MgCl_2		15,6 „
				91,0 kcal.

Wenn auch diese Wärmedaten noch sehr unsicher sind, so erscheint doch der hohe Wert, welcher für den Übergang des Tetrahydrats in das Dihydrat herauskommt, bemerkenswert. In den folgenden Betrachtungen soll versucht werden, hierfür eine Erklärung zu geben.

Theoretische Betrachtungen.

Nach A. Werner sind die Salzhydrate als Koordinationsverbindungen aufzufassen. Die Kationen betätigen hierbei dem Krystallwasser gegenüber meist ihre höchste Koordinationszahl. Wenn die Hydratation des Anions daneben zurücktritt, wie das bei den Halogeniden oft der Fall ist, begegnet man konstitutionschemisch den übersichtlichsten Verhältnissen.

Für die Affinität, mit welcher ein Kation sein Krystallwasser bindet, besitzen wir in der Ladungsdichte des Kations (zweckmässig in der Einheit: Coulombs $\times 10^{-21}$ pro Quadrat-Ångström¹⁾) ein, wenn auch sehr rohes Mass.

Danach lassen sich leicht drei Gruppen von Kationen unterscheiden:

1. Kationen mit Ladungsdichten im Bereich von 3–10, deren Salze nur wenig Affinität zum Wasser aufweisen und durch einfaches Trocknen an der Luft entwässert werden können. In diese Gruppe gehören die Ionen der Alkalien und des Bariums.

2. Kationen mit Ladungsdichten von 10–60. In diese Gruppe gehören die Ionen der Erdalkalien und der meisten 2-wertigen Schwermetalle. Das Magnesium steht mit einer Ladungsdichte von 31 in der Mitte dieser Gruppe.

3. Kationen mit Ladungsdichten über 100. In diese Gruppe gehören die Ionen des Aluminiums und zahlreicher 3-wertiger Schwermetalle, welche sich durch Hydratisomerie auszeichnen.

Es bedarf einer gewissen minimalen Ladungsdichte eines Kations, damit der konstitutive Charakter seiner Hydrate hervortritt. Schon in der zweiten Gruppe ist diese Bedingung erfüllt, denn wir treffen hier vorwiegend solche Salzhydrate, deren Konstitution klar durch die Koordinationszahl des Kations bedingt ist. Zu diesen zählen auch die Hydrate des Magnesiums.

Nach N. V. Sidgwick²⁾ erreichen die Elemente der zweiten Achtergruppe im Maximum die Koordinationszahl 6. Vom Magnesium wird indessen dieses Maximum nur in einzelnen Hydraten erreicht; in seinen Komplexen ist das Magnesium meist koordinativ 4- und gelegentlich auch 3-wertig. Bei höherer Temperatur sind daher auch diese Koordinationszahlen bei den Hydraten des Magnesiumchlorids zu erwarten.

Der Übergang des Magnesiumchlorid-hexahydrats ins Tetrahydrat erfolgt jedenfalls ohne Verschiebung der Chlorionen, nur

¹⁾ Vgl. A. Kapustinsky, Z. physikal. Ch. 144, 190 (1929).

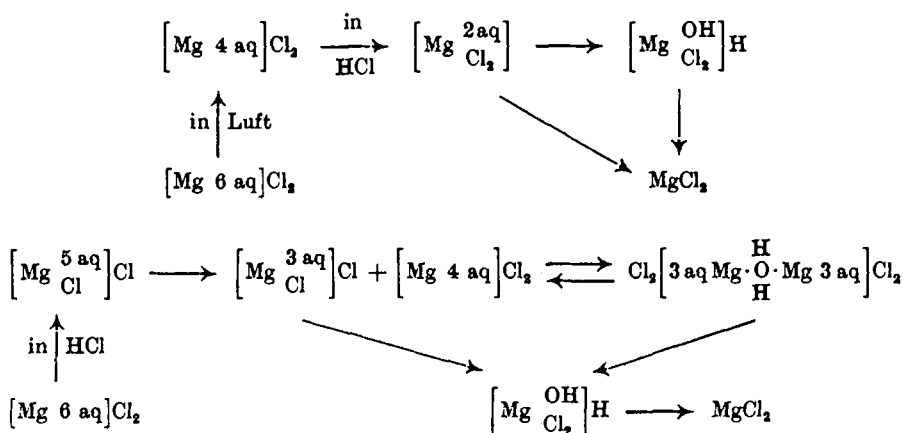
²⁾ Electronic Theory of Valency S. 152.

durch den Rückgang der Koordinationszahl 6 auf den beim Magnesium sehr charakteristischen Wert von 4.

Bei der weiteren Entwässerung bis zum Dihydrat aber werden die beiden Chlorionen an die Stelle der entweichenden Wassermolekeln treten müssen, um die koordinative Vierwertigkeit des Kations aufrecht zu erhalten. Dabei müssen die Chlorionen, die offenbar in der äussern Sphäre ihre energieärmste Position haben, gegen ein starkes elektrisches Feld anlaufen. Diese zusätzliche elektrische Arbeit bedingt wohl die extrem hohe Wärmetönung in dieser Phase der Entwässerung.

Da die Dehydratation mit Vorliebe in Stufen von je 2 Wassermolekeln erfolgt, so trifft man vom Hexahydrat ausgehend die Hydratationsstufen 4, 2 (1), 0; dagegen vom Pentahydrat aus die Stufen (4) 3, 1, 0.

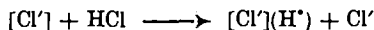
Die über das Tetrahydrat resp. Pentahydrat führende Entwässerung kann durch die folgende Formulierung veranschaulicht werden:



Wegen der Leichtigkeit, mit welcher offenbar die Wassermolekeln im Magnesiumchlorid bei höherer Temperatur durch Chlorionen vertreten werden können, ist die Aufnahme von Tensionskurven, die sich auf eine bestimmte Dehydratation beziehen, sehr erschwert.

Durch die Formulierung des Pentahydrates mit koordinativ 6-wertigem Magnesium soll zum Ausdruck gebracht werden, dass der Eintritt des Chlorions in den Koordinationsraum des Magnesiumions durch eine Atmosphäre von Chlorwasserstoff begünstigt wird. An der Krystalloberfläche wird offenbar der gasförmige Chlorwasserstoff adsorbiert unter Bildung einer elektrischen Doppelschicht, in welchem die Chlorionen des Gitters den negativen Belag, die Wasser-

stoffatome des Salzsäuregases den positiven Belag bilden, etwa nach folgendem Schema:



Das Chlorion der Salzsäuremolekel erfährt dadurch die nötige Aktivierung, um in den Koordinationsraum des Magnesiums eintreten zu können.

Bei der Ausführung der Tensionsmessungen sind wir von den Herren cand. chem. C. Glatthaar und F. Johner aufs eifrigste unterstützt worden.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Über die Konstitution des Chlorophylls und die Bildung der ihm zu Grunde liegenden Dicarbonsäuren

2. vorläufige Mitteilung

von Arthur Stoll und Erwin Wiedemann.

(31. VIII. 32.)

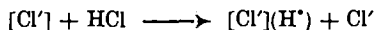
In der ersten vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir die Konstitutionsformeln der beiden Komponenten a und b des grünen Blattfarbstoffs mitgeteilt. Damit erfuhren eine Reihe von bereits bekannten, aber auch die von uns neu aufgefundenen Reaktionen ihre sinngemässe, und, wie uns scheint, einzig mögliche Erklärung. Auf Grund unserer Formeln haben wir planmässig nach neuen Reaktionen gesucht. Sie haben unsere Formulierungen ausnahmslos bestätigt und anderseits zu bisher nicht zugänglichen Substanzen geführt.

Die von uns erkannten alkoholischen Hydroxyle an C₉ in Chlorophyll a und b reagieren sehr leicht und quantitativ mit Benzoylchlorid. Die Veresterung schützt diese labilen Hydroxyle an C₉ und liess eine erhöhte Stabilität der Benzoyl-Phäophorbide gegenüber dehydrierenden Agenzien, wie beispielsweise Jod in Alkohol²⁾, erwarten. In der Tat gelang es durch 24-stündige Einwirkung von in Alkohol gelöstem Jod nicht, die gelbe Phase von Benzoyl-Phäophorbid a auch nur zu schwächen, während im Parallelversuch Phäophorbid a nach einer Stunde bereits nur mehr eine schwache und nach mehreren Stunden keine gelbe Phase mehr zeigte.

¹⁾ Helv. 15, 1128 (1932).

²⁾ Vgl. H. Fischer, L. Fälsler und E. Plötz, A. 495, 8 (1932).

stoffatome des Salzsäuregases den positiven Belag bilden, etwa nach folgendem Schema:



Das Chlorion der Salzsäuremolekel erfährt dadurch die nötige Aktivierung, um in den Koordinationsraum des Magnesiums eintreten zu können.

Bei der Ausführung der Tensionsmessungen sind wir von den Herren cand. chem. C. Glatthaar und F. Johner aufs eifrigste unterstützt worden.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Über die Konstitution des Chlorophylls und die Bildung der ihm zu Grunde liegenden Dicarbonsäuren

2. vorläufige Mitteilung

von Arthur Stoll und Erwin Wiedemann.

(31. VIII. 32.)

In der ersten vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir die Konstitutionsformeln der beiden Komponenten a und b des grünen Blattfarbstoffs mitgeteilt. Damit erfuhren eine Reihe von bereits bekannten, aber auch die von uns neu aufgefundenen Reaktionen ihre sinngemässe, und, wie uns scheint, einzig mögliche Erklärung. Auf Grund unserer Formeln haben wir planmässig nach neuen Reaktionen gesucht. Sie haben unsere Formulierungen ausnahmslos bestätigt und anderseits zu bisher nicht zugänglichen Substanzen geführt.

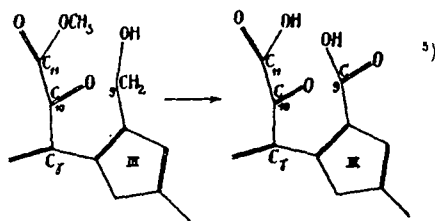
Die von uns erkannten alkoholischen Hydroxyle an C₉ in Chlorophyll a und b reagieren sehr leicht und quantitativ mit Benzoylchlorid. Die Veresterung schützt diese labilen Hydroxyle an C₉ und liess eine erhöhte Stabilität der Benzoyl-Phäophorbide gegenüber dehydrierenden Agenzien, wie beispielsweise Jod in Alkohol²⁾, erwarten. In der Tat gelang es durch 24-stündige Einwirkung von in Alkohol gelöstem Jod nicht, die gelbe Phase von Benzoyl-Phäophorbid a auch nur zu schwächen, während im Parallelversuch Phäophorbid a nach einer Stunde bereits nur mehr eine schwache und nach mehreren Stunden keine gelbe Phase mehr zeigte.

¹⁾ Helv. 15, 1128 (1932).

²⁾ Vgl. H. Fischer, L. Fälsler und E. Plötz, A. 495, 8 (1932).

Wir hatten ferner mitgeteilt, dass bei gewissen Derivaten von Phäophorbid b, in denen wir das Sauerstoffatom des Carbonyls $O=C_{10}$ durch einen anderen Rest in Doppelbindung ersetzt hatten, die Einwirkung von *Grignard's* Reagens nicht zu Verbindungen vom Typus der a-Reihe geführt hatte¹⁾. Diese sehr auffällige Erscheinung der Erhaltung des b-Spektrums unter solchen Bedingungen erklärten wir mit der Verhinderung einer Reaktion des Magnesium-Halogen-Alkyls an C_{10} , wo sonst unter Übergang in ein Spektrum der a-Reihe aus der Ketogruppe eine tertiäre Alkoholgruppe entsteht. Parallel hierzu sollte nun das Oxim von Phäophorbid b durch die Behandlung mit *Grignard's* Reagens (und nachfolgender Wiederabspaltung des komplex eingeführten Magnesiums) kein Derivat der a-Reihe entstehen lassen. Auch hier bestätigte der Versuch die Erwartung. Phäophorbid b-Oxim reagiert unter den üblichen Bedingungen glatt mit Methylmagnesiumbromid zu seinem Magnesium-Komplexsalz, das ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt und dessen Lösung in Äther schön grün ist und dunkelrot fluoresziert. Entnimmt man der Molekel das Magnesium mit verdünnter Säure, so tritt die ursprüngliche olivgrüne Farbe wieder auf, und der spektroskopische Vergleich mit ursprünglichem Phäophorbid b-Oxim ergibt vollständige Identität.

Den Übergang von Phäophorbid b in Rhodin g beim alkalischen Abbau haben wir als Dehydrierung der Alkoholgruppe an C_9 , Anlage von 1 Mol H_2O an dem gebildeten Aldehyd und abermalige Dehydrierung an C_9 , verbunden mit der Verseifung eines Methoxyls²⁾, das sich wahrscheinlich an C_{11} befindet³⁾, erklärt⁴⁾:



An C_{10} ändert sich bei diesen Umsetzungen nichts, also musste Rhodin g ebenso wie Phäophorbid b ein Oxim bilden. Die spektroskopische Ähnlichkeit der beiden Substanzen sollte sich auch in den Oximen wiederfinden. Der Versuch bestätigte dies. Rhodin g bildet fast ebenso leicht wie Phäophorbid b ein in Lösung olivgrünes Oxim,

¹⁾ Naturwiss. 20, 630 (1932).

²⁾ A. 486, 130 (1931).

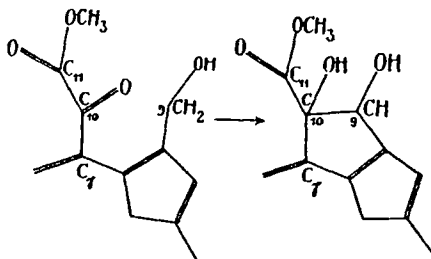
³⁾ Chlorophyllbuch, S. 290.

⁴⁾ Helv. 15, 1128 (1932).

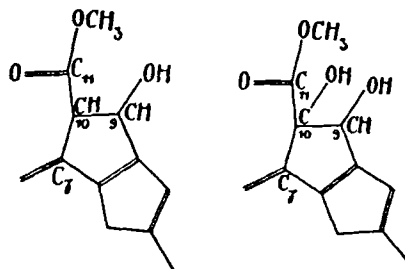
⁵⁾ Wir schreiben in den Formeln der Übersichtlichkeit halber nur Pyrrolkern III und die benachbarte γ -Methinbrücke, da sich alle hier besprochenen Reaktionen an dieser einen Stelle der Molekel vollziehen.

dessen Spektrum dem des Phäophorbid b-Oxims ebenso ähnlich ist wie das Spektrum von Rhodin g dem des Phäophorbid b. Unser Ergebnis steht im Einklang mit der von *J. B. Conant* mitgeteilten Beobachtung der Bildung eines Semicarbazons von Rhodin g-Tri-methylester¹⁾.

In der ersten Stufe des sauren Abbaus von Phäophorbid b, mit Eisessig-Jodwasserstoff, vollzieht sich die folgende Reaktion,



die wir vorläufig damit begründet haben, dass Proto-Phäoporphyrin b kein Rhodin, sondern ein Porphyrin ist, eine gelbe Phase gibt, nicht mit Hydroxylamin reagiert und spektroskopisch bis auf den ersten Streifen im Rot mit Proto-Phäoporphyrin a identisch ist. Der Übergang von der b- in die a-Reihe ist damit weitgehend vollzogen. Proto-Phäoporphyrin b halten wir bis auf den Unterschied an C₁₀ für identisch mit Proto-Phäoporphyrin a. Dieses enthält an C₁₀ ein Wasserstoffatom, das im b-Derivat durch ein Hydroxyl ersetzt ist.



Proto-Phäoporphyrin a

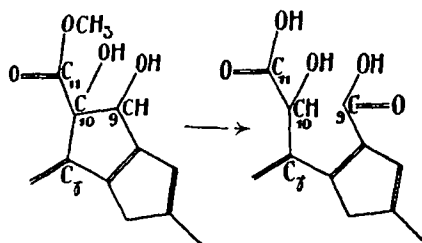
Proto-Phäoporphyrin b

*O. Warburg*²⁾ hatte aus Phäophorbid b mittels Eisessig-Jodwasserstoff ein Phäoporphyrin b-Präparat erhalten, das keine Phase zeigte und seiner analytischen Zusammensetzung nach sowohl von Proto-Phäoporphyrin b als auch von Phäoporphyrin b (wie wir das an C₉ einfach dehydrierte Proto-Phäoporphyrin b bezeichnen) verschieden ist.

¹⁾ Am. Soc. 53, 4436 (1931).

²⁾ Bioch. Z. 235, 240 (1931).

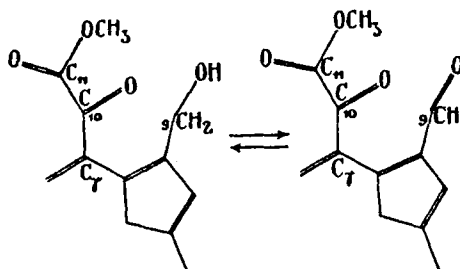
Wir erhielten aus Proto-Phäoporphyrin b durch die Phasenprobe



„Rhodinporphyrin g₇“¹⁾, das sich, gemäss unseren Erwartungen, mit Phäoporphyrin a₇²⁾ als spektroskopisch identisch erwies.

Da sich nach unseren Erfahrungen alle Keto-Porphine leicht und quantitativ mit Keton-Reagenzien umsetzen, Phäoporphyrin a₇ dagegen kein Oxim zu bilden vermag, so müssen wir die dafür von *H. Fischer*²⁾ aufgestellte Formel ablehnen. Jene γ -Glyoxylsäure-Formulierung *H. Fischer's* passt nach unseren Untersuchungen exakt auf Rhodin g. Rhodinporphyrin g₇ und Phäoporphyrin a₇ betrachten wir als identische γ -Glykolsäuren und als gemeinschaftliches Abbauprodukt der a- und der b-Reihe des Chlorophylls.

Wir hatten ferner mitgeteilt, dass der Allomerisationsvorgang bei beiden Komponenten des Chlorophylls als eine Dehydrierung an C₉ aufzufassen ist, und dass eine Anzahl von Reduktionsmitteln den im Falle der Komponente b gebildeten Aldehyd mit grösster Leichtigkeit in den Alkohol mit positiver Phase zurückverwandeln kann³⁾.



Hieraus war zu schliessen, dass es zum mindesten bei der Komponente b gelingen könnte, durch Zusatz eines Reduktionsmittels die Dehydrierung an C₉ bei der alkalischen Verseifung zu verhindern, und somit den sonst bei der Berührung von Chlorophyll mit Alkalien unfehlbar ablaufenden Allomerisationsvorgang hintanzuhalten.

¹⁾ Naturwiss., 20, 706 (1932). Wir haben dieses Porphyrin dort mit „Rhodoporphyrin g₇“ bezeichnet, wollen es aber von nun an mit „Rhodinporphyrin g₇“ definieren, um Verwechslungen mit dem altbekannten Rhodoporphyrin vorzubeugen.

²⁾ A. 490, 4 (1931); 495, 2 (1932); 497, 184 (1932).

³⁾ Naturwiss., 20, 706 (1932).

Das Experiment gelang bei beiden Komponenten. Führt man die Phasenprobe bei Phäophorbid a und Phäophorbid b mit methylalkoholischer Kalilauge aus, der z. B. eine geringe Menge einer wässrigen Lösung von Natriumhydrosulfit zugesetzt ist, so tritt nur Verseifung der Methyl-estergruppe ein, während die Dehydrierung an C₉ nicht erfolgt.

Willstätter und *Stoll*¹⁾ beobachteten schon, dass es bei der Ausführung der Phasenprobe nach Auftreten der gelben bzw. roten Farbe gelingt, durch plötzliches Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser die unveränderten Chlorophyllide bzw. Phäophorbide in den überschichteten Äther zurückzuführen. Das gelingt nur, wenn das Verdünnen mit Wasser wenige Sekunden nach Zugabe des Alkalis erfolgt, da sonst die bekannten tiefgreifenden Veränderungen neben Verseifung der Estergruppen, vorab die Allomerisation (Dehydrierung an C₉) erfolgen, wobei unter Vorübergehen der Phase die grüne Farbe zurückkehrt. Im Gegensatz hierzu beobachtet man bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels auch nach längerer Zeit weder bei a noch bei b das Wiederauftreten einer grünen Farbe. Die Reaktion bleibt gleichsam „in der Phase“ stehen und der Farbstoff fällt (bei Gegenwart von Hydrosulfit) in braunen Flocken aus. Es ist möglich, dass in diesem Falle das Reduktionsmittel sich an eine unter dem Einfluss des Alkalis vorübergehend gebildete Doppelbindung anlagert. Das empfindliche Hydroxyl an C₉ bleibt unverändert, während gleichzeitig durch die länger dauernde Behandlung mit dem starken Alkali die Estergruppen der Chlorophyllide und Phäophorbide der Verseifung anheim fallen.

So haben wir in unseren Versuchen aus Phäophorbid a und Phäophorbid b die dem Chlorophyll a und b zugrunde liegenden Alkohol-dicarbonensäuren, das „Nor-Phäophorbid a“²⁾ und das „Nor-Phäophorbid b“ dargestellt. Nor-Phäophorbid a zeigt eine positive, gelbe Phase, ein charakteristisches, von Phäophorbid a nur sehr wenig verschiedenes Spektrum und die Salzsäurezahl 9, während Nor-Phäophorbid b eine schön rote Phase, ein dem Phäophorbid b sehr ähnliches Spektrum und die Salzsäurezahl 13 aufweist. Beide Nor-Phäophorbide haben ausgezeichnete Krystallisations-Eigenschaften, so dass wir hoffen, bald auch die Ergebnisse der

¹⁾ Chlorophyllbuch S. 144.

²⁾ Mit Rücksicht auf die in der Literatur eingeführten Bezeichnungen „Chlorophyllid“ und „Phäophorbid“ für die Monomethyl-ester-Säuren waren wir genötigt, für die eigentlichen Grundsubstanzen des Chlorophylls die oben gegebenen Bezeichnungen einzuführen, die eigentlich „Chlorophyllid“ bzw. „Phäophorbid“ hätten heißen sollen. Die Nomenklatur für die Ester wäre dann viel verständlicher gewesen; Methyl-chlorophyllid hätte dann Dimethyl-chlorophyllid, die *Borodin*'schen Krystalle Äthyl-methyl-chlorophyllid und natürliches Chlorophyll Phetyl-methyl-chlorophyllid geheißen.

Auch „Chlorophyllin“ und „Phäophorbin“ könnten für die neuen Dicarbonensäuren vorgeschlagen werden.

Elementaranalyse mitteilen zu können. Bei der Phasenprobe entstand, wie erwartet, aus Nor-Phäophorbid a Chlorin e und aus Nor-Phäophorbid b Rhodin g.

Damit haben wir die möglichen normalen Abbaureihen beider Komponenten des Chlorophylls aufgeklärt. Die wenigen theoretisch noch möglichen Zwischenglieder sind für unsere Ableitung unwesentlich und die vorgesehene präparative Bearbeitung wird daran kaum noch etwas zu ändern vermögen.

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der
Chemischen Fabrik vormals Sandoz.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXII ¹⁾.
Oxydationen mit Benzopersäure und Dehydrierung mit Selen
in der Amyrinreihe

von L. Ruzicka, H. Silbermann und P. Pieth.

(I. IX. 32.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ hatten wir über die Einwirkung von Benzopersäure auf die beiden Amyrine und daraus hergestellte Kohlenwasserstoffe berichtet. Die dabei beobachteten Sauerstoffzahlen (abgerundet) waren folgende:

Amyrin (C ₃₀ H ₅₀ O)		Amyrilen (C ₃₀ H ₄₈)		Dihydro-amyrilen (C ₃₀ H ₅₀)	
α	β	α	β	α	β
0	1	1	2	0	1

Die β-Reihe zeigt also durchwegs eine um 1 höhere Sauerstoffzahl. Entsprechend diesen Befunden liessen sich beim β-Amyrin und beim α-Amyrilen Reaktionsprodukte von der Zusammensetzung und den Eigenschaften von Monoxyden isolieren. Gegen die Erwartung war aber die Tatsache, dass beim β-Amyrilen auch nur ein Monoxyd zu erhalten war. Da dadurch, wie auch nach Beobachtungen von *Windaus* und *Lüttringhaus*³⁾ in der Ergosterinreihe, der diagnostische Wert der Sauerstoffzahlen für die Ermittlung der Anzahl vorhandener bzw. reaktionsfähiger Doppelbindungen stark beeinträchtigt wird, so setzten wir unsere Bemühungen zur Isolierung und Reindarstellung der Einwirkungsprodukte von Benzopersäure auf die oben genannten Verbindungen fort.

Dabei wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, dass die Anwendung von Essigester als Lösungsmittel beim Reinigen der

¹⁾ LXXI. Mitt. Helv. 15, 915 (1932).

²⁾ Helv. 15, 482 (1932).

³⁾ A. 481, 119 (1930).

Elementaranalyse mitteilen zu können. Bei der Phasenprobe entstand, wie erwartet, aus Nor-Phäophorbid a Chlorin e und aus Nor-Phäophorbid b Rhodin g.

Damit haben wir die möglichen normalen Abbaureihen beider Komponenten des Chlorophylls aufgeklärt. Die wenigen theoretisch noch möglichen Zwischenglieder sind für unsere Ableitung unwesentlich und die vorgesehene präparative Bearbeitung wird daran kaum noch etwas zu ändern vermögen.

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der
Chemischen Fabrik vormals Sandoz.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXII ¹⁾.
Oxydationen mit Benzopersäure und Dehydrierung mit Selen
in der Amyrinreihe

von L. Ruzicka, H. Silbermann und P. Pieth.

(I. IX. 32.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ hatten wir über die Einwirkung von Benzopersäure auf die beiden Amyrine und daraus hergestellte Kohlenwasserstoffe berichtet. Die dabei beobachteten Sauerstoffzahlen (abgerundet) waren folgende:

Amyrin (C ₃₀ H ₅₀ O)		Amyrilen (C ₃₀ H ₄₈)		Dihydro-amyrilen (C ₃₀ H ₅₀)	
α	β	α	β	α	β
0	1	1	2	0	1

Die β-Reihe zeigt also durchwegs eine um 1 höhere Sauerstoffzahl. Entsprechend diesen Befunden liessen sich beim β-Amyrin und beim α-Amyrilen Reaktionsprodukte von der Zusammensetzung und den Eigenschaften von Monoxyden isolieren. Gegen die Erwartung war aber die Tatsache, dass beim β-Amyrilen auch nur ein Monoxyd zu erhalten war. Da dadurch, wie auch nach Beobachtungen von *Windaus* und *Lüttringhaus*³⁾ in der Ergosterinreihe, der diagnostische Wert der Sauerstoffzahlen für die Ermittlung der Anzahl vorhandener bzw. reaktionsfähiger Doppelbindungen stark beeinträchtigt wird, so setzten wir unsere Bemühungen zur Isolierung und Reindarstellung der Einwirkungsprodukte von Benzopersäure auf die oben genannten Verbindungen fort.

Dabei wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, dass die Anwendung von Essigester als Lösungsmittel beim Reinigen der

¹⁾ LXXI. Mitt. Helv. 15, 915 (1932).

²⁾ Helv. 15, 482 (1932).

³⁾ A. 481, 119 (1930).

Oxyde statt des früher von uns und von *Windaus* und *Lüttringhaus*¹⁾ verwendeten Äthyl- bzw. Methylalkohols leichter zu reinen Körpern führte oder sogar die Isolierung eines anderen Produktes erlaubte.

So wurde beim β -Amyrin ein um 10⁰ höher schmelzendes Monoxyd erhalten, dessen Analysen wesentlich besser stimmten, und beim β -Amyrilen liess sich das nach der Sauerstoffzahl erwartete Dioxyd in analysenreiner Form fassen.

Ferner untersuchten wir jetzt auch das Einwirkungsprodukt von Benzopersäure auf das Dihydro- β -amyrilen. Bei der Herstellung von grösseren Mengen dieses Kohlenwasserstoffs gelang es, nebeneinander zwei Isomere zu fassen, die in Krystallform verschieden sind, sich aber in Schmelzpunkt und $[\alpha]_D$ nur wenig voneinander unterscheiden. Das in grösserer Menge entstehende Isomere lieferte glatt ein Monoxyd, so dass bis jetzt in der Amyrinreihe die Isolierung aller den Sauerstoffzahlen entsprechenden Oxyde gelungen ist.

Eine Erklärung für die Entstehung eines Monoxydes aus β -Amyrilen beim Arbeiten mit Alkohol mag vielleicht in einer sekundären Umwandlung des Dioxydes, z. B. unter Wasserabspaltung oder Sauerstoffabspaltung, gesucht werden. Zur Stütze dieser Annahme weisen wir auf das Verhalten gewisser Dextro-pimarsäurederivate hin²⁾.

Es sei hier noch ein Resultat der bei uns sich in eingehender Untersuchung befindenden Dehydrierung der Amyrine mit Selen mitgeteilt. Unter Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen gelingt es dabei leicht, in einer Ausbeute von einigen Prozenten das gleiche Naphtol $C_{13}H_{14}O$ zu fassen, das wir früher³⁾ aus Betulin und Hedera-genin erhielten und das wir inzwischen noch aus Sioresinolsäure und Gypsogenin gewinnen konnten⁴⁾. Da sich dieses Naphtol vom Sapotalin ableitet⁴⁾, so wird die Ermittlung der Lage der Oxygruppe in demselben die Feststellung des Bindungsortes der sekundären Hydroxylgruppe bei den genannten Ausgangsstoffen erleichtern.

Experimenteller Teil.

Isolierung eines zweiten Dihydro- β -amyrilens.

3 g β -Amyrilen wurden in der früher beschriebenen Weise katalytisch hydriert, wobei die Wasserstoffaufnahme etwa 1,3 Mol betrug. Bei langsamem Verdunsten einer Äther-Alkohollösung schieden sich neben feinen Nadeln noch derbe, gut ausgebildete

¹⁾ Es wäre im Zusammenhange mit unseren unter Anwendung von Essigester erzielten Resultaten wie auch den Ergebnissen der Oxydation der Dextro-pimarsäure und ihrer Derivate mit Benzopersäure, *Helv.* 15, 1294 (1932), wünschenswert, wenigstens einige der Oxydationen von Ergosterinderivaten mit Benzopersäure, die nicht „normal“ verlaufen sind, bei -10⁰ und unter Ausschluss von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln beim Umkrystallisieren zu wiederholen.

²⁾ *Helv.* 15, 1294 (1932).

³⁾ *Helv.* 15, 434 (1932).

⁴⁾ Vgl. spätere Abhandlungen.

Prismen aus, die voneinander mechanisch getrennt wurden. Wiederholtes Umkrystallisieren beider aus Äther-Alkohol lieferte bei 84—85° schmelzende Nadelchen und Prismen vom Smp. 92—93°.

Die ersteren sind identisch mit dem früher¹⁾ beschriebenen Dihydro- β -amyrilen. Bei der damaligen Bestimmung von $[\alpha]_D$ war statt des angegebenen 5 cm-Rohres versehentlich ein etwas längeres mit nicht gewöhnlichem Masse verwendet worden. Eine Neubestimmung ergab $[\alpha]_D = + 83^\circ$ (in etwa 7-proz. Benzollösung, beobachtet im 20 cm-Rohr²⁾).

Die Untersuchung des bei 92—93° schmelzenden Kohlenwasserstoffs lieferte folgende Werte. $d_4^{102} = 0,941$.

$[\alpha]_D = + 77^\circ$ (0,1017 g Subst. mit Benzol zu 1,057 cm³ gelöst und im 5 cm-Rohr beobachtet).

3,301 mg Subst. gaben 10,60 mg CO₂ und 3,58 mg H₂O

C₃₀H₅₀ Ber. C 87,72 H 12,28%

Gef. „ 87,58 „ 12,14%

Weitere Untersuchung der Oxydation von β -Amyrin mit Benzopersäure.

1. Versuch. 3,36 g β -Amyrin in 125 cm³ 0,344-n. Benzopersäurelösung in Chloroform verbrauchten nach 7 Tagen bei etwa 12° im Dunkeln soviel Benzopersäure, wie 155,4 cm³ 0,1-n. Thiosulfatlösung entspricht (ber. für 1 Atom Sauerstoff 157,9 cm³). Die Lösung wurde durch Waschen mit Natronlauge und Wasser aufgearbeitet und dann nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vakuum verdunstet. Der Rückstand wurde zunächst mit Alkohol verrieben und dann zweimal aus Alkohol und wiederholt aus Essigester umkrystallisiert. Nach 6-stündigem Trocknen bei 130° (12 mm) sintert die Substanz bei etwa 188° und schmilzt bei 190—191°.

C₃₀H₅₀O₂ Ber. C 81,37 H 11,39%

Gef. „ 80,79 „ 11,51%

2. Versuch. Bei einem sonst genau gleich durchgeführten Versuch wurde nach dem Verdunsten des Chloroforms der Rückstand mit Essigester angerieben und filtriert. Der Schmelzpunkt der weissen Krystallmasse lag bei 195—196° nach vorhergehendem Sintern bei 193°. Umkrystallisieren aus Essigester erhöhte den Schmelzpunkt auf 201—202°. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 90° (0,1 mm) getrocknet.

Gef. C 80,88 H 11,35

Aufarbeitung der Oxydationsprodukte von β -Amyrilen mit Benzopersäure unter Vermeidung von Alkohol.

2,019 g Subst. in 50 cm³ 0,826-n. Benzopersäurelösung in Chloroform verbrauchten nach 7 Tagen bei etwa 12° im Dunkeln

¹⁾ Helv. 15, 482 (1932).

²⁾ Ebenso ist die l. c., 485, angegebene Drehung des Dihydro-dextro- α -amyrilens aus den gleichen Gründen zu korrigieren. Die Neubestimmung ergab $[\alpha]_D = + 74^\circ$ (in etwa 7-proz. Benzollösung, beobachtet im 20 cm-Rohr).

soviel Benzopersäure, wie 219 cm³ einer 0,1-n. Thiosulfatlösung entspricht (ber. für 2 Atome Sauerstoff = 198 cm³). Nach dem Schütteln der Chloroformlösung mit Natronlauge und Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde dieselbe im Vakuum verdunstet. Der Rückstand schmolz nach dem Verreiben mit Essigester bei 198—201° nach vorherigem Sintern. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Essigester änderte den Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich, er lag nach schwachem Sintern bei 199—201°.

3,351 mg Subst. gaben 10,04 mg CO₂ und 3,26 mg H₂O
 $C_{30}H_{48}O_2$ Ber. C 81,74 H 10,99%
 Gef. „ 81,71 „ 10,88%

Oxydation des Dihydro-β-amyrilens mit Benzopersäure.

1,478 g Dihydro-β-amyrilen vom Smp. 84—85° wurden mit 50 cm³ einer 0,325-n. Benzopersäurelösung in Chloroform 7 Tage bei etwa 12° im Dunkeln stehen gelassen, wobei soviel Benzopersäure verbraucht wurde, wie 87,2 cm³ 0,1-n. Thiosulfatlösung entspricht (ber. für 1 Atom Sauerstoff 70,5 cm³). Die mit Lauge geschüttelte Chloroformlösung wurde nach dem Trocknen im Vakuum verdunstet, der Rückstand mit Alkohol verrieben, scharf abgenutscht und die erhaltene unscharf bei 114—118° schmelzende Krystallmasse mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der derben Nadeln stieg dabei bis auf 126—127° und änderte sich bei weiterem Umlösen nicht mehr.

3,301 mg Subst. gaben 10,22 mg CO₂ und 3,47 mg H₂O
 $C_{30}H_{50}O$ Ber. C 84,43 H 11,82%
 Gef. „ 84,44 „ 11,76%

Isolierung des Naphtols C₁₃H₁₄O bei der Dehydrierung des Gemisches von α- und β-Amyrin mit Selen.

Da sich bei wiederholten Dehydrierungen, über die eingehender in anderem Zusammenhange berichtet werden soll, herausstellte, dass die Isolierung des Naphtols nur bei der Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen leicht möglich ist, so sei hier die Arbeitsweise genauer angegeben. Trockenes Amyringemisch wird mit der andert-halbfachen Menge trockenen Selens in einem Rundkolben mit angeschmolzenem Steigrohr in einem Metallbade unter Luftabschluss 10 Stunden auf 370—375° erhitzt. Dann lässt man die Temperatur sinken und erhitzt noch 25 Stunden auf 350°. Die Reaktionsmasse soll nicht mehr als 1 cm über die Metalloberfläche des Bades herausragen. Die Thermometerkugel soll sich im Metallbade in der Höhe der Selenoberfläche befinden. Das Gemisch wurde dann mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels durch Destillation in 3 Fraktionen zerlegt (ausgehend von 200 g Amyrin): 1) bis 165° (16 mm), 17 g; 2) 130—170° (0,5 mm), 8 g; 3) 200—250° (0,5 mm) 45 g.

Die Fraktion 2 war nach kurzer Zeit ganz mit Krystallen durchsetzt, die nach Verdünnen mit Hexan und längerem Abkühlen auf -10° abfiltriert wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Hexan liegt der Schmelzpunkt konstant bei $153-154^{\circ}$. Mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Naphtol aus Hederagenin tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

3,291 mg Subst. gaben 10,15 mg CO_2 und 2,25 mg H_2O

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 83,82 H 7,57%

Gef. „ 84,11 „ 7,66%

Bei einer anderen Dehydrierung, wo man z. B. 35 Stunden auf 345° erhitzte, konnte kein Naphtol isoliert werden.

Die Mikroanalysen sind von Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt worden.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule.

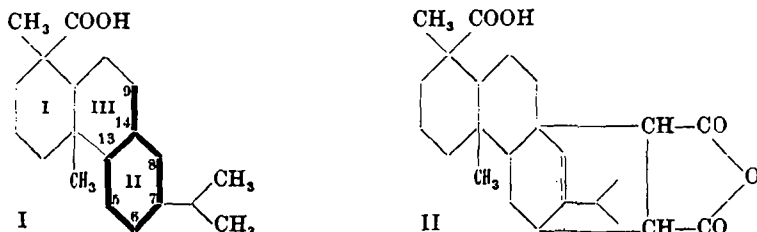
Polyterpene und Polyterpenoide LXXIII¹⁾.

Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure und Dextro-pimarsäure

von L. Ruzicka, P. J. Ankersmit und B. Frank²⁾.

(1. IX. 32.)

Nach den von uns vorgeschlagenen³⁾ vorläufigen⁴⁾ Formeln für die Abietinsäure befinden sich die beiden Doppelbindungen im Ringe II (vgl. Schema I)⁵⁾. Ausserdem kommt nur noch die Lage der einen Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 9 und 14 in Betracht.



¹⁾ LXXII. Mitt. Helv. 15, 1285 (1932).

²⁾ Letzterer bearbeitete die Anlagerung an die Dextro-pimarsäure.

³⁾ Helv. 6, 1084 (1923); 8, 639 (1925); 14, 546 (1931).

⁴⁾ Bezüglich der inzwischen endgültig festgelegten und in obigen Formeln berücksichtigten Lage der Carboxylgruppe vgl. Helv. 15, 1300 (1932).

⁵⁾ Im Schema I sind die prinzipiell möglichen Lagen der Doppelbindungen dick ausgezogen.

Die Fraktion 2 war nach kurzer Zeit ganz mit Krystallen durchsetzt, die nach Verdünnen mit Hexan und längerem Abkühlen auf -10° abfiltriert wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Hexan liegt der Schmelzpunkt konstant bei $153-154^{\circ}$. Mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Naphtol aus Hederagenin tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

3,291 mg Subst. gaben 10,15 mg CO_2 und 2,25 mg H_2O

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 83,82 H 7,57%

Gef. „ 84,11 „ 7,66%

Bei einer anderen Dehydrierung, wo man z. B. 35 Stunden auf 345° erhitzte, konnte kein Naphtol isoliert werden.

Die Mikroanalysen sind von Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt worden.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule.

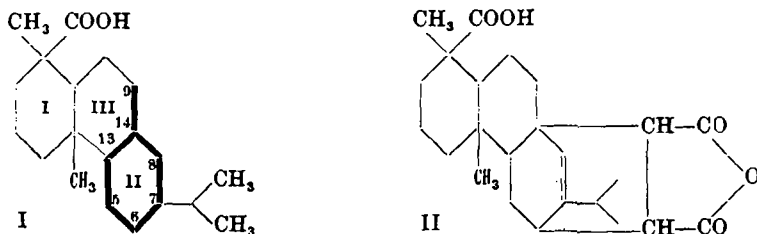
Polyterpene und Polyterpenoide LXXIII¹⁾.

Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure und Dextro-pimarsäure

von L. Ruzicka, P. J. Ankersmit und B. Frank²⁾.

(1. IX. 32.)

Nach den von uns vorgeschlagenen³⁾ vorläufigen⁴⁾ Formeln für die Abietinsäure befinden sich die beiden Doppelbindungen im Ringe II (vgl. Schema I)⁵⁾. Ausserdem kommt nur noch die Lage der einen Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 9 und 14 in Betracht.



¹⁾ LXXII. Mitt. Helv. 15, 1285 (1932).

²⁾ Letzterer bearbeitete die Anlagerung an die Dextro-pimarsäure.

³⁾ Helv. 6, 1084 (1923); 8, 639 (1925); 14, 546 (1931).

⁴⁾ Bezüglich der inzwischen endgültig festgelegten und in obigen Formeln berücksichtigten Lage der Carboxylgruppe vgl. Helv. 15, 1300 (1932).

⁵⁾ Im Schema I sind die prinzipiell möglichen Lagen der Doppelbindungen dick ausgezogen.

Es ist dabei ferner in Erwägung zu ziehen, dass sich die beiden Doppelbindungen in konjugierter Lage befinden können. Zur Prüfung dieser Frage haben wir u. a. auch die Umsetzung der Abietinsäure und ihrer Ester mit Maleinsäure-anhydrid nach der Methode von *Diels* in Angriff genommen. Es zeigte sich dabei, dass sowohl Abietinsäure-methylester, der ausgehend von der mittels Eisessig aus Kolophonium nach *Steele* bereiteten Abietinsäure gewonnen war, wie auch der Äthylester, der durch langes Kochen von Abietinsäure mit alkoholischer Schwefelsäure hergestellt wurde, und schliesslich auch das amerikanische Kolophonium beim Erhitzen auf 150° ein Additionsprodukt mit Maleinsäure-anhydrid geben.

Das krystallisierte Additionsprodukt vom Smp. 214—215° aus dem Methylester gibt bei der Verseifung die gleiche Anhydridsäure vom Smp. 226—227°, die aus dem Kolophonium direkt erhalten wurde. Die bei der Verseifung zuerst gebildete Tricarbonsäure neigt also leicht zur Anhydridbildung. Zur Bestimmung der Molekularrefraktion wurde aus dem Anhydrid-methylester vom Smp. 214—215° der Trimethylester hergestellt, der bei 113° schmilzt und auf Grund der Mol.-Refraktion, wie zu erwarten war, eine Doppelbindung enthält.

Diese Umsetzungen zeigen mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass in der Abietinsäure eine konjugierte Doppelbindung vorkommt. Es muss dabei immerhin ein gewisser Vorbehalt ausgedrückt werden, weniger im Hinblick auf vereinzelte Fälle in der aromatischen¹⁾ und heterocyclischen²⁾ Reihe mit unregelmässigem Verlauf der Maleinsäure-anhydrid-Addition als vielmehr auf die von uns³⁾ untersuchte Addition dieses Reagens an Caryophyllen, wobei ein Additionsprodukt gebildet wurde, in dem sich keine Doppelbindung mehr nachweisen liess. Da in unserem Falle die Doppelbindung jedoch nachweisbar ist, so kommt diesem Vorbehalte wohl nur ein geringes Gewicht zu und man wird der Frage nach der Konstitution des Anlagerungsproduktes näher treten dürfen. Dabei scheidet die eingangs erwähnte, auf Grund früherer Resultate noch mögliche Lage der einen Doppelbindung zwischen den Ringatomen 9 und 14 aus, da sich aus sterischen Gründen an die Stellungen 9,7 oder 9,5 keine Addition von Maleinsäure-anhydrid vollziehen könnte. Wir ziehen daher im Zusammenhange mit Resultaten des Abbaus der Abietinsäure³⁾ die Formel II in erster Linie in Betracht.

Die Dextro-pimarsäure, in der die Anwesenheit einer konjugierten Doppelbindung so gut wie ausgeschlossen ist⁴⁾, zeigt ein anderes Verhalten gegen Maleinsäure-anhydrid. Es wird dabei auch ein Umsetzungsprodukt gebildet, das jedoch höhermolekular sein muss, da sich daraus bereitete Ester nicht unzersetzt destillieren

¹⁾ *Wagner-Jauregg*, A. **491**, 1 (1931).

²⁾ *Diels* und *Alder*, A. **486**, 211 (1931).

³⁾ Vgl. spätere Abhandlungen.

⁴⁾ *Helv.* **15**, 915 (1932).

lassen. Es könnte hier wohl die Vinylgruppe der Dextro-pimarsäure Anlass gegeben haben zu einer Umsetzung von der Art der „addierenden Heteropolymerisation“, wie sie von *Wagner-Jauregg*¹⁾ z. B. beim Stilben beobachtet wurde.

Wir haben bei unseren obigen Erörterungen die äusserst wahrscheinliche Tatsache unberücksichtigt gelassen, dass die meisten oder vielleicht alle Abietinsäuren aus Gemischen Isomerer bestehen und dass sich daher die auf Grund einer bestimmten Umsetzung gefolgerte Konstitution nur auf den in Reaktion getretenen Teil beziehen kann. In diesem Zusammenhange ist es von Interesse, dass es uns bei der Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an den oben erwähnten flüssigen Abietinsäure-äthylester gelungen ist, aus dem nicht umgesetzten Anteil einen krystallisierten Ester zu isolieren, der wegen der geringen Ausbeute bisher noch nicht eingehender untersucht ist.

Experimenteller Teil.

Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure-methylester.

79 g Abietinsäure-methylester (aus Abietinsäure, die durch Kochen von amerikanischem Kolophonium mit Eisessig nach *Steele* hergestellt war) wurden mit 25 g Maleinsäure-anhydrid 8 Stunden auf 160° erhitzt. Das mit grossen Krystallen durchsetzte gelbe Harz wurde mit Petroläther ausgekocht, worin sich der nicht in Reaktion getretene Teil des Abietinsäure-esters löst (= etwa 15%). Derselbe zeigt beim Destillieren im Hochvakuum den unveränderten Siedepunkt und bleibt auch bei langem Stehen flüssig. Der in Petroläther unlösliche Teil wurde aus Benzol umkrystallisiert, wonach er bei 214—215° schmolz. Zur Analyse wurde das Umlösen noch einigemal wiederholt, ohne dass dabei eine Änderung des Schmelzpunktes beobachtet werden konnte. Das Kondensationsprodukt ist in Chloroform leicht löslich, schwer dagegen in Methylalkohol, Aceton und Äther. Brom in Chloroform wird nicht aufgenommen, auch mit Tetranitromethan in Chloroformlösung tritt keine Gelbfärbung ein.

$[\alpha]_D = -26^\circ$ (in etwa 10-proz. Chloroformlösung).

4,029 mg Subst. gaben 10,71 mg CO₂ und 3,01 mg H₂O

C₂₅H₃₄O₅ Ber. C 72,42 H 8,27%

Gef. „ 72,50 „ 8,36%

Bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung wurde kein Methan beobachtet.

25,32 mg. Subst. verbrauchten bei 24-stündigem Kochen mit 0,5-n. wässriger Kalilauge 1,825 cm³ 0,1-n. Lauge.

C₂₅H₃₄O₅ (dreibasisch) Ber. Äquiv.-Gew. = 138,5 Gef. = 138,0.

¹⁾ B. 63, 3213 (1930).

Verseifung des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure-methylester.

Die Verseifung wurde durch 5-stündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge ausgeführt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde mit Wasser versetzt und angesäuert. Der in Chloroform aufgenommene Niederschlag wurde zweimal aus Eisessig und einmal aus Benzol-Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 227—228° (nach vorhergehendem Sintern). Die Substanz ist in Kohlenstofftetrachlorid schwer löslich, ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D = -25^\circ$ (in etwa 10-proz. Chloroformlösung).

3,925 mg Subst. gaben 10,31 mg CO₂ und 2,92 mg H₂O

22,69 mg Subst. gaben bei der Mikro-Zerewitinoff-Bestimmung 1,38 cm³ .CH₄ (0°, 760 mm).

15,06 mg Subst. verbrauchten bei 24-stündigem Kochen mit 0,5-n. wässriger Kalilauge 1,251 cm³ 0,1-n. Lauge.

C₂₇H₃₂O₅ Ber. C 71,96 H 8,06 OH 4,25% Äquiv.-Gew. (dreibasisch) 133,3

Gef. „ 71,64 „ 8,32 „ 4,6 % „ „ „ 124,5

Es trat also nach dem Ansäuern oder beim Umkrystallisieren wieder Anhydridbildung ein.

Herstellung von Estern aus dem Additionsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure-methylester.

Trimethylester. 4,14 g des Additionsproduktes wurden in 100 cm³ Methylalkohol gelöst und mit 2-n. Natronlauge titriert. Verbraucht wurden 5,9 cm³ Lauge (ber. für 1 Mol 5,0 cm³). Das durch Fällen mit wässriger Silbernitratlösung gewonnene Silbersalz wurde nach dem Trocknen mit Methyljodid in ätherischer Lösung umgesetzt. Man erhielt so eine farblose amorphe Masse, die beim Zusatz von Methylalkohol krystallisierte. Der bei etwa 102° liegende Schmelzpunkt stieg nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bzw. Benzol-Methylalkohol auf etwa 113° (nach vorhergehendem Sintern).

3,131 mg Subst. gaben 8,10 mg CO₂ und 2,44 mg H₂O

C₂₇H₄₀O₆ Ber. C 70,4 H 8,8%

Gef. „ 70,56 „ 8,72%

$d_4^{116} = 1,084$, $n_D^{114,8} = 1,4869$, $n_D^{140,6} = 1,4760$, daraus ber. Temperaturkoeffizient für

$n_D = 0,00031$ pro 1° und $n_D^{116} = 1,4865$, M_D ber. für C₂₇H₄₀O₆ $|\bar{v}| = 122,57$, gef. = 122,05.

Dimethyl-äthylester. 4,14 g des Additionsproduktes gelöst in 100 cm³ Äthylalkohol verbrauchten beim Titrieren mit 2-n. Natronlauge 5,6 cm³ (ber. für 1 Mol 5,0 cm³). Das aus dieser Lösung gewonnene Silbersalz lieferte nach der Umsetzung mit Methyljodid in der Hauptsache den Dimethyl-äthylester bzw. ein Gemisch der zwei möglichen Isomeren (mit verschiedener Lage der Äthylestergruppe). Da das Produkt nicht zum Krystallisieren zu bringen war, wurde es im Hochvakuum dreimal fraktioniert und dann ein mittlerer Anteil der bei 220° (0,35 mm) siedenden Hauptmenge analysiert.

3,490 mg Subst. gaben 9,07 mg CO₂ und 2,755 mg H₂O

C₂₅H₄₂O₆ Ber. C 70,84 H 8,92%

Gef. „ 70,88 „ 8,83%

Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure-äthylester.

Der Ester wurde durch 3-tägiges Kochen von Abietinsäure (hergestellt nach *Steele*) mit 20-proz. äthylalkoholischer Schwefelsäure gewonnen. 16,5 g desselben erhitzte man 24 Stunden mit 6 g Maleinsäure-anhydrid. Das dunkle Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und bis zur Erschöpfung abwechselnd mit Lauge und Wasser geschüttelt. Das beim Ansäuern erhaltene Additionsprodukt krystallisierte nicht. Es wurde durch 5-stündiges Kochen mit 20-proz. alkoholischer Lauge verseift und die erhaltene Säure in äthylalkoholischer Lösung mit 2-n. Lauge neutralisiert. Das daraus bereitete Silbersalz wurde mit Methyljodid verestert. Nach dreimaliger Destillation wurde eine bei 212° (0,3 mm) siedende Mittelfraktion analysiert. Es liegt danach ein Dimethyl-äthylester vor.

3,305 mg Subst. gaben 8,60 mg CO₂ und 2,67 mg H₂O

C₁₈H₁₂O₆ Ber. C 70,84 H 8,92%
Gef. „ 70,97 „ 9,04%

Der beim Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit Lauge in Äther verbleibende neutrale Anteil besteht aus dem nicht in Reaktion getretenen Anteil des Abietinsäure-äthylesters. Die Hauptmenge desselben siedete bei 160—165° (0,15 mm). Die bei 160—161° siedende Fraktion krystallisierte nach einiger Zeit zum grossen Teil. Zur Entfernung anhaftender ölicher Anteile wurde auf Ton gestrichen und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die Analyse des nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator bei 62—63° schmelzenden Esters deutet auf 2 Mol Krystallalkohol.

3,791 mg Subst. gaben 10,28 mg CO₂ und 3,53 mg H₂O

C₂₆H₁₆O₄ Ber. C 73,87 H 10,97%
Gef. „ 73,94 „ 10,42%

4-stündiges Trocknen dieser Substanz bei 100° (13 mm) führte nach dem Erstarren zu einem bei 66—67° schmelzenden Produkt, das alkoholfrei war.

3,622 mg Subst. gaben 10,64 mg CO₂ und 3,305 mg H₂O

C₂₂H₂₁O₂ Ber. C 79,94 H 10,37%
Gef. „ 80,12 „ 10,21%

Umsetzung von amerikanischem Kolophonium mit Maleinsäure-anhydrid.

15 g amerikanisches Kolophonium wurden mit 6 g Maleinsäure-anhydrid 4 Stunden auf 150° erhitzt. Es entstand ein orangerotes Harz, das zur Entfernung des nicht umgesetzten Maleinsäure-anhydrids in wenig Eisessig gelöst und in viel Wasser gegossen wurde. Das so erhaltene amorphe Pulver wurde zur Entfernung des überschüssigen Kolophoniums einigemal mit Petroläther ausgekocht. Der ungelöst gebliebene Anteil wurde aus Kohlenstoff-tetrachlorid umkrystallisiert, wobei man 5,5 g eines bei 222° schmelzenden Produktes erhielt. Weiteres Umkrystallisieren aus Eisessig

und Benzol-Kohlenstofftetrachlorid erhöhte den Smp. auf 226—227°. Nach der Mischprobe ist das Produkt identisch mit dem oben durch Verseifung des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure-methylester erhaltenen. $[\alpha]_D = -28^\circ$ (in etwa 10-proz. Chloroformlösung).

3,786 mg Subst. gaben 9,94 mg CO_2 und 2,78 mg H_2O

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$ Ber. C 71,96 H 8,06%

Gef. „ 71,61 „ 8,22%

Umsetzung von Dextro-pimarsäure-methylester mit Maleinsäure-anhydrid.

20 g Dextro-pimarsäure-methylester wurden mit 6,2 g Maleinsäure-anhydrid 90 Stunden auf 150° erhitzt. Das erhaltene braune Harz wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht und dann mit Wasser digeriert, um die unveränderten Ausgangsstoffe zu entfernen. Aus der Petrolätherlösung wurden 6 g Dextro-pimarsäure-ester regeneriert. Die unlöslichen Anteile schüttelte man längere Zeit mit Äther und Sodalösung. Beim Ansäuern der letzteren fielen 16 g eines festen Pulvers aus, das aus Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Nach der Veresterung über das Silbersalz war das erhaltene Produkt nicht unzersetzt destillierbar und die Hauptmenge blieb als nicht destillierbarer Rest zurück.

Beim Arbeiten bei 190° war das Resultat nicht besser. Erwärmen der Ausgangsstoffe in Toluollösung führte nur zu ganz geringen Mengen des Umsetzungsproduktes.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. M. Furtler und A. Brack ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXIV ¹⁾.

**Oxydation der Methylester der Dextro-pimarsäure und der
Dihydro-dextro-pimarsäure mit Benzopersäure**

von L. Ruzicka und B. Frank.

(2. IX. 32.)

Wir hatten schon früher²⁾ festgestellt, dass bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Dextro-pimarsäure ziemlich genau 2 Atome Sauerstoff verbraucht werden. Jetzt wiederholte Kontrollversuche bestätigten dieses Resultat. Im Zusammenhange damit durchgeführte Versuche, ein Reaktionsprodukt in krystallisierter Form zu isolieren, führten noch zu keinem günstigen Ergebnis. Daher gingen wir dazu über, den bei 69—70° schmelzende Methylester der Dextro-pimarsäure mit Benzopersäure zu behandeln, da so einmal eine glattere Trennung des Reaktionsproduktes von der beigemengten Benzoessäure möglich ist und dann auch eine Reinigung desselben durch Destillation versucht werden konnte. Man kam dabei merkwürdigerweise nicht über eine Sauerstoffzahl von etwa 1,6. Eine

¹⁾ LXXIII. Mitt. Helv. 15, 1289 (1932).

²⁾ R. 47, 368 (1928).

und Benzol-Kohlenstofftetrachlorid erhöhte den Smp. auf 226—227°. Nach der Mischprobe ist das Produkt identisch mit dem oben durch Verseifung des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure-methylester erhaltenen. $[\alpha]_D = -28^\circ$ (in etwa 10-proz. Chloroformlösung).

3,786 mg Subst. gaben 9,94 mg CO_2 und 2,78 mg H_2O

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$ Ber. C 71,96 H 8,06%

Gef. „ 71,61 „ 8,22%

Umsetzung von Dextro-pimarsäure-methylester mit Maleinsäure-anhydrid.

20 g Dextro-pimarsäure-methylester wurden mit 6,2 g Maleinsäure-anhydrid 90 Stunden auf 150° erhitzt. Das erhaltene braune Harz wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht und dann mit Wasser digeriert, um die unveränderten Ausgangsstoffe zu entfernen. Aus der Petrolätherlösung wurden 6 g Dextro-pimarsäure-ester regeneriert. Die unlöslichen Anteile schüttelte man längere Zeit mit Äther und Sodalösung. Beim Ansäuern der letzteren fielen 16 g eines festen Pulvers aus, das aus Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Nach der Veresterung über das Silbersalz war das erhaltene Produkt nicht unzersetzt destillierbar und die Hauptmenge blieb als nicht destillierbarer Rest zurück.

Beim Arbeiten bei 190° war das Resultat nicht besser. Erwärmen der Ausgangsstoffe in Toluollösung führte nur zu ganz geringen Mengen des Umsetzungsproduktes.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. M. Furtler und A. Brack ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXIV ¹⁾.

**Oxydation der Methylester der Dextro-pimarsäure und der
Dihydro-dextro-pimarsäure mit Benzopersäure**

von L. Ruzicka und B. Frank.

(2. IX. 32.)

Wir hatten schon früher²⁾ festgestellt, dass bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Dextro-pimarsäure ziemlich genau 2 Atome Sauerstoff verbraucht werden. Jetzt wiederholte Kontrollversuche bestätigten dieses Resultat. Im Zusammenhange damit durchgeführte Versuche, ein Reaktionsprodukt in krystallisierter Form zu isolieren, führten noch zu keinem günstigen Ergebnis. Daher gingen wir dazu über, den bei 69—70° schmelzende Methylester der Dextro-pimarsäure mit Benzopersäure zu behandeln, da so einmal eine glattere Trennung des Reaktionsproduktes von der beigemengten Benzoessäure möglich ist und dann auch eine Reinigung desselben durch Destillation versucht werden konnte. Man kam dabei merkwürdigerweise nicht über eine Sauerstoffzahl von etwa 1,6. Eine

¹⁾ LXXIII. Mitt. Helv. 15, 1289 (1932).

²⁾ R. 47, 368 (1928).

Reinigung des Umsetzungsproduktes konnte nur durch Destillation im Hochvakuum erzielt werden, wobei man das zu erwartende Dioxyd als Öl in analysenreiner Form erhielt. Da man die Dextro-pimarsäure mit Kaliumpermanganat und Chromsäure überkrystallisierte Zwischenprodukte oxydieren kann, so haben wir vorläufig verzichtet, Abbauversuche mit diesem amorphen Derivat anzustellen.

Dagegen schien es uns von präparativem Interesse zu sein, die Einwirkung von Benzopersäure auf den Methylester der Dihydro-dextro-pimarsäure zu untersuchen, um durch weiteren Abbau des Oxyds vielleicht einen Beitrag zur Bestimmung der Lage der weniger reaktionsfähigen, in einem Ringe sich befindenden, Doppelbindung¹⁾ der Dextro-pimarsäure zu erhalten. Wir waren sehr erstaunt, bei der Einwirkung von überschüssiger Benzopersäurelösung auf den Dihydroester eine Sauerstoffzahl von genau 2 zu konstatieren. Die Analysenwerte des destillierten öligen Reaktionsproduktes lagen zwischen denen des Monoxyds und des Dioxyds. Um die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens zu ergründen, liessen wir nur 1 Mol Benzopersäure auf den Dihydroester einwirken. Das ölige Reaktionsprodukt wurde wieder durch Destillation gereinigt, wonach die Hauptfraktion zur Hälfte krystallisierte und aus einem bei 54—55° schmelzenden Isomeren des Dextro-pimarsäure-methylesters bestand. Die daraus durch Verseifung gewonnene isomere Dextro-pimarsäure schmolz bei 215—216°, also 4° höher als die natürliche Säure. Bei der katalytischen Hydrierung des neuen Methylesters konnte zwar nach erfolgter Verseifung nur eine Dihydrosäure isoliert werden. Da letztere jedoch mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung gibt, so ist die Anwesenheit zweier Doppelbindungen im Ausgangsstoff sehr wahrscheinlich. Wir haben es hier also mit einer typischen dehydrierenden Wirkung der Benzopersäure zu tun, wie sie *Windaus* und *Lüttringhaus*²⁾ beim α -Ergostenol-acetat und dem „Dihydroergosterin I“ beobachteten, wo die entsprechenden Dehydroprodukte gleichfalls aus dem Reaktionsgemisch isoliert wurden.

Danach war also anzunehmen, dass der Mehrverbrauch von Benzopersäure bei der Einwirkung von überschüssigem Reagens durch teilweise Sauerstoffaufnahme des entstehenden zweifach ungesättigten Esters bedingt ist, bei dem, im Gegensatz zum Ester der Dextro-pimarsäure selbst, nur die eine Doppelbindung mit Benzopersäure glatt reagiert.

Da alle bisher erwähnten Versuche bei Zimmertemperatur (etwa 12°) ausgeführt wurden, liessen wir noch bei —10° 1 Mol Benzopersäure auf den Methylester der Dihydro-dextro-pimarsäure einwirken. Das Umsetzungsprodukt erstarrte in diesem Falle leicht und es war daraus in guter Ausbeute das erwartete Monoxyd zu

¹⁾ Vgl. dazu *Helv.* **15**, 916 (1932).

²⁾ *A.* **481**, 119 (1930).

erhalten. Bei zwei von uns bisher durchgeführten Versuchen waren zwei verschiedene krystallisierte Monoxyde entstanden, die analysenrein waren und eine verschiedene Haltbarkeit aufwiesen. Um die präparative Verwertbarkeit des gut haltbaren Oxyds zu prüfen, wurde dessen Aufspaltung mit Eisessig-Schwefelsäure versucht. Nach der Verseifung des Reaktionsproduktes wurde aber kein Dioxyprodukt, sondern ein neues Isomere der Dextro-pimarsäure vom Smp. 186—188° erhalten, das also durch Wasserabspaltung entstanden war.

Diese eigenartigen Resultate vermindern die Aussichten, in der Benzopersäure über ein allgemein und gleichmässig anwendbares Reagens zum Abbau in der Polyterpenreihe zu verfügen.

Experimenteller Teil.

Oxydation des Dextro-pimarsäure-methylesters mit Benzopersäure.

Messung der Sauerstoffzahl. Aus einer grösseren Reihe von Messungen seien die Resultate zweier typischer Versuche hier angeführt. Es wurde dabei 1,00 g Dextro-pimarsäure-methylester vom Smp. 69—70° mit 30 cm³ einer 0,84-n. Lösung von Benzopersäure in Chloroform, entsprechend 4 Atomen Sauerstoff, bei etwa 12° im Dunkeln stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurde bei kleinen entnommenen Proben der Sauerstoffverbrauch bestimmt.

Zeit in Stunden	Verbrauchte Atome O	
	1. Versuch	2. Versuch
3	1,13	—
6	—	1,50
24	1,37	1,60
48	1,43	1,67
72	1,47	1,70
96	1,47	1,70

Verarbeitung. 10,5 g Ester wurden in 200 cm³ 0,95-n. Benzopersäurelösung in Chloroform 96 Stunden bei etwa 12° im Dunkeln stehen gelassen, wonach 1,60 Atome Sauerstoff verbraucht waren. Dann wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und da bei wiederholten Versuchen das Reaktionsprodukt nach dem Verdunsten des Chloroforms nicht zum Krystallisieren zu bringen war, reinigte man es durch Destillation. Die bei 0,2 mm Druck erhaltenen Fraktionen waren:

1) 165—190°, 1,3 g, 2) 190—215°, 5,9 g, 3) 215—250°, 1,8 g

Die mittlere Fraktion wurde nochmals destilliert und die zwischen 195—205° (0,2 mm) siedende Hauptmenge analysiert.

4,209 mg Subst. gaben 11,20 mg CO₂ und 3,435 mg H₂O

C ₂₁ H ₃₂ O ₄	Ber. C 72,4	H 9,2 %
	Gef. .. 72,57	.. 9,13%

Bereitung des Dihydro-dextro-pimarsäure-methylesters.

85 g Dextro-pimarsäure-methylester vom Smp. 69—70° und $[\alpha]_D = + 78,7^\circ$ (in etwa 15-proz. Benzollösung) wurden in 350 cm³ Essigester mit 0,05 g Platinschwarz hydriert, wobei in kurzer Zeit 1 Mol Wasserstoff aufgenommen war. Der beim Konzentrieren der Lösung erhaltene Dihydroester schmolz bei 79—80° und änderte seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht. $[\alpha]_D = + 18,7^\circ$ (in etwa 23-proz. Benzollösung).

Oxydation des Dihydro-dextro-pimarsäure-methylesters mit überschüssiger Benzopersäure bei etwa 12°.

Je 0,5 g des Dihydroesters wurden in 10 cm³ 0,624-n. Benzopersäurelösung gelöst und weiter wie bei dem Dextro-pimarsäureester gearbeitet. Es seien hier nur die Resultate zweier Versuche angegeben.

Zeit in Stunden	Verbrauchte Atome O	
	1. Versuch	2. Versuch
6	1,50	1,47
24	2,06	1,92
48	2,14	2,00
120	2,14	2,00

Einige solcher Proben wurden zusammen durch Schütteln mit Lauge aufgearbeitet. Da das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Öl nicht krystallisierte, wurde es im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge siedete bei 170—175° (0,15 mm). Die Analysenwerte liegen zwischen den für ein Monoxyd und ein Dioxyd berechneten (Gef. C 73,6 und H 9,6%, Ber. für C₂₁H₃₂O₃ C 75,9 und H 9,6, für C₂₁H₃₂O₄ C 72,4 und H 9,2%).

Oxydation des Dihydro-dextro-pimarsäure-methylesters mit 1 Mol Benzopersäure bei 12°.

10 g Dihydroester gelöst in 80 cm³ 0,85-n. Benzopersäurelösung in Chloroform (= 1,1 Atom Sauerstoff) hatten nach 3-stündigem Stehen vollständig ausreagiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde destilliert. Bei 0,2 mm Druck erhielt man 8,5 g eines bei 168—172° siedenden farblosen Öls und 1,5 g des bis über 200° siedenden Nachlaufs. Die tiefere Fraktion krystallisierte nach einigem Stehen, wurde mit wenig kaltem Methylalkohol verrieben und im Eiskasten einige Tage stehen gelassen. Die Krystalle (= fast die Hälfte der Fraktion) wurden abfiltriert. Die Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen des Alkohols einen öligen Anteil, der nach Destillation und Analyse aus einem Gemisch von Dihydroester und Monoxyd bestand (Gef. C 78,0 und H 10,1%). Der Schmelzpunkt der Krystalle steigt nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Methyl-

alkohol auf 54—55°. Ausser diesem wurde auch noch ein bei 52—53° schmelzendes Präparat von einer anderen Darstellung herrührend analysiert.

- a) Smp. 54—55°; 3,706 mg Subst. gaben 10,84 mg CO₂ und 3,31 mg H₂O
 b) Smp. 52—53°; 3,429 mg Subst. gaben 10,01 mg CO₂ und 3,085 mg H₂O
 $C_{21}H_{32}O_2$ Ber. C 79,68 H 10,19%
 Gef. „ 79,79; 79,61 „ 10,00; 10,07%

Der Mischschmelzpunkt des Produktes vom Smp. 54—55° und des Dextro-pimarsäure-esters (Smp. 69—70°) liegt bei etwa 50°. $[\alpha]_D = +52^\circ$ (in etwa 15-proz. Benzollösung), während $[\alpha]_D$ des Dextro-pimarsäure-methylesters = +79° (in etwa 17-proz. Benzollösung) ist.

Die nach der Verseifung dieses Esters mit alkoholischer Lauge erhaltene Säure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton oder Methylalkohol konstant bei 215—216°. $[\alpha]_D =$ ungefähr +60° (in etwa 1,5-proz. alkoholischer Lösung). Mit der bei 211° schmelzenden Dextro-pimarsäure, $[\alpha]_D = +57^\circ$ (in alkoholischer Lösung), wird ein Mischschmelzpunkt von 212—213° beobachtet.

- 3,506 mg Subst. gaben 10,20 mg CO₂ und 3,12 mg H₂O
 $C_{20}H_{33}O_2$ Ber. C 79,41 H 10,01%
 Gef. „ 79,35 „ 9,96%

Der Methylester dieses neuen Isomeren der Dextro-pimarsäure wurde in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid der katalytischen Hydrierung unterzogen. Das Hydrierungsprodukt verseifte man durch 5-stündiges Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Lauge. Mehrmaliges Umkrystallisieren der erhaltenen Säure zunächst aus Alkohol und dann aus Benzol führte zu einem konstant bei 189—192° unscharf schmelzenden Produkt, dessen Analysenwerte auf eine Dihydrosäure stimmen. Mit Tetranitromethan in alkoholischer Lösung tritt eine starke Gelbfärbung ein.

- 3,354 mg Subst. gaben 9,715 mg CO₂ und 3,20 mg H₂O
 3,006 mg Subst. gaben 8,688 mg CO₂ und 2,87 mg H₂O
 $C_{20}H_{32}O_2$ Ber. C 78,88 H 10,60%
 Gef. „ 79,00; 78,83 „ 10,67; 10,68%

Oxydation des Dihydro-dextro-pimarsäure-methylesters mit 1 Mol Benzopersäure bei —10°.

5 g Dihydroester wurden mit 45 cm³ 0,74-n. Benzopersäurelösung in Chloroform 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war 1 Atom Sauerstoff verbraucht und nach weiteren 24 Stunden fand man den Titer unverändert. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Öl erstarrte rasch und wurde durch Verreiben mit Essigester von schmierigen Anteilen getrennt. Je dreimaliges Umkrystallisieren

aus Essigester und dann Petroläther erhöhte den Schmelzpunkt auf 103—104°, der sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte.

3,290 mg Subst. gaben 9,11 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O

C₂₁H₃₄O₃ Ber. C 75,4 H 10,2 %
Gef. „ 75,52 „ 10,20%

Nach 1 Monat war der Schmelzpunkt des Präparats auf etwa 70—75° gesunken, ohne dass die Analysenwerte eine wesentliche Änderung erfahren hätten (Gef. C 75,1 und H 10,4%).

Bei einem Versuch, eine grössere Menge dieses Monoxyds herzustellen, erhielt man, ausgehend von 20 g Dihydroester, nach 60-stündigem Stehen mit der entsprechenden Menge Benzopersäure beim Einengen der Chloroformlösung einen Krystallbrei, der filtriert und mit Petroläther gewaschen wurde. Die so gewonnenen mehr als 8 g mikrokrySTALLINEN Pulvers schmolzen bei etwa 100°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther und dann dreimaligem aus Essigester blieb der Schmelzpunkt bei 118—119° konstant. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 103° schmelzenden Isomeren liegt bei etwa 85°. Der Schmelzpunkt war nach 1 Monat unverändert.

3,616 mg Subst. gaben 10,01 mg CO₂ und 3,33 mg H₂O

3,267 mg Subst. gaben 9,05 mg CO₂ und 3,01 mg H₂O

C₂₁H₃₄O₃ Ber. C 75,4 H 10,2%
Gef. „ 75,50; 75,55 „ 10,31; 10,31%

Um eine Aufspaltung des Oxydringes zu versuchen, liess man 1 g eines bei 115—117° schmelzenden Präparats in 12 g Eisessig mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 96 Stunden stehen. Die Lösung färbte sich dabei schwach rot. Aufgearbeitet wurde durch Eingiessen in Wasser, Ausziehen mit Äther und Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung und Wasser. Das erhaltene Öl wurde zur Verseifung 5 Stunden mit 15-proz. methylalkoholischer Lauge gekocht. Die erhaltene Säure wurde nach dem Trocknen mit Petroläther verrieben und so von anhaftenden schmierigen Anteilen befreit. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther, anfangs unter Zuzugung von Tierkohle, erhielt man schliesslich bei 186—188° schmelzende farblose Krystalle.

3,387 mg Subst. gaben 9,815 mg CO₂ und 2,98 mg H₂O

3,170 mg Subst. gaben 9,21 mg CO₂ und 2,81 mg H₂O

C₂₀H₃₀O₂ Ber. C 79,39 H 10,00%
Gef. „ 79,03; 79,13 „ 9,84; 9,92%

Die Mikroanalysen wurden von Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXV¹⁾.

Über eine neue Wendung bei der Aufklärung des Kohlenstoffgerüstes der Abietinsäure und der Dextro-pimarsäure

von L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff und H. J. Müller.

(3. IX. 32.)

Wir haben vor einiger Zeit über die Aufklärung der Konstitution des Pimanthrens $C_{16}H_{14}$, des bei der Dehydrierung der Dextro-pimarsäure mit Schwefel oder Selen entstehenden Kohlenwasserstoffs, berichtet. Da aus demselben die gleichen Oxydationsprodukte, wie aus Reten $C_{18}H_{18}$ (Formel I, $R = CH_3$, $R' =$ Isopropyl), erhalten wurden, konnte es einwandfrei als das 1,7-Dimethyl-phenanthren (I, R und $R' = CH_3$) erkannt werden²⁾. Diese Konstitution wurde dann auch durch Synthese bestätigt³⁾. Die ausschlaggebenden Oxydationsprodukte waren: Phenanthren-1,7-dicarbonensäure bei der Einwirkung von Kaliumferricyanid auf die Kohlenwasserstoffe (Reaktion 1) und Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure (III) bei der Oxydation der Chinone (II) mit Permanganat (Reaktion 2). Beide Säuren können am besten in Form ihrer gut krystallisierenden Methylester identifiziert werden.

Als nun die gleichen Oxydationen mit den homologen Kohlenwasserstoffen, dem sogen. Methyl-reten $C_{19}H_{20}$ (Reaktion 1 und 2) und Methyl-pimanthren $C_{17}H_{16}$ (bisher nur Reaktion 2) ausgeführt wurden, erhielten wir überraschenderweise wieder die eben erwähnten zwei Abbauprodukte. Bei der Reaktion 2 wurde in beiden Fällen ausserdem noch Hemimellithsäure isoliert. Es folgt daraus einwandfrei, dass im „Methyl-reten“ und im „Methyl-pimanthren“ die neue Methylgruppe nicht, wie bisher angenommen wurde⁴⁾, eine der Stellungen 2, 3 oder 4 im Ringe I einnehmen kann. Da andererseits, auf Grund der Entstehung von Trimellithsäure (1,2,4-Benzoltricarbonsäure) bei der Oxydation von Abietinsäure mit Salpetersäure⁵⁾ und besonders auf Grund der Bildung der beiden Tricarbonensäuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ bei verschiedenen Abbaureaktionen der Abietinsäure und Dextro-pimarsäure⁶⁾, als Bindungsort dieser Methylgruppe nur der Ring I in Betracht kommen kann, so muss bei den beiden Kohlenwasserstoffen in der Stellung 1 des Ringes I eine Äthylgruppe enthalten sein, und man wird sie jetzt zweck-

¹⁾ LXXIV. Mitt. Helv. 15, 1294 (1932).

²⁾ Helv. 14, 233 (1931).

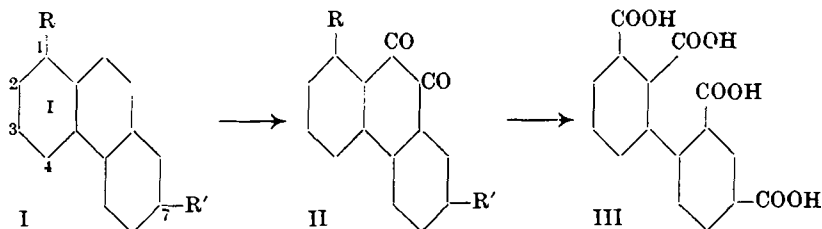
³⁾ Helv. 15, 907 (1932), sowie *Haworth, Letsky und Mavin, Soc. 1932, 1784.*

⁴⁾ Vgl. z. B. Helv. 14, 546 (1931) und frühere Mitteilungen.

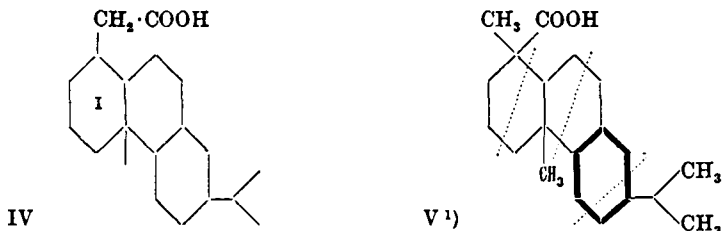
⁵⁾ Helv. 8, 632 (1925).

⁶⁾ Helv. 14, 545 (1931) und 15, 915 (1932).

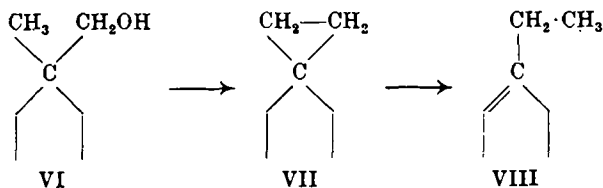
mässigerweise in Homo-reten (1-Äthyl-7-isopropyl-phenanthren) und Homo-pimanthren (1-Äthyl-7-methyl-phenanthren) umbtaufen.



Als direkte Folge dieser Feststellung wäre für Abietinsäure die Formel IV in Betracht zu ziehen mit einer primären Carboxylgruppe in der Seitenkette. Ein solcher Bindungsort ist nun aus zwei Gründen sehr unwahrscheinlich, einmal infolge der schwierigen Esterbildung und Verseifung bei der Abietinsäure und dann auch weil ein solches Kohlenstoffgerüst nicht in Isoprenreste zerlegbar ist. Der Abietinsäure kann daher nur das Kohlenstoffgerüst V zukommen.



Die Entstehung des Homo-retens wäre dann durch eine „Pina-kolinumlagerung“ zu erklären: das Abietinol (VI) würde über das schematische Zwischenprodukt VII ins Homo-abietin VIII (statt bisher „Methyl-abietin“) übergehen, woraus bei der Dehydrierung Homo-reten gebildet wird.



Den erwähnten zwei wichtigen Abbauprodukten der Abietinsäure und der Dextro-pimarsäure, den Tricarbonensäuren $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$, kämen mithin die Formeln IX und X zu, und für die Dextro-pimarsäure wären die beiden Kohlenstoffgerüste XI und XII zu diskutieren.

¹⁾ Die möglichen Lagen der beiden Doppelbindungen (vgl. dazu Helv. 15, 1289 (1932)) sind in der Formel dick ausgezogen und die Zerlegung in Isoprenreste durch punktierte Linien angedeutet.

Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde er genau gleich weiter verarbeitet, wie wir es für die amorphen Produkte von der analogen Oxydation des Retenchinons beschrieben hatten (l. c. 237). Das so nach der Oxydation mit Salpetersäure entstandene Säuregemisch veresterte man mit Diazomethan und es konnte das Estergemisch durch Behandlung mit Methylalkohol in der gleichen Weise fraktioniert krystallisiert werden, wie wir es bei der Oxydation des Pimanthrenchinons beschrieben haben (l. c. 239). Der leichter lösliche Anteil schmolz bei 100° und gab bei der Mischprobe mit dem Hemimellithsäure-trimethylester keine Depression.

$C_{12}H_{12}O_6$ Ber. C 57,1 H 4,8%
Gef. „ 57,0 „ 4,9%

Der schwerer lösliche Anteil schmolz bei 153—154° und gab mit dem Tetramethylester der Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure (aus Pimanthren-chinon) keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{20}H_{18}O_8$ Ber. C 62,2 H 4,7%
Gef. „ 62,1 „ 7,7%

Oxydation des aus Abietinol¹⁾ bereiteten Homo-retenchinons mit Kaliumpermanganat.

Gearbeitet wurde in der oben beschriebenen Weise. Nach der Oxydation mit Salpetersäure wurde das erhaltene feste Säuregemisch mit Diazomethan verestert. Durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol konnte dasselbe in Hemimellithsäure-trimethylester (Smp. und Mischsmp. 100°) und den Tetramethylester der Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure geschieden werden. Letztere war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit den oben erwähnten Präparaten identisch.

$C_{20}H_{18}O_8$ Ber. C 62,2 H 4,7 OCH₃ 31,0%
Gef. „ 62,0 „ 4,8 „ 30,4%

Oxydation des aus Abietinol bereiteten Homo-retens mit Kaliumferricyanid.

Gearbeitet wurde nach der l. c. 238 für die analoge Oxydation des Retens angeführten Vorschrift. Das erhaltene Säuregemisch wurde mit Diazomethan verestert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Esters lag bei 150—151°. Nach der Mischprobe ist derselbe identisch mit dem Dimethylester der Phenanthren-1,7-dicarbonsäure, der durch analoge Oxydation des Retens und des Pimanthrens bereitet war.

$C_{18}H_{14}O_4$ Ber. C 73,4 H 4,8%
Gef. „ 72,9 „ 4,9%

Organisch-chemische Laboratorien der Universität Utrecht
und der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

¹⁾ Helv. 5, 590 (1922).

Über das Peroxyd der Cyclohexancarbonsäure (Hexahydrobenzoesäure)

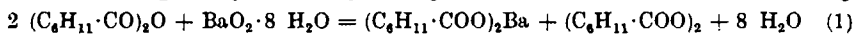
von Fr. Fichter und Walter Siegrist¹⁾.

(26. VIII. 32.)

Die Elektrolyse des cyclohexancarbonsauren Kaliums²⁾ in mit Cyclohexancarbonsäure angesäuerter Lösung³⁾ hatte unter anderen Produkten Dicyclohexyl $C_{12}H_{22}$ geliefert, als Ergebnis einer nach der Kolbe'schen Reaktion eintretenden Kohlenwasserstoffsynthese. Wir haben darum geprüft, ob auch im vorliegenden Fall die intermediäre Bildung eines Di-acyl-peroxyds anzunehmen ist, und zu diesem Zweck das bisher unbekanntes Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd dargestellt. Dabei machten wir die interessante Beobachtung, dass das Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd schon bei Zimmertemperatur Kohlendioxyd abspaltet.

1. Darstellung von Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd.

Das seinerzeit von Lumsden⁴⁾ beschriebene Anhydrid der Cyclohexancarbonsäure wurde dargestellt durch zweistündiges Kochen von 150 g wasserfreiem cyclohexancarbonsaurem Natrium mit 60 g Essigsäure-anhydrid und 100 g Benzin (Sdp. 110—130°), Abfiltrieren und Rektifizieren. Sdp._{14 mm} 171°, Ausbeute 93%. Das Anhydrid wurde, in 2—4 Teilen absoluten Äthers gelöst, mit frisch bereitetem, gepulvertem Bariumperoxyd-oktahydrat geschüttelt. Nach der Gleichung



entsteht unter schwacher Selbsterwärmung und unter Aufquellen neben dem Peroxyd cyclohexancarbonsaures Barium. Das Peroxyd bleibt gelöst und wird durch rasches Abdampfen des Äthers im Vakuum als schwach und angenehm, leicht fruchtartig riechendes Öl erhalten, das eine ständige geringe Gasentwicklung in feinen Perlenschnüren zeigt.

0,1154 g Subst. verbrauchten 6,54 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

$C_{14}H_{22}O_4$ Ber. O 6,29%

Gef. „ 4,53%

Peroxydgehalt 72,8%.

Viele Versuche mit wechselnden Mengenverhältnissen und Reaktionszeiten zeigten, dass nur bei raschem Arbeiten ein einiger-

¹⁾ Auszug aus der handschriftlichen Dias. Walter Siegrist, Basel 1932.

²⁾ Helv. 15, 698 (1932).

³⁾ aus welcher gelegentlich beim Zusatz von Petroläther ein saures Salz oder Salzgemisch auskristallisiert, das etwa 3 Mol freie Säure auf 1 Mol Neutralsalz enthält.

⁴⁾ Soc. 87, 92 (1905), Smp. 25°; Sdp. 280—283°.

massen hochprozentiges Peroxyd zu erhalten ist. Vom Bariumperoxyd nimmt man vorteilhaft etwas zu wenig (ca. 93% der ber. Menge); das Trocknen des Peroxyds im Vakuum soll in höchstens 2 Stunden beendet sein, denn der Gehalt an aktivem Sauerstoff nimmt rasch ab, er entspricht nach 20 Stunden vielleicht noch 8% Peroxyd, und nach 3 Tagen wird kein Jod mehr freigemacht.

2. Zersetzung des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds.

Der schon bei Zimmertemperatur unmittelbar nach der Darstellung einsetzende, durch das Auftreten feinsten Gasbläschen erkennbare Zerfall des Peroxyds verläuft unter Entwicklung von Kohlendioxyd und liefert schliesslich einen öligen Rückstand von starkem Estergeruch, von dem sich beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung nur wenig auflöst. Grössere Mengen des Peroxyds lassen sich schwer handhaben; eine Portion von 12 g explodierte einmal ohne erkennbare Ursache nach 10 Minuten ruhigen Stehens unter dumpfem Knall.

Wir haben die Zersetzung unter verschiedenen Gesichtspunkten näher untersucht.

a) Abnahme des Gehalts an aktivem Sauerstoff:

	unmittelbar nach der Darstellung	nach 2h	nach 6h	nach 16h
Peroxydgehalt . .	52,3%	26,7%	18,2%	10,7%

b) Kohlendioxydbestimmungen:

3,517 g Peroxyd von 43,1% Gehalt lieferten bei langsamem Luftdurchsaugen 0,275 g CO₂ und hinterliessen 3,14 g Rückstand mit 7,1% Gehalt an Peroxyd. Die Gewichtsabnahme ist mit 0,369 g bedeutend grösser als die Kohlendioxydmenge, es sind also noch andere flüchtige Substanzen entwichen, wie Reste des als Lösungsmittel verwandten Äthers, oder Anteile des entstandenen Esters. Das Entweichen von gasförmigem Sauerstoff findet nur in geringem Masse statt. Direkte Messungen in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Apparatur ergaben, dass nur 10% des Peroxyds Sauerstoff abspalten, während 90% der Substanz unter Verlust von Kohlendioxyd reagieren.

Die 3,517 g ursprünglich angewandter Substanz enthielten 1,5158 g Peroxyd, die 3,148 g Rückstand enthielten noch 0,2235 g Peroxyd, verschwunden sind somit 1,2925 g. Nach der Gleichung



hätten daraus 0,4474 g CO₂ entstehen können, nach der Gleichung

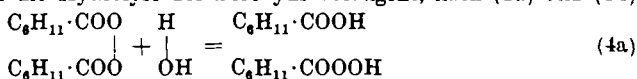


0,2237 g CO₂; die tatsächlich erhaltenen 0,275 g Kohlendioxyd machen etwas mehr als die Hälfte (61,5%) der nach Gleichung (2), oder das 1,23-fache der nach Gleichung (3) berechneten Ausbeute aus. Demnach ist nicht eine reine Kolbe'sche Kohlenwasserstoffsynthese (Gl. (2)) verlaufen, sondern als Hauptreaktion die Bildung des Esters (Gl. (3)), und daneben in kleinerem Umfang die Kohlenwasserstoffsynthese.

c) Messungen über den zeitlichen Verlauf der Kohlendioxyd- abspaltung.

Sie ergaben, dass am Anfang, bis 5 Stunden nach Versuchsbeginn, die abgespaltene Menge gegenüber der für 1 Mol berechneten zurückbleibt, dass sie dann aber in den folgenden 5 Stunden bedeutend zunimmt. Die anfängliche Verzögerung legt die

Vermutung nahe, dass die Kohlendioxydabspaltung nicht einfach nach Gleichung (3) verläuft, sondern dass ihr die Hydrolyse des Peroxyds vorangeht, nach (4a) und (4b)



3. Die flüssigen Produkte des Zerfalls des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds.

16,1 g der von den verschiedenen Zersetzungsversuchen gesammelten öligen Rückstände wurden mit eiskalter, 10-proz. Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt, um Cyclohexancarbonsäure-anhydrid und Cyclohexancarbonsäure zu entfernen, die von Anfang an dem Peroxyd noch beigemischt oder durch die Sauerstoffabgabe oder durch die Hydrolyse entstanden sein konnten. Das in Natriumcarbonatlösung unlösliche Gemisch von Ester und indifferenten Substanzen wurde einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen und lieferte schliesslich 4 Fraktionen von folgenden Siedepunkten unter 11 mm Druck:

I. 58–60°, 0,4 g; II. 70–72°, 0,5 g; III. 75–125°, Hauptmenge bei 110°, 0,5 g; IV. 133°, 3,7 g.

Fraktion I erwies sich als Cyclohexanol:

4,685 mg Subst. gaben 12,195 mg CO₂ und 4,710 mg H₂O

4,400 mg Subst. gaben 11,465 mg CO₂ und 4,480 mg H₂O

C ₆ H ₁₂ O	Ber. C 71,93	H 12,08%
	Gef. „ 70,98; 71,01	„ 11,25; 11,39%

Fraktion II enthielt noch immer Cyclohexanol; es liess sich kein anderer Stoff sicher daneben isolieren.

Fraktion III wurde erst mit wässriger, dann mit alkoholischer Kalilauge verseift, um den Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure zu entfernen, und gab dann noch 0,15 g farbloses Destillat, das aus fast reinem Dicyclohexyl bestand:

3,650 mg Subst. gaben 11,42 mg CO₂ und 4,300 mg H₂O

5,200 mg Subst. gaben 16,28 mg CO₂ und 6,095 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₂	Ber. C 86,66	H 13,34%
	Gef. „ 85,32; 85,38	„ 13,18; 13,11%

Fraktion IV ist nach Geruch, Siedepunkt und Zusammensetzung der Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure::

3,710 mg Subst. gaben 10,15 mg CO₂ und 3,675 mg H₂O

4,550 mg Subst. gaben 12,42 mg CO₂ und 4,575 mg H₂O.

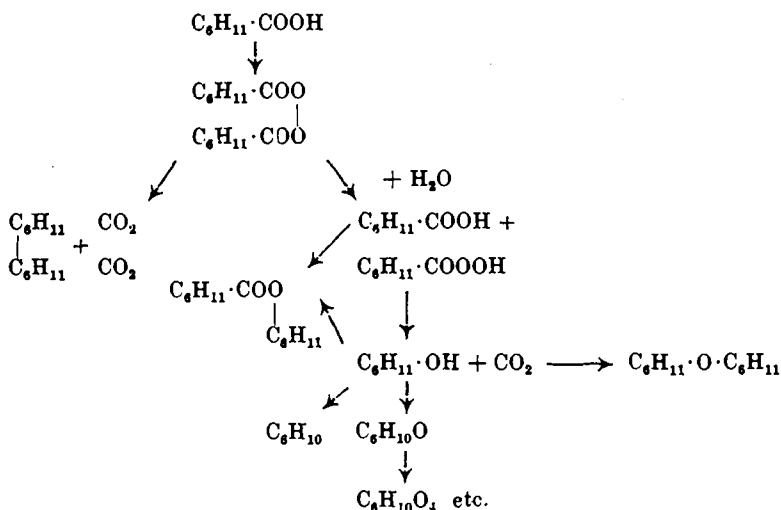
C ₁₃ H ₂₂ O ₂	Ber. C 74,22	H 10,55%
	Gef. „ 74,60; 74,44	„ 11,08; 11,25%

Die bei Zimmertemperatur freiwillig verlaufende Zersetzung des Di-hexahydrobenzoyl-peroxyds liefert somit genau dieselben Produkte wie die Elektrolyse des cyclohexancarbonsauren Kaliums in saurer Lösung¹⁾, und zwar entsteht hier wie dort das synthetische Dicyclohexyl nur in untergeordneter Menge.

¹⁾ Helv. 15, 706 (1932).

4. *Schluss.*

Die vorstehende Untersuchung führt uns zu der Überzeugung, dass bei der Cyclohexancarbonsäure das erste, an der Anode auftretende Produkt der Elektrolyse das Cyclohexancarbonsäure-peroxyd ist, das leicht der Hydrolyse unterliegt (besonders leicht bei Gegenwart von Kaliumcarbonat), und das dann die Persäure und aus ihr das Cyclohexanol, das Cyclohexen, und den Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure liefert. Andererseits erlaubt das Peroxyd auch, in gewissem Umfang, die *Kolbe'sche* Synthese zum Dicyclohexyl durchzuführen. Durch diese Erkenntnis ist unsere frühere Untersuchung nun erst zum richtigen Abschluss gebracht, und wir vereinigen alle unsere damaligen¹⁾ und heutigen Beobachtungen in einem neuen Schema:



Interessant ist am Di-hexahydrobenzoyl-peroxyd die überaus leicht, schon bei Zimmertemperatur eintretende Abspaltung von Kohlendioxyd, womit ein oft erhobener Einwand gegen die Annahme der Peroxyde als Zwischenprodukte bei der Kohlenwasserstoffsynthese wenigstens für den vorliegenden Fall erledigt wird, der Einwand nämlich, dass in der wässrigen Elektrolysenflüssigkeit die Zersetzungstemperatur des Peroxyds nicht erreicht werde. Das ist hier ohne weiteres möglich, da Zimmertemperatur genügt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1932.

¹⁾ Vgl. das Schema *Helv.* 15, 704 (1932).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1932.

Janvier.

1. *Abelin (J.)*. Probleme der Schilddrüsenphysiologie. *Physiol. Inst. der Univ. Bern.* — *Klin. Wochenschr.* **10**, 2201 (1931).
2. *Abelin (J.)*. Über die Bekämpfung der experimentellen Hyperthyreose mittels Dijodtyrosin und der Ernährungsart. — *Ibid.* **10**, 2205 (1931).
3. *Bühler (Moritz)*. Zur Kenntnis der Korkfettsäuren. *Diss. Bern 1931* (Prof. Zetzsche).
4. *Baur (Emil)*. Desensibilierung beim Uranylformiat und Kaliumferrioxalat. *Zürich — Z. wiss. Phot.* **30**, 88 (1931).
5. *Baur (Emil)*. Bemerkung zur Kinetik der Kontaktschwefelsäure. *Physik.-chem. Lab. E. T. H. Zürich.* — *Z. physikal. Ch. [A]* **157**, 315 (1931).
6. *Berthoud (A.)*. Photochemical change in liquid and solid systems. Introductory paper: Some remarks on simple photochemical phenomena. *Neuchâtel.* — *Faraday* **27**, 484 (1931).
7. *Berthoud (A.)*. *Matière et atomes*, 2me éd., revue et augmentée des nouvelles conceptions de la matière et de l'atome. *Neuchâtel* (Paris: G. Doin et Cie, 1932).
8. *Bindler (Jakob)*. Beitrag zur Kenntnis der 1-Amino-3,6,8-naphthalintrisulfosäure. *Prom.-Arbeit E.T.H. Zürich 1931* (Prof. Fierz).
9. *Ephraim (Fritz)*. Über die Ursachen der Eigenschaften chemischer Stoffe (S. A. aus: *Ergebnisse Physiol.*, Bd. 32). *Bern* (München: J. F. Bergmann, 1931).
10. *Friedmann (E.)*. Reaktionsbedingungen des Acetessigsäureumsatzes durch Hefe. *Physiol.-chem. Anst. Univ. Basel.* — *Bioch. Z.* **244**, 42.
11. *Friedmann (E.)*. Quantitative Untersuchung über Acetessigsäureumsatz und β -Oxybuttersäurebildung durch Hefe. — *Ibid.* **244**, 57.
12. *Friedmann (E.)*. Acetessigsäureumsatz und β -Oxybuttersäurebildung durch gärende Hefe. Untersuchung der durch Oxydation bestimmten β -Oxybuttersäure. — *Ibid.* **244**, 69.
13. *Hämmerle (Walter)*. Beitrag zur Kenntnis der Sapogenine. *Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich 1931* (Prof. Winterstein).
14. *Heitz (Walter)*. Über 2,1-Thio-indigoide der Anthrachinonreihe und 2,1-Anthrachinon-thiazole. *Diss. Basel 1931* (Prof. Ruggli).
15. *Hohl (Willy)*. Versuche über Benzolderivate mit längeren aliphatischen Seitenketten. *Diss. Univ. Zürich 1931* (Prof. Karrer).
16. *Honig (George N.)*. I. Über Chalkone. II. Kondensationen von Piperonylnitril mit einigen mehrwertigen Phenolen. *Diss. Univ. Zürich 1931* (Prof. Karrer).
17. *Huber (Wilhelm)*. Zur Kenntnis der Sulfuration aromatischer Amine nach dem sogenannten Backprozess. *Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich 1931* (Prof. Fierz).
18. *Janett (Johann Friedrich)*. Synthese des 6-Oxy-2'-chlorflavons. *Diss. Bern 1931* (Prof. Tambor).

19. *Karrer (P.) and Salomon (H.)*. Note concerning the α - and β -Glycerophosphates. Chem. Inst. Univ. Zurich. — J. biol. Chem. **93**, 407 (1931).
20. *Kunz (Suzanne)*. De l'action du phénylsénévol sur les phénols et les naphthols. Thèse, Neuchâtel 1931 (Prof. Rivier).
21. *Kutter (Fritz)*. Über Farbmaltz. Versuchsstation Schweizer. Brauereien. Zürich. — Wochenschr. Brauerei **48**, 439 (1931).
22. *Kutter (Fritz)*. Die Farbmaltzanalyse. — Ibid. **48**, 475, 483 (1931).
23. *van Laar (J. J.)*. Betrachtungen über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit von a und b mit T und v (A. Wasserstoff). Tavel-sur-Clarens. — Proc. Acad. Sci. Amsterdam **34**, 227, 348, 977 (1931).
24. *van Laar (J. J.)*. Nochmals der osmotische Druck. Tavel-sur-Clarens. — Chem. Weekbl. **28**, 662 (1931).
25. *Lendorff (Peter)*. A. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau (Der Abbau einiger gesättigter Mono- und Dicarbonsäuren). B. Beiträge zur Darstellung primärer Säurehydrazide. Diss. Univ. Zürich 1931 (Priv.-Doz. Naegeli).
26. *Mangold (Fritz)*. Die Zement-, Kalk- und Gips-Industrie in der Schweiz. Denkschrift zum 50-jährigen Bestehen des Vereins Schweizerischer Zement-, Kalk- und Gips-Fabrikanten, 1881—1931. Basel (Verl. G. Böhm, 1931).
27. *Meyer (Robert Ernest)*. Einfluss verschiedener Metalle auf Java-Citronellöl bei erhöhter Temperatur. Genf. — Deutsche Parfümerieztg. **17**, 434 (1931).
28. *Möhler (H.) und Bueler (H.)*. Zur Eierkonservierung mit Wasserglas. Zürich, Kantonschemiker. — Mitt. **22**, 375 (1931).
29. *Müller (Fritz)*. Experimentelle Untersuchungen über die antiseptische Wirkung von Zahnzementen. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich 1931 (Prof. v. Gonzenbach).
30. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Beitrag zur Kenntnis des Pferdefettes. Basel. — Z. Unters. Lebensmittel **63**, 30.
31. *Reber (Carl)*. Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens von Catechinen in Gerbstoffdrogen, unter besonderer Berücksichtigung der Catechine aus Samen Colae. Diss. Basel 1931 (Prof. Zoernig und Casparis).
32. *Rosenthaler (L.)*. Zweite, verm. und verb. Aufl. von O. Tunmann: Pflanzenmikrochemie. Ein Hilfsbuch beim mikrochemischen Studium pflanzlicher Objekte. Bern (Berlin, Gebr. Bornträger, 1931).
33. *Rosenthaler (L.)*. Untersuchungen über Bestandteile von Abfühdrogen. IV. Über das Aglykon des Aloins. Bern. — Pharm. Acta Helv. **7**, 19.
34. *Schüller (II. Josef H.)*. Beiträge zur Kenntnis der Kunstharze (Bakelite, Cyclohexanonkondensate). Diss. Bern 1931 (Prof. Tachirch).
35. *Stäger (H.)*. Verhalten von metallischen Werkstoffen bei hohen Temperaturen. Baden. — Erste Mitt. d. neuen Int. Verband. Materialprüfungen. Gruppe A **1930**, 89.
36. *Stäger (H.)*. Über Alterungsvorgänge bei organischen Werkstoffen. — Ibid. Gruppe C **1930**, 19.
37. *Staudt (Erich)*. Über den Einfluss von Wärme und Feuchtigkeit auf die chemische Zusammensetzung des Weizenkornes, unter Berücksichtigung enzymatischer Tätigkeit. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich 1931 (Prof. Winterstein).
38. *Torricelli (Alfred)*. De la richesse en alcaloïdes des différents organes aériens de l'Atropa belladonna. Capolago-Mendrisio. — Pharm. Acta Helv. **7**, 20.
39. *Tyabji (Amin)*. Ein neues Indikatorprinzip in der Acidimetrie und Alkalimetrie. Trübungsindikatoren. Diss. Univ. Zürich 1931 (Priv.-Doz. Naegeli).
40. *Wettley (Paul H.)*. Spezifität der Lipasen und ihre Wirkung auf Kohlenhydrat-ester. Diss. Univ. Zürich 1931 (Prof. Karrer).

Février.

41. *Albareda y Herrera (José M.)*. Über den Suspensionseffekt von Wiegner und Pallmann. I. Aktivität der adsorbierten Ionen. Agrikulturchem. Inst. E. T. H. Zürich. — *Anales Soc. Española Fis. Quim.* **29**, 643 (1931).
42. *Albareda y Herrera (José M.)* (unter Mitw. von *Bujakowsky*). Bestimmung kataphoretischer Geschwindigkeiten. — *Ibid.* **29**, 688 (1931).
43. *Baur (Emil)*. Zu den Phasengrenzen in den Systemen aus Kieselsäure und Tonerde mit Kohle. Physik.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — *Z. El. Ch.* **38**, 69 (Berichtigung: *Z. El. Ch.* **38**, 170).
44. *Béguin (Ch.)*. Les glucosides à salicylate de méthyle. Le Locle. — *Pharm. Acta Helv.* **7**, 40.
45. *Berenstein (S.)*. Contribution à l'étude de la tyrosinase et de la pseudo-peroxydase. Lab. chim. végétale Univ. Genève. — *Arch. Gen.* **1932**, 24.
46. *Bernoulli (August L.)* und *Cantièni (Remy)*. Gasometrische und polarimetrische Untersuchungen zur Photolyse von Fructose und Glucose. Physik.-chem. Anst. Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 119.
47. *Briner (E.)*, *Demolis (A.)* et *Paillard (H.)*. Recherches sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. II. Lab. chim. techn. et théor. Univ. Genève. — *Helv.* **15**, 201.
48. *Brunner (Roland)*. Gleichgewichte in den Systemen Kieselsäure, Kalk und Tonerde mit Kohle. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Baur) und *Z. El. Ch.* **38**, 55.
49. *Bürki (Friedrich)*, *Courtin (Alfred)* und *Ruggli (Paul)*. Vergleich der Absorptionsspektren einiger o-Disazo-farbstoffe mit denen der isomeren p-Verbindungen. Physik.-chem. und organ.-chem. Anst. Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 108.
50. *Cherbuliez (E.)* et *Hegur (A.)*. Sur la synthèse de méthyl-pseudo-ionones de structure définie. Lab. chim. org. Univ. Genève. — *Helv.* **15**, 191.
51. *Emde (Hermann)*. Morphinester und Morphinäther als Rauschgifte. Basel und Königsberg i. Pr. — *Deut. med. Wochschr.* **57**, 2184 (1931).
52. *Fichter (Fr.)* und *Plüss (Ernst)*. Die elektrochemische Nitrierung des Naphtalins. Anst. f. anorg. Chemio Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 236.
53. *Fidelman (Nuhim)*. Zur Stereochemie der China-alkaloide. Diss. Basel (Prof. Emde).
54. *Fraschina (C.)*. Zur Bestimmung des Phosphorsäurebedürfnisses des Bodens. Eidg. agrikulturchem. Anst., Liebefeld-Bern. — *Landwirtschaftl. Jahrb. Schweiz* **45**, 633 (1931).
55. *Friedmann (E.)*. Verhalten des d,l- α -Naphtylalanins im Tierkörper. *Physiol.-chem. Anst. Univ. Basel.* — *Bioch. Z.* **242**, 266 (1931).
56. *Friedmann (E.)*. Fütterung von Furfuracrylsäure an Kaninchen. — *Ibid.* **242**, 288 (1931).
57. *Friedmann (E.)* und *Mai (H.)*. Verhalten der Cinnamalessigsäure und des Zimt-aldehyds im Tierkörper. — *Ibid.* **242**, 282.
58. *Gigon (A.)*, *Noverraz (M.)* und *Hoffmann (E.)*. Kalorimetrische Bestimmungen im Blute, Blutkörperchen, Blutserum und Blutplasma bei gesunden und kranken Menschen und beim Tier. Medizin. Universitätspoliklinik Basel. — *Bioch. Z.* **245**, 440.
59. *Hefti (Eugen)*. Zur Kenntnis der Dinitro-anthrachinone. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Fierz).
60. *Herzfeld (E.)*. Beiträge zur Kenntnis der Glykosurie und Maltosurie. Medizin.-chem. Institut der medicin. Universitätsklinik, Zürich. — *Bioch. Z.* **245**, 71.
61. *Heyden (Willy)*. Beitrag zur Frage der Digitoxinbindung am Herzmuskel. Diss. med. Univ. Zürich (Prof. Cloetta) und *Arch. expt. Path. Pharmakol.* **164**, 295.
62. *Karrer (P.)*. Die Heterogenität der Naturstoffe. Zürich. — *Collegium* **1931**, 700.

63. *Karrer (P.), Wettstein (A.), Fröwis (W.) und Morf (R.)*. Über das n-Amyln-propyl-keton. Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung von G. R. Clemon und Mitarbeiter. Chem. Institut. Univ. Zürich. — *Helv.* **15**, 231.
64. *Metzger (Arthur)*. Die direkte Wasserbestimmung mit dem Apparat von Dr. J. Pritzker und R. Jungkunz bei Verwendung von Tetrachloräthan als Übertreibmittel im Vergleich zur Trockenschrankmethode. Eidg. agrikulturchem. Anst., Liebefeld-Bern. — *Landwirtschaftl. Jahrb. Schweiz* **45**, 625 (1931).
65. *Miescher (Karl)*. Studien über Lokalanästhetica. Wissenschaftl.-pharmazeut. Lab. der CIBA, Basel. — *Helv.* **15**, 163.
66. *Naegeli (C.) und Lendorff (P.)*. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. V. Der Abbau gesättigter Dicarbonsäuren. Chem. Institut. Univ. Zürich. — *Helv.* **15**, 49.
67. *Naegeli (C.) und Vogt-Markus (Ester)*. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. VI. Der Abbau der Chaulmoograsäure, der Hydnocarpussäure und ihrer Dihydroderivate. Chem. Institut. Univ. Zürich. — *Helv.* **15**, 60.
68. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über Ziegentalg schweizerischer Provenienz. Basel. — *Pharm. Acta Helv.* **7**, 48.
69. *Rosenthaler (L.)*. Brom-acidimetrische Verfahren, II und III. Bern. — *Pharm. Acta Helv.* **6**, 209 (1931); **7**, 45 (1932).
70. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen. Bern. — *Pharm. Ztg.* **76**, 888, 1301 (1931).
71. *Ruggli (Paul) und Courtin (Alfred)*. Über ortho-Disazo-farbstoffe. Anst. f. organ. Chem. Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 75.
72. *Ruggli (Paul) und Courtin (Alfred)*. Über peri-Disazo-farbstoffe I. — *Ibid.* **15**, 110.
73. *Ruzicka (L.) und Ehmman (L.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXIV. Synthese des Sapotalins und andere Trimethylnaphthaline. Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 140.
74. *Ruzicka (L.) und Liguori (M.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXIII. Über eine neue Synthese des Bisabolens. — *Ibid.* **15**, 3.
75. *Salomon (H.) und Karrer (P.)*. Pflanzenfarbstoffe XXXVIII. Ein Farbstoff aus „rotem“ Reis, Monascin. Chem. Institut. Univ. Zürich. — *Helv.* **15**, 18.
76. *Siegrist (Eduard)*. Beiträge zur Kenntnis der Inhaltsbestandteile des Rhabarbers. Diss. Basel (Prof. Zoernig und Casparis).
77. *Tschirch (A.)*. Handbuch der Pharmakognosie, zweite erweit. Aufl., in Gemeinschaft mit zahlreichen Fachgenossen herausgegeben. Band 1. Bern (Leipzig, B. Tauchnitz, 1932.)
78. *Wiegner (Georg)*. Über Koagulationen. Agrikulturchem. Lab. E. T. H. Zürich. — *Koll. Z.* **58**, 157.
79. *Wyler (Otto)*. Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Fierz) und *Helv.* **15**, 23.
80. *Zeerleder (A. von)*. Einfluss verschiedener Wärmebehandlungen und des Alterns auf Duraluminium. E. T. H. Zürich. — *Engineering* **132**, 418 und *J. Inst. Metals* **46**, 169 (1931).

Le rédacteur de la liste bibliographique prie ses collègues, et tout particulièrement MM. les Professeurs directeurs de laboratoires, de bien vouloir lui faciliter sa tâche en lui faisant parvenir régulièrement et le plus rapidement possible un exemplaire de chacune des thèses de leurs élèves, avec l'indication de la date exacte (ou tout au moins du mois) de la parution.

MM. les auteurs dont les travaux auraient échappé à l'attention du rédacteur voudront bien lui donner connaissance de ce fait. Une liste complémentaire contenant ces travaux omis sera publiée à la fin de chaque année.

Alfred Georg, jun., Dr. ès sc., Avenue Dumas 18, Genève.

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).

Raffaele Piria, *Lavori scientifici e scritti vari raccolti da D. Marotta*. Associazione italiana di chimica, Roma 1932, VIII e 638 pag.

Nomogrammes à l'usage des chimistes, par *Ernst Berl*. Traduit de l'allemand par *C. Maignon*, édité par « Chimie et Industrie », organe de la Société de chimie industrielle, Paris 1932, frs. franç. 73.

Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, von *Georg Kränzlein*, I. G. Farbenindustrie A.G., Höchst a. M., 2. Auflage. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1932, 144 SS.

Capacités affinitaires et aptitudes migratrices, par *M. Tiffenau, Jeanné Lévy, A. Orékhoft, P. Weill, R. Pernot, Max Roger, Mme Dvovitzka-Jombinska, A. Tabart, P. Jullien, J. Sfiras*. Extrait du Bulletin de la Société chimique de France, 1931, 256 pages.

Die physikalische Unhaltbarkeit der Relativitäts-Theorie Einstein's von Dr. *Johannes Haedicke*. Otto Hillmann Verlag, Leipzig 1932. 110 SS. RM. 3.60.

Erratum.

Helv. 15, 928 (article d'*Alfred Georg*), ligne 23 du bas, lire: dans l'alcool absolu: $2 B = \dots$ ou 40.100 (pour $R = \text{OCOCH}_3$), au lieu de: $2 B = \dots$ ou 41.000 \dots

Karl Spiro.

(7. IX. 32.)

Dr. phil. et med. *Karl Spiro*, ordentlicher Professor für physiologische Chemie an der Universität Basel, starb plötzlich am 21. März 1932 in Wimmenau im Elsass. Mit seinem Tod hat eine grosse Gemeinde von Schülern und Freunden ihren Mittelpunkt verloren.

Karl Spiro entstammte einer Berliner Kaufmannsfamilie und zeigte schon als Gymnasiast eine ausgesprochen musikalische und philologische Begabung. Trotzdem folgte er dem Wunsche seines verstorbenen Vaters und studierte Naturwissenschaften. Bei *Emil Fischer* in Würzburg promovierte er 1889 in Chemie, dazu holte er sich 1893 in Leipzig noch den medizinischen Doktorgrad. 1894 kam er dann nach Strassburg, zunächst zum Pharmakologen *Schmiedberg* und 1896 zu *Hofmeister*, dem neu berufenen physiologischen Chemiker. Mit Strassburg und dem Elsass war er, der Norddeutsche, sehr rasch verwachsen; die junge, lebensprühende Universität, an der damals die Elite der deutschen Wissenschaft lehrte, und besonders sein grosser Lehrer *Hofmeister*, für den er zeitlebens die grösste Verehrung und Dankbarkeit bezeugte, boten ihm Anregungen in reicher Fülle. So war es ein glückliches, fruchtbares Schaffen, bis erst der Krieg mancherlei Erschwerungen und das Kriegsende ihm, wie so vielen Kollegen und Leidensgenossen, die Ausweisung brachte.

Er wandte sich in die ihm durch seinen Freund *Asher* vertraute Schweiz, wo er zuerst in Bern Unterkunft fand; dann kam er nach Basel, zunächst als Pharmakologe in das wissenschaftliche Laboratorium der Firma vorm. *Sandoz*, bis ihm 1921 das Ordinariat für physiologische Chemie und damit die Nachfolge *Bunge's* übertragen wurde.

Es waren ihm nur noch 10 ½ Jahre vergönnt, bis der Tod ihn abrief; aber voller Schaffensfreude hat er das oft von ihm zitierte „carpe diem“ zur Wahrheit gemacht, und in dieser Zeit allein mit seinen Schülern über 200 wissenschaftliche Veröffentlichungen herausgebracht.

Will man das überreiche Lebenswerk *Karl Spiro's* umreissen, so muss man sich bei seiner Vielseitigkeit mit Andeutungen begnügen.

Die Chemie hat er durch die Entdeckung der Pyrrolidin-carbonsäure und des Phenyläthylamins bereichert, zweier wichtiger Bausteine des Eiweisses. Die Analyse verdankt ihm und seinen

Schülern eine reiche Literatur zur Mikromethodik, besonders anorganischer Stoffe. Seit seiner Habilitationsarbeit „Über physikalische und physiologische Selektion“ hat er der Kolloidlehre eine grosse Reihe glänzender Untersuchungen, speziell über die Salzwirkungen und die *Hofmeister'sche* Reihe gewidmet. Der physikalischen Chemie hat er immer ein lebhaftes Interesse entgegengebracht und grundlegende Arbeiten über die Pufferung geliefert. Als einer der ersten hat er die Lehren der physikalischen Chemie auf die Biologie angewandt, schon in seiner erst heute recht gewürdigten Habilitationsschrift; bei der Lehre von der oligodynamischen Wirkung, von der Harnbereitung, von der biologischen Pufferung, von den Fermenten ist er zu wichtigen Ergebnissen gelangt. Auch die Pharmakologie verdankt ihm viele wertvolle Befunde; hier sei nur auf die erste pharmakologische Untersuchung des Ergotamins (Gynergens) hingewiesen. Und auch in der Therapie hat er sich unvergesslich gemacht mit der Anregung zur Darstellung des Pyramidons; wertvolle Präparate zur perkutanen Schwefeltherapie und perkutanen Schmerzbekämpfung wurden durch seine und seiner Schüler Studien geschaffen. Im Krieg hat er sich mit Erfolg und Anerkennung bei der Ausarbeitung der Gasmasken betätigt. Das entsprach ganz seinem Wesen: er wollte seinem deutschen Vaterland in der Not helfen, aber nicht indem er Vernichtungswaffen schuf, sondern Leben zu erhalten, zu schützen war sein Ziel.

Einen grossen Teil seiner unermüdlichen Arbeitskraft hat er von jeher dem Literaturwesen gewidmet. Sein reiches Wissen, seine seltene Vielseitigkeit und nicht zuletzt seine meisterhafte Darstellungsgabe befähigten ihn dazu wie kaum einen zweiten. Jahrzehntelang war er Mitherausgeber der *Maly'schen* Berichte über die Tierchemie und bis zu seinem Tode der *Rona-Spiro'schen* Jahresberichte über die Physiologie; die Bedeutung der von ihm zusammen mit *L. Asher* herausgegebenen „Ergebnisse der Physiologie“ reicht weit über das deutsche Sprachgebiet hinaus. Seiner eigenen Feder danken wir eine ganze Anzahl von abgeklärten, nach Form und Inhalt unerreichten Übersichtsarbeiten aus seinen Gebieten. Nicht vergessen seien auch die vollendeten Biographien, die er so manchem vorangegangenen Fachgenossen gewidmet hat.

Ein Charakter wie *Spiro*, aufgeschlossen allem Schönen und Guten, musste mit seiner Interessensphäre weit über sein eigenes Fach, das ja eigentlich aus vier Fächern bestand: Physiologie, Pharmakologie, Chemie und Physikalische Chemie, hinausreichen. Für alle schönen Künste hatte er regstes Interesse und Verständnis. In der Malerei und Plastik standen besonders die altdeutschen Meister seinem Herzen nahe. Musik hat er schon von frühester Jugend an selbst ausgeübt, gerne im Quartett, und noch in den

letzten Jahren, wo seine zunehmende Schwerhörigkeit ihn immer mehr von der Welt abschloss, bedeutete ihm die gelegentliche Abendstunde, die er dem Geigenspiel widmete, die schönste Erholung. Aus der schönen Literatur kannte und liebte er alles Wertvolle und mit manchem zeitgenössischen Dichter (wie auch Maler und Graphiker) verband ihn herzliche, verständnisvolle Freundschaft. Ein Schwerpunkt seines Wesens war in Goethe verankert. Der junge Gymnasiast hatte als Thema seines ersten Vortrags „Goethe“ gewählt, und fünfzig Jahre später wurde sein Festvortrag für die Goethefeier der Basler Naturforschenden Gesellschaft in der ganzen Fülle seiner Weisheit zu seinem Vermächtnis. So war ihm Goethe „durch ein ganzes Leben ein bis zur Einseitigkeit geliebter Begleiter“; für seine Ruhezeit im Alter hatte er zwei Pläne, die Goethe als Naturwissenschaftler und Goethe's Humor darstellen sollten, zwei Pläne, deren Ausführung er uns leider schuldig geblieben ist.

Auch mit rein philologischen Fragen hat er sich gern beschäftigt. Auf sein wichtigstes Rüstzeug dazu, das grosse Wörterbuch der deutschen Sprache von *Grimm*, war er besonders stolz. Vielfältig waren seine Beziehungen, wissenschaftlich und menschlich, zur Theologie. Er besass eine reiche theologische Bibliothek und beschäftigte sich, unterstützt durch die regelmässige Lektüre von Fachzeitschriften, eingehend mit allen theologischen Gegenwartsfragen.

Zur Theologie kam er über den *Naumann-Kreis*, dem er sich schon früh angeschlossen hatte und der auch seiner politischen Haltung entsprach. Für *Friedrich Naumann* hegte er die grösste Verehrung. Bis an sein Lebensende blieb er dieser demokratisch-pazifistischen Linie treu, die auch seine Einstellung zu den Elsässern und Schweizern bestimmte. Beide Völker waren für ihn deutsche Rassen eigener und ihm besonders sympathischer Prägung. Wie er vor dem Krieg die Missgriffe der deutschen Verwaltung im Elsass kritisierte, so galt nach dem Krieg seine ganze Liebe diesem nie zur Ruhe kommenden Land. Vielfach schlug er die Brücke von seiner Disziplin zu allgemein menschlichen und politischen Gebieten, so in seiner Basler Antrittsvorlesung, die vom echten und Pseudoantagonismus der Ionen handelte, und ihn zu den entsprechenden Antagonismen der Völker überleitete.

Seine tiefe Religiosität, seine abgeklärte Philosophie und sein warmer lebensbejahender Humor liessen ihn das viele Schwere tragen, das ihm selbst vom Geschick auferlegt war. Die brutale Ausweisung aus seiner ihm ans Herz gewachsenen zweiten Heimat und seine schon lange bestehende immer zunehmende Schwerhörigkeit mag er wohl als schwere Prüfungen empfunden haben. Aber nie hat jemand ein Wort der Klage darüber gehört. Seine persön-

liche Anspruchslosigkeit liess ihn mit den bescheidensten Verhältnissen vorlieb nehmen; viele Jahre nach seiner Ausweisung lebte er im einfachen Gasthaus.

Seinen Schülern war er ein zweiter Vater, der Freud und Leid mit ihnen teilte. Im Institut ein stets überlegener, geistreicher Führer und Berater, der täglich neue Gesichtspunkte und Anregungen wusste und in den Feierstunden, die er gerne mit seinen Schülern verbrachte, immer ein freundlicher und liebevoller Gastgeber, der alle in den Bann seiner Persönlichkeit zog. Seinem reichen Wissen und seinem klaren Verstand verdankte er eine Überfülle von wissenschaftlichen Ideen. Und mit reicher Hand verschenkte er sie an alle — und es waren ihrer nicht wenige —, die zu ihm kamen. Jeder hatte jederzeit Zugang zu ihm, alle fanden bei ihm Rat, ein ermunterndes Wort und tatkräftige Hilfe. So kannte er keine sozialen Unterschiede. Die grösste Freude war es ihm, wenn er bei seinen unterelsässischen Bauernfreunden weilen konnte. Wer gesehen hat, mit welchem tiefem Behagen er hier in diesem einfachen und doch so harmonisch festen Kreis weilte, wie er in den Bauern und die Bauern in ihm den Menschen gefunden hatten und liebten, der hat ein wesentliches Stück von *Spiro's* Charakter erkannt.

Sein Grundzug war Liebe und Hilfe für alle, besonders die Unterdrückten, die Hilflosen, die Anfänger, Hilfe mit der Tat und dem Geiste. „Die Liebe herrscht nicht, sie bildet, und das ist mehr“ zitierte er in seinem Goethevortrag, drei Wochen vor seinem Tode.

Ein Mensch, der immer strebend sich bemüht und so sich Erlösung schuf von dem Zweifel an seiner Leistung, der auch ihn oft beschlich, so wird dieser edle und gütige Gelehrte Karl Spiro weiterleben im Gedächtnis all derer, die das Glück hatten, ihm näher zu kommen.

Hans und Carla Moser-Egg.

Zur Reaktion von Ammoniak auf Mercurchlorid

von Carl Renz.

(9. IX. 32.)

Nach den Untersuchungen von *C. Barfoed*¹⁾ besteht das durch Einwirkung von Ammoniakwasser auf Mercurchlorid entstehende schwarze Reaktionsprodukt, das man vorher als eine Mercurammoniumverbindung und individuellen Körper ansah, aus einem Gemisch von unschmelzbarem Präzipitat (NH_2HgCl) und metallischem Quecksilber.

¹⁾ *C. Barfoed*, *J. pr.* [2] **39**, 211 (1889).

liche Anspruchslosigkeit liess ihn mit den bescheidensten Verhältnissen vorlieb nehmen; viele Jahre nach seiner Ausweisung lebte er im einfachen Gasthaus.

Seinen Schülern war er ein zweiter Vater, der Freud und Leid mit ihnen teilte. Im Institut ein stets überlegener, geistreicher Führer und Berater, der täglich neue Gesichtspunkte und Anregungen wusste und in den Feierstunden, die er gerne mit seinen Schülern verbrachte, immer ein freundlicher und liebevoller Gastgeber, der alle in den Bann seiner Persönlichkeit zog. Seinem reichen Wissen und seinem klaren Verstand verdankte er eine Überfülle von wissenschaftlichen Ideen. Und mit reicher Hand verschenkte er sie an alle — und es waren ihrer nicht wenige —, die zu ihm kamen. Jeder hatte jederzeit Zugang zu ihm, alle fanden bei ihm Rat, ein ermunterndes Wort und tatkräftige Hilfe. So kannte er keine sozialen Unterschiede. Die grösste Freude war es ihm, wenn er bei seinen unterelsässischen Bauernfreunden weilen konnte. Wer gesehen hat, mit welchem tiefem Behagen er hier in diesem einfachen und doch so harmonisch festen Kreis weilte, wie er in den Bauern und die Bauern in ihm den Menschen gefunden hatten und liebten, der hat ein wesentliches Stück von *Spiro's* Charakter erkannt.

Sein Grundzug war Liebe und Hilfe für alle, besonders die Unterdrückten, die Hilflosen, die Anfänger, Hilfe mit der Tat und dem Geiste. „Die Liebe herrscht nicht, sie bildet, und das ist mehr“ zitierte er in seinem Goethevortrag, drei Wochen vor seinem Tode.

Ein Mensch, der immer strebend sich bemüht und so sich Erlösung schuf von dem Zweifel an seiner Leistung, der auch ihn oft beschlich, so wird dieser edle und gütige Gelehrte Karl Spiro weiterleben im Gedächtnis all derer, die das Glück hatten, ihm näher zu kommen.

Hans und Carla Moser-Egg.

Zur Reaktion von Ammoniak auf Mercurchlorid

von Carl Renz.

(9. IX. 32.)

Nach den Untersuchungen von *C. Barfoed*¹⁾ besteht das durch Einwirkung von Ammoniakwasser auf Mercurchlorid entstehende schwarze Reaktionsprodukt, das man vorher als eine Mercurammoniumverbindung und individuellen Körper ansah, aus einem Gemisch von unschmelzbarem Präzipitat (NH_2HgCl) und metallischem Quecksilber.

¹⁾ *C. Barfoed*, *J. pr.* [2] **39**, 211 (1889).

Bei dieser Reaktion wird ferner eine Mercuriammoniumverbindung vom Ammoniakwasser aufgenommen¹⁾, die nach *H. Saha* und *K. N. Choudhuri*²⁾ gleichfalls weisser, unschmelzbarer Präzipitat ist. Jedenfalls fällt aus dem ammoniakalischen Filtrat auf Salzsäurezusatz (bis zur Neutralisation) ein Mercuriammoniumsalz als weisses, kristallinisches Pulver aus.

Infolgedessen können die von *C. Barfoed* in der festen Reaktionsmasse vorgenommenen Bestimmungen des freien Quecksilbergehalts nicht stimmen, da in dem schwarzen Rückstand nicht mehr das Produkt des Gesamtumsatzes vorliegt. Demnach steht auch die Zusammensetzung des schwarzen Reaktionsgemisches noch nicht eindeutig fest.

So wird beim Behandeln des durch Ammoniak geschwärzten Kalomels mit Mineralsäuren und Essigsäure, die den Präzipitat lösen, eine graue Adsorptionsverbindung von Quecksilber und Mercurchlorid erhalten, die ich näher untersucht habe.

Die durch Übergiessen des Mercurchlorids mit einem geringen oder beträchtlichen Überschuss von Ammoniaklösung (25—33%) erhaltene schwarze Masse wird nach dem Dekantieren des Ammoniaks mit Salzsäure digeriert und hierbei unter Lösung von Präzipitat zu Grau aufgehellt. Proben der grauen Substanz werden mit Ammoniak sofort wieder tiefschwarz, ein Zeichen, dass sie unverändertes Mercurchlorid enthalten. Die aufgehellte graue Masse wird auf dem Filter mit weiterer Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen.

Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete und zerdrückte Produkt liefert ein einheitlich graues Pulver, in dem sich manchmal vereinzelte Quecksilberkügelchen zeigen, die durch Salpetersäure extrahiert werden können. Sonst erscheint das graue Pulver auch unter dem Mikroskop vollkommen homogen, ohne dass Metalltröpfchen sichtbar wären.

Die graue Substanz wird beim Stehen unter verdünnter Salpetersäure zunächst nur wenig durchgreifend aufgehellt und bleibt dann auch beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure annähernd konstant. Nach längerem Verbleiben unter verdünnter Salpetersäure erfolgt eine allmähliche stärkere Aufhellung; die letzte Graufärbung lässt sich aber auch durch konz. Salpetersäure nicht beseitigen. Die mit Salpetersäure aufgehellten und gut ausgewaschenen Präparate werden mit Ammoniak wieder schwarz.

Dieser hartnäckige Widerstand gegenüber Salpetersäure, die unter gewöhnlichen Umständen, d. h. beim Vorliegen eines einfachen lockeren Gemisches, das Quecksilber unverweilt herausziehen

¹⁾ *Cohen*, *Maandbl. Naturw.* 4, 70; *J. B.* 1897, 963.

²⁾ *H. Saha* und *K. N. Choudhuri*, *Z. anorg. Ch.* 67, 357 (1910).

müsste, beweist die Photochloridnatur des grauen Produktes. Es handelt sich demnach, da sich der das Quecksilber adsorbierende Träger als Mercurchlorid erwies, um ein synthetisches Mercurphotochlorid nach Art der synthetisch dargestellten Photochloride des Silbers und Thalliums, die gleich den im Licht entstandenen Photochloriden den entsprechenden metall-lösenden Säuren denselben Widerstand entgegenbringen (Salpetersäure beim Silberphotochlorid; Schwefelsäure beim Thallophotochlorid).

Dass es sich nun tatsächlich um eine Adsorptionsverbindung des Mercurchlorids handelt, ergibt sich zunächst daraus, dass die aufgehellte graue Masse mit Ammoniak sofort wieder tiefschwarz wird, also die übliche Kalomelreaktion zeigt.

Ferner gibt das von der Mercuriammoniumverbindung befreite, graue synthetische Mercurphotochlorid im Gegensatz zum Präzipitat beim Erhitzen mit 20-proz. Kalilauge keine Spur von Ammoniak ab.

Schliesslich wird das graue Mercurphotochlorid mit Kaliumjodidlösung gelbgrün (Hg_2J_2).

Wird eine Probe des grauen Mercurphotochlorids noch feucht in ganz dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgestrichen, so bleibt diese Schicht, wie übrigens auch die ganze Masse selbst, nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft wochenlang unverändert. Die graue, trockene Schicht wird mit Ammoniaklösung betupft wieder schwarz.

Es erhebt sich nun die Frage: Ist das synthetische Mercurphotochlorid schon von Anfang an in dem schwarzen Reaktionsgemisch neben Präzipitat vorhanden, d. h. stellt sich bei der Zersetzung des Mercurchlorids durch Ammoniaklösung trotz grossem Überschuss der letzteren eine Reaktionshemmung ein, indem die gleichzeitige Photochloridbildung die weitere Einwirkung des Ammoniaks im Innern des Mercurchloridkornes hindert, oder entsteht das Mercurphotochlorid bei der Behandlung mit Säuren erst nachträglich infolge einer Rückbildung, da die Lösungen von Präzipitat in Säuren freies Mercurchlorid enthalten?

Zur Prüfung wurde in eine Lösung von Präzipitat in Salzsäure etwas kompaktes Quecksilber eingegossen. Beim Schütteln zeigt sich sofort eine Trübung unter Abscheidung von etwas Mercurchlorid, das meistens mehr oder minder grau angelauten ist und mit Ammoniak schwarz wird. Der Umsatz bleibt allerdings nur ganz unvollständig; er könnte aber in Anbetracht des bei der gewöhnlichen Kalomelreaktion entstehenden fein verteilten Quecksilbers grösser sein. Das gleiche gilt für die Lösungen des Präzipitats in den anderen Mineralsäuren und in Essigsäure.

Die Behandlung des mit Ammoniak geschwärzten Kalomels mit weiteren bekannten Lösungsmitteln für Präzipitat, wie heisser Am-

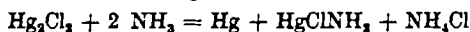
moniumchlorid- oder Ammoniumnitratlösung kann die gestellte Frage ebenfalls nicht aufklären, da hierbei das eventuell primär vorhandene Mercurchlorid seinerseits in metallisches Quecksilber und Ammoniummercurichlorid dissoziieren würde.

Frisch gefällter Präzipitat löst sich u. a. noch in Ameisensäure, heisser wässriger Citronen- und Weinsäure, heisser wässriger Ammoniumtartratlösung, Ammoniumperchlorat- und Aluminiumchloridlösung, doch scheiden auch diese Lösungen in Berührung mit metallischem Quecksilber etwas Mercurchlorid ab. Ausserdem wird durch die angeführten Agenzien (mit Ausschluss von Aluminiumchlorid) auch Mercurchlorid leicht zersetzt.

Ein in dieser Hinsicht besser geeignetes Extraktionsmittel für Präzipitat ist Ammoniaklösung mit einem entsprechenden Gehalt von Ammoniumsalz (Ammoniumchlorid, Ammoniumperchlorat, Ammoniumnitrat, Ammoniumacetat, Ammoniumoxalat, Ammoniumtartrat, Ammoniumasparaginat usw.), während Ammoniaklösung für sich allein und reine, kalte Lösungen der Ammoniumsalze den Präzipitat nicht lösen.

Unter kalter Ammoniumchloridlösung befindlicher Präzipitat löst sich daher leicht auf Ammoniakzusatz, fällt auf Salzsäurezusatz vor der Neutralisation wieder aus und geht bei weiterem Hinzugabe von Salzsäure wieder in Lösung.

Ein gemäss der Gleichung



entstehender Ammoniumchloridgehalt ist demnach auch der Grund, weshalb die Ammoniaklösung bei der Reaktion mit Mercurchlorid einen Teil der gebildeten Mercuriammoniumverbindung aufnimmt.

Wird nun in das über geschwärztem Kalomel stehende, überschüssige Ammoniakwasser unter Umrühren nach und nach Salzsäure eingetragen, so geht der entstandene Präzipitat in Lösung. Kurz vor der Neutralisation macht sich ein Wiederausfall von Präzipitat bemerkbar, der aber auf weiteren leichten Salzsäurezusatz wieder verschwindet.

Nachdem der Präzipitat so grösstenteils in Lösung gebracht und durch Dekantieren entfernt ist, wird auf dem Filter mit Salzsäure nachgewaschen (bis im Filtrat durch Kalilauge keine Trübung mehr entsteht).

Die so gewonnenen Präparate des synthetischen Mercurphotochlorids zeichnen sich durch ihre besonders grosse Stabilität gegenüber Salpetersäure aus.

Nach tagelangem Stehen unter verdünnter Salpetersäure tritt trotz mehrfachem Wechsel der Säure nur eine leichte Aufhellung ein, desgleichen beim Erhitzen. Auch die Einwirkung von konz. Salpetersäure bleibt auffallend gering.

Die gründlich mit Wasser ausgewaschenen grauen Produkte werden mit Ammoniak wieder schwarz und mit Kaliumjodidlösung gelbgrün; es liegt demnach auch bei dieser Darstellungsweise das übliche synthetische Mercurphotochlorid vor.

Ein vollkommener Beweis, dass im schwarzen Kalomel Mercurphotochlorid präformiert vorhanden ist, wird jedoch auch durch die letztere Methode nicht erbracht, da auch hier die Mitverwendung von Salzsäure zur restlosen Entfernung des Präzipitats nicht umgangen werden konnte.

Lässt man die mit viel überschüssigem Ammoniakwasser geschwärzte Kalomelmasse längere Zeit im verschlossenen Glas unter der ammoniakalischen Lösung stehen, so wird sie gleich dem sofort abfiltrierten und an der Luft getrockneten Produkt grau. Das Präparat wird nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen durch frisches Ammoniakwasser nicht mehr schwarz, sondern bleibt unverändert grau.

Hieraus könnte man schliessen, dass sich das anfänglich vorhandene Mercurphotochlorid später bei langem Stehen unter Ammoniakwasser allmählich weiter zersetzt in Präzipitat und freies Quecksilber. Dieses graue Produkt wird erst nach der Behandlung mit Salzsäure durch Ammoniak wieder schwarz; es hat sich demnach hierbei von neuem Mercurchlorid gebildet. Die letztere Reaktion zeigt jedoch, dass auch in einem Gemenge von Präzipitat und fein verteiltem Quecksilber, wie es im geschwärzten und sofort abfiltrierten Kalomel zum Teil jedenfalls vorliegt, durch Salzsäure wieder Mercurchlorid zurückgebildet wird.

Bei der Reaktion von Pyridin auf Mercurchlorid liegen schon von vornherein andere Vorbedingungen vor, insofern als das hierbei entstehende Mercurichlorid-Pyridin in überschüssigem Pyridin leicht löslich ist, so dass bei einem grossen Pyridinüberschuss nur metallisches Quecksilber übrigbleibt.

Zusammenfassung.

Das durch Einwirkung von Ammoniakwasser auf Mercurchlorid erhaltene schwarze Reaktionsprodukt hinterlässt nach Herauslösung der Mercuriammoniumverbindung ein graues synthetisches Mercurphotochlorid.

Ich spreche Herrn Prof. E. Baur für seine freundlichen Ratschläge anlässlich dieser Bearbeitung meinen besten Dank aus.

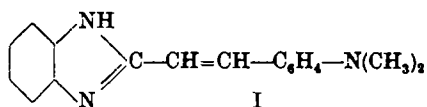
Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule.

Über p-Dimethylamino-benzal-Ketone III Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen

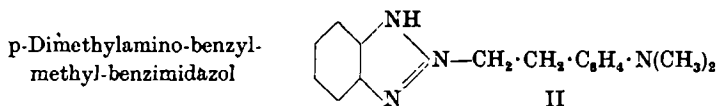
von H. Rupe, Felice Pedrini und August Collin.

(22. IX. 32.)

Unlängst wurden von *Rupe, Collin* und *Schmiderer*¹⁾ und *Rupe, Collin* und *Sigg*²⁾ Kondensationsprodukte von p-Dimethylamino-benzaldehyd und Ketonen untersucht. Diese Körper sind lebhaft gefärbt, sind selbst Farbstoffe, aber ihre Salze und Jodmethylate sind farblos, der Übergang vom 3- zum 5-wertigen Stickstoff bedingt Farblosigkeit. Die vorliegende Arbeit bedeutet eine Fortsetzung dieser Untersuchungen. Statt eines Ketonen mit einer reaktionsfähigen CO·CH₂-Gruppe wurde jetzt Methyl-benzimidazol herangezogen, das mit Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert ein Benzalderivat lieferte



das intensiv gelb gefärbt ist, stark gefärbte und keine farblosen Salze liefert. Auch bei den verschiedensten Verdünnungen bleibt die Farbe bestehen, die Salze sind kräftige Farbstoffe auf tannierter Baumwolle, Wolle und Seide. Ferner ist das Jodmethylat stark braungelb gefärbt³⁾. Das Benzalderivat lässt sich leicht katalytisch hydrieren zu einem weissen Körper



Es ist sehr wahrscheinlich, dass nur die eine, die C=C-Doppelbindung reduziert wurde und nicht die im Imidazolringe, denn es wurde genau die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. *Waser* und *Gratsos*⁴⁾ haben kürzlich darauf aufmerksam gemacht, wie aussergewöhnlich schwer der Imidazolring reduziert wird.

Dehydracetsäure kondensiert sich mit p-Dimethylamino-benzaldehyd leicht zu einem granatrof gefärbten Körper. Er gibt

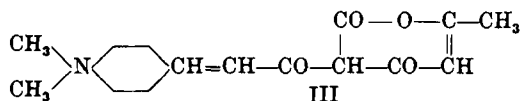
¹⁾ *Rupe, Collin* und *Schmiderer*, *Helv.* **14**, 1340 (1931).

²⁾ *Rupe, Collin* und *Sigg*, *Helv.* **14**, 1355 (1931).

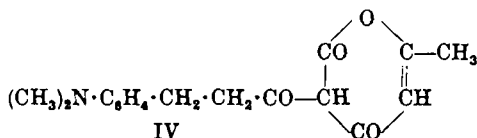
³⁾ Unsere bisherige Ansicht, dass nur Dimethylamino-ketone farblose Salze liefern, scheint aber nicht richtig zu sein. Zur Zeit wird (von Herrn *Hagenbach* und Herrn Dr. *Collin*) das Dimethylamino-benzalderivat des Chinaldins studiert. Dieses gibt neben gefärbten auch farblose Salze und ein weisses Jodmethylat.

⁴⁾ *Helv.* **11**, 952 (1928).

ein weisses (kaum etwas gelbstichiges) Chlorhydrat und Perchlorat. Dieses Ketolacton, p-Dimethylamino-cinnamoyl-6-methyl-pyronon, verhält sich also ganz der Regel gemäss:

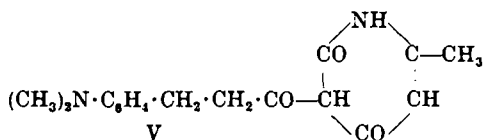


es ist selbst intensiv gefärbt und ein Farbstoff. Die Salze sind farblos, ein Jodmethylat liess sich hier nicht darstellen. Bei der katalytischen Hydrierung wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, ein tief gelb gefärbter Körper entstand,



p-Dimethylamino-dihydrocinnamoyl-6-methyl-pyronon,

dessen Chlorhydrat weiss ist, ebenfalls das Oxalat (eine schwach Rosafärbung dürfte wohl von der grossen Empfindlichkeit dieser Salze gegenüber Feuchtigkeit herrühren). Das Benzalderivat selbst ist noch stark gefärbt, weil noch 3 CO-Gruppen und eine Doppelbindung vorhanden sind. Dass die im Ring der Dehydracetsäure vorhandene Doppelbindung in diesem Falle nicht reduziert wurde, ergibt sich daraus — siehe später — dass die vollkommen hydrierte Dehydracetsäure, 6-Methyl-3-aceto-dihydro-pyronon, mit p-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert einen ganz anderen Körper gibt. Behandelt man die Salze dieser Base mit Ammoniak bei 40—50°, dann wird der Pyronring angegriffen unter Bildung eines Imides, Ersatz des Lactonsauerstoffatoms durch NH,



die analoge Reaktion mit der Dehydracetsäure ist schon bekannt¹⁾.

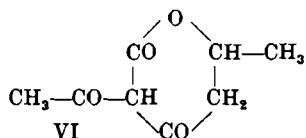
Dehydracetsäure selbst ist erst von *Adkins, R. Connor* und *H. Cramer*²⁾ katalytisch reduziert worden unter einem Druck von 108—325 Atmosphären bei einer Temperatur von 185—190° mit Nickelkatalysator und Methyl-cyclohexan als Lösungsmittel. Die Reaktionsprodukte waren 4-Heptanon-aceton, Isopropylalkohol und Äthylalkohol. Es waren 5 Mol Wasserstoff aufgenommen worden³⁾.

¹⁾ Ber. 26, R. 316 (1893).

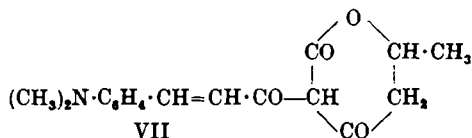
²⁾ Am. Soc. 52, 5192 (1930).

³⁾ Über die Hydrierung cyclischer Lactone vgl. *W. Jacobs* und *Scott*, C. 1932, I. 677.

Ganz anders verläuft die von uns ausgeführte Hydrierung des Natriumsalzes der Säure in wässriger Lösung ohne Überdruck und Temperaturerhöhung, hier entstanden 2 Körper, erstens eine feste Substanz, das cyclische 6-Methyl-3-aceto-dihydropyronon:

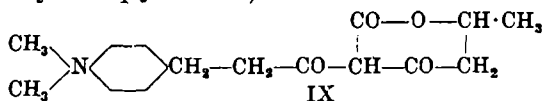


Der Körper gibt ein Monosemicarbazon, kondensiert sich mit Dimethylamino-benzaldehyd zu einem kräftig rot gefärbten Körper:



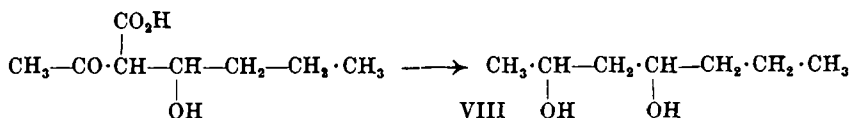
p-Dimethylamino-cinnamoyl-6-methyl-dihydropyronon,

der ganz verschieden ist von dem Kondensationsprodukte der Dehydracetsäure selbst. Daraus geht hervor, dass bei der Hydrierung des Kondensationsproduktes von Dimethylamino-benzaldehyd mit Dehydracetsäure die im Pyronring vorhandene Doppelbindung nicht reduziert wurde, sonst wäre in beiden Fällen derselbe Körper entstanden. Das neue vom Dehydropyron sich ableitende Benzalderivat lässt sich leicht katalytisch hydrieren zu einem hellgelb gefärbten Produkte, dem p-Dimethylamino-phenylpropionyl-6-methyl-dihydro-pyronon,

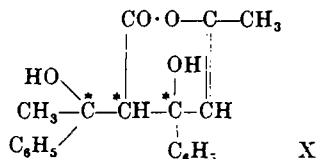


das ein weisses Chlorhydrat liefert. Dies scheint uns bemerkenswert, weil hier bei der Salzbildung Farbaufhellung stattfindet, ohne dass eine Doppelbindung vorhanden wäre. Da das Reduktionsprodukt ein Tetrahydropyronderivat ist, so gibt es als solches vermutlich kein Oxoniumsalz.

Der zweite, flüssige, Körper, der bei der Hydrierung der Dehydracetsäure entstand, ist ein Glykol: 2,4-Oxyheptan VIII, dessen Bildung folgendermassen zu deuten ist: als Zwischenprodukt bildet sich eine β -Ketosäure, welche Kohlendioxyd verliert, worauf die noch vorhandene Ketogruppe reduziert wird:



Zum Schlusse wurde auch die Einwirkung eines *Grignard*-Salzes auf Dehydracetsäure untersucht, was bisher, wie es scheint, noch nicht ausgeführt wurde. Hier wurden 2 Mol Phenylmagnesiumbromid angelagert. Wir geben dem Körper, der allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute entstand, die Formel:



ohne sie allerdings bewiesen zu haben. Auf alle Fälle muss ein 1,3-Glykol entstanden sein (Feststellung von 2 OH-Gruppen nach *Zerewitinoff*). Diese Verbindung gehört zu den interessanten Körpern mit 3 unter sich verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Es können hier also 4 Racemformen auftreten. Eine kleine Menge einer zweiten Substanz wurde aufgefunden, die aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte.

Experimenteller Teil.

p-Dimethylamino-benzal-benzimidazol. Formel I.

Die Kondensation des Aldehyds mit Methyl-benzimidazol erfolgt nicht ganz leicht. Es ist dazu eine ziemlich hohe Temperatur und ein Kondensationsmittel notwendig. Wasserfreies Zinkchlorid ist sehr wirksam, aber wir hatten grosse Schwierigkeiten, das neue Kondensationsprodukt von Zinkverbindungen ganz zu befreien, es scheint sich hier ein sehr beständiges Zinkdoppelsalz zu bilden. Mit Erfolg benützten wir Borsäure. 20 g Methyl-benzimidazol¹⁾ und 21 g *p*-Dimethyl-amino-benzaldehyd werden in einem kleinen Kolben im Luftbad geschmolzen, man fügt allmählich 5 g Borsäure hinzu, erwärmt während 2 Stunden auf 215° und rührt während dieser Zeit mehrmals mit einem Glasstabe durch. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zerkleinert und in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Zur Lösung fügt man Ammoniak oder Natriumsulfit, wobei die freie Base in gelben Flocken ausfällt. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser wird aus Essigester oder Alkohol umkrystallisiert. Schöne gelbe Nadeln vom Smp. 256°.

0,1005 g Subst. gaben 0,2865 g CO₂ und 0,0570 g H₂O

0,1014 g Subst. gaben 14,14 cm³ N₂ (12°, 739 mm)

C₁₇H₁₇N₃ Ber. C 77,53 H 6,51 N 15,96%

Gef. „ 77,74 „ 6,35 „ 16,04%

Perchlorat: Man erhitzt die Base mit 20-proz. Perchlorsäure bis zur Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Perchlorat ab, man krystallisiert am besten aus verdünnter Perchlorsäure aus; lebhaft gelb gefärbte Nadeln, die unter Zersetzung bei 232° schmelzen.

¹⁾ *Hinsberg und König*, B. 28, 2947 (1895).

0,1150 g Subst. gaben 11,20 cm³ N₂ (11°, 740 mm)

C₁₇H₁₉N₃O₄Cl Ber. N 11,56 Gef. N 11,60%

Jodmethylat: 3 g der Base wurden mit etwas Methylalkohol und 2,5 g Methyljodid im Einschlussrohr 5 Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt dreimal aus Alkohol umkrystallisiert; das Jodmethylat bildet dunkelgelb bis braun gefärbte Nadeln vom Smp. 234° unter Zersetzung.

0,1020 g Subst. gaben 9,15 cm³ N₂ (13°, 740 mm)

C₁₈H₂₀N₃J Ber. N 10,36 Gef. N 10,27%

Die freie Base löst sich in verdünnter Salzsäure intensiv rot, die Farbe verschwindet nicht auf Zufügen von konz. Säure. Mit einer salzsauren Lösung der Base wurden Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle, Wolle und Seide ausgeführt, die Färbungen waren intensiv dunkelgelb, schwach rotstichig. Auch das oxalsaure Salz ist stark gefärbt.

p-Dimethylamino-benzyl-methyl-benzimidazol. Formel II.

20 g der Base wurden mit einer Mischung von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 50 cm³ Wasser nach Zugabe von 35 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Bei einer Temperatur von 70—74° wurden in 15 Minuten 80 cm³ Wasserstoff aufgenommen und diese Aufnahme blieb ziemlich konstant bis zum Ende des Prozesses. Die Hydrierung kam zum Stillstand, als 1790 cm³ H₂ absorbiert worden waren (berechnet für eine Doppelbindung 1800 cm³). Nach dem Abnutschen vom Katalysator destillierte man Alkohol und Essigester mit Wasserdampf über, das Reduktionsprodukt schied sich in glänzenden, weissen Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigester den Smp. 187° zeigten. Ausbeute fast quantitativ.

0,0930 g Subst. gaben 0,2633 g CO₂ und 0,0608 g H₂O

0,1025 g Subst. gaben 14,10 cm³ N₂ (14°, 745 mm)

C₁₇H₁₉N₃ Ber. C 76,93 H 7,22 N 15,84%

Gef. „ 76,90 „ 7,31 „ 15,78%

Pikrat: Eine Lösung der Base in Alkohol gab mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung sogleich einen Niederschlag. Das Pikrat, aus einer Mischung von Alkohol und Essigester umkrystallisiert, bildet glänzende, gelbgefärbte Blättchen vom Smp. 198°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1060 g Substanz gaben 15,78 cm³ N₂ (14°, 746 mm)

C₂₃H₂₂O₇N₆ Ber. N 17,00 Gef. N 17,10%

Kondensation von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Dehydracetsäure.

p-Dimethylamino-cinnamoyl-6-methyl-pyronon. Formel III.

Eine Mischung von 20 g Dehydracetsäure¹⁾ und 20 g Dimethylamino-benzaldehyd wird auf dem Wasserbad geschmolzen. Man gibt zu der Lösung 2—3 Tropfen Piperidin, worauf sich die gelbe Flüssigkeit intensiv rot färbt und nach einiger Zeit rote Krystalle ausscheidet. Man rührt mit einem Glasstabe häufig um, bis die Masse dick wird, was nach einer Stunde der Fall ist. Dann werden nach

¹⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von Arndt und Nachtwey, B. 57, 1489 (1924).

dem Erkalten unveränderter Aldehyd und Dehydracetsäure durch Auskochen mit Alkohol entfernt, zurück bleibt eine dunkel granatrof gefärbte Krystallmasse. Zum Umkrystallisieren eignet sich Essigester oder Benzol, aus letzterem scheiden sich grosse, dunkelrote Krystalle mit metallischem Reflex ab, die Lösung zeigt eine schöne Fluoreszenz. Smp. 215°. Sehr schwer in Alkohol löslich, weniger schwer in Essigester oder in Benzol, ziemlich leicht in Amylalkohol und in Chloroform.

0,1072 g Subst. gaben 0,2686 g CO₂ und 0,0563 g H₂O

0,1486 g Subst. gaben 6,10 cm³ N₂ (13°, 738 mm)

C₁₇H₁₇O₄N Ber. C 68,19 H 5,73 N 4,68%

Gef. „ 68,34 „ 5,87 „ 4,68%

Chlorhydrat: Beim Zerreiben der Base mit konz. Salzsäure entsteht ein weisses, schwach gelbstichiges Chlorhydrat, sehr unbeständig. Beim Erhitzen färbt es sich von 80° an dunkelrot und zersetzt sich bei 110° unter starkem Aufschäumen.

Perchlorat: Zerreibt man die Base mit 60-proz. Perchlorsäure, so bildet sich ein weisses Perchlorat, das allerdings an der Luft rasch rot wird. Es wurde auf einer Tonplatte rasch getrocknet und mit absolutem Äther gewaschen. Weisse, etwas grünstichige Nadeln. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 150°. Mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, wird das Salz sofort rot. Zur Analyse wurde eine Probe im Vakuum bei Zimmertemperatur möglichst rasch getrocknet.

0,1820 g Subst. gaben 4,95 cm³ N₂ (9°, 740 mm)

C₁₇H₁₆O₈N₃Cl Ber. N 3,50 Gef. N 3,17%

Katalytische Hydrierung der Base.

p-Dimethylamino-dihydro-cinnamoyl-6-methyl-pyronon. Formel IV.

19 g der Base kamen mit einer Mischung von 600 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester und 40 cm³ Wasser nach Zufügen von 30 g Nickelkatalysator zur Hydrierung. In der ersten Stunde wurden bei Raumtemperatur 900 cm³ Wasserstoff aufgenommen, dann verlangsamte sich die Reduktion. Im ganzen wurden 1390 cm³ Wasserstoff verbraucht (berechnet für 1 Doppelbindung: 1400 cm³). Nach dem Absaugen vom Nickelkatalysator und dem Übertreiben von Alkohol und Essigester mit Wasserdampf bleibt im Kolben ein dickes, fast schwarzes Öl zurück, das in der Kälte bald erstarrt. Zur Reinigung wird zweckmässig das schwach rosa gefärbte oxalsaure Salz benützt, Smp. 140°. Das Oxalat wird in wässriger Lösung (unter Zusatz von ein wenig Salzsäure) vorsichtig in der Kälte mit gesättigter Kaliumbicarbonatlösung zersetzt. Die Base scheidet sich dann in gelben Blättchen aus. Nun wird zweimal mit Wasser ausgekocht zur Entfernung des Kaliumoxalates und nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisiert. Dunkelgelbe Blättchen vom Smp. 115°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

0,1086 g Subst. gaben 0,2702 g CO₂ und 0,0631 g H₂O

0,1188 g Subst. gaben 4,90 cm³ N₂ (12°, 737 mm)

C₁₇H₁₉O₄N Ber. C 67,74 H 6,36 N 4,65%

Gef. „ 67,85 „ 6,50 „ 4,72%

Chlorhydrat: Die Base wird mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung erwärmt, beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in farblosen, sehr dünnen Blättchen aus, die ganz beständig sind. Smp. 202°.

0,1519 g Subst. gaben 0,0642 g AgCl
 $C_{17}H_{20}O_4N \cdot Cl$ Ber. Cl 10,50 Gef. Cl 10,46%

2-Methyl-5-(p-dimethylamino-dihydro-cinnamoyl)-4,6-diketo-tetrahydro-pyridin. „Imid“ der Formel V.

Wird das Oxalat oder das Chlorhydrat in angesäuertem Wasser gelöst und in der Wärme mit konz. Ammoniaklösung versetzt, so scheidet sich das Imid in weissen Flocken aus. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol erhielten wir es in weissen Nadeln vom Smp. 191°.

0,1105 g Subst. gaben 0,2759 g CO_2 und 0,0675 g H_2O
 0,1382 g Subst. gaben 11,52 cm³ N_2 (12°, 725 mm)
 $C_{17}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 67,96 H 6,71 N 9,33%
 Gef. „ 68,10 „ 6,83 „ 9,39%

Das Oxalat, das aus sehr konzentrierten Lösungen in grossen, derben, farblosen Krystallen erhalten wird, schmilzt unter Zersetzung bei 150°. Sehr leicht in Wasser löslich.

Katalytische Hydrierung der Dehydracetsäure.

6-Methyl-3-aceto-dihydro-pyronon. Formel VI.

40 g Dehydracetsäure in 600 cm³ Wasser wurden mit Natronlauge neutralisiert (Phenolphthalein). Es zeigte sich indessen, dass die Reduktion am besten verläuft, wenn die Lösung noch schwach sauer ist, es wurden deshalb noch einige g Säure nach der Neutralisation zugegeben. Man fügte nun 90 g Nickelkatalysator dazu und schüttelte mit Wasserstoff; in der ersten Stunde wurden ungefähr 5 Liter aufgenommen, dann aber wurde die Absorption langsamer; im ganzen wurden 18 Liter Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung, die alkalisch geworden war, wurde vom Katalysator abgesogen und auf dem Wasserbad bis auf 30—40 cm³ konzentriert, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich ein Öl und ein fester Körper ausschieden. Der letztere wurde scharf abgesogen, durch Aufpressen auf Ton von anhaftendem Öl befreit und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Leicht löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung gab mit Ferrichlorid eine intensiv rote Farbe.

0,1255 g Subst. gaben 0,2599 g CO_2 und 0,0684 g H_2O
 $C_9H_{10}O_4$ Ber. C 56,44 H 5,93%
 Gef. „ 56,48 „ 6,10%

Semicarbazon: Auch mit einem Überschuss von Semicarbazid wird nur ein Monosemicarbazon erhalten. Es ist zweifellos, dass hier nur die CO-Gruppe des seitständigen Acetyls reagiert hatte, da γ -Pyron selbst nicht mit Ketoreagentien reagieren.

0,1070 g Subst. gaben 17,10 cm³ N_2 (9°, 742 mm)
 $C_9H_{13}O_4N_3$ Ber. N 18,50 Gef. N 18,66%

2,4-Oxyheptan. Formel VIII.

Das von dem festen Körper abgesogene Filtrat, welches den öligen Körper enthält, wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Auf diese Weise wurde das Glykol gewonnen, das beim Destillieren unter 11 mm Druck bei 113° als farbloses Öl übergeht.

0,2690 g Subst. gaben 0,6262 g CO₂ und 0,2952 g H₂O
 C₇H₁₆O₂ Ber. C 63,57 H 12,21%
 Gef. „ 63,49 „ 12,28%

Es sei hier noch erwähnt, dass wenn die Hydrierung der Dehydracetsäure bei 40—50° durchgeführt wird, etwas mehr Wasserstoff aufgenommen wird, 20—21 Liter für 40 g Säure und die Ausbeute an Glykol auf diese Weise etwas verbessert wird.

Dibenzoyl ester: Der Ester lässt sich leicht mit Benzoylchlorid und Pyridin darstellen. Farbloses Öl, Sdp. 218—219° unter 11 mm Druck.

0,1474 g Subst. gaben 0,4010 g CO₂ und 0,0922 g H₂O
 C₁₉H₂₄O₄ Ber. C 74,08 H 7,11%
 Gef. „ 74,20 „ 7,00%

Bei wiederholter Destillation zersetzt sich stets ein kleiner Teil des Esters. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Tschugaeff-Zerewilinoff*:

0,1692 g Subst. gaben 57,70 cm³ CH₄; Ber. 57,43 cm³ CH₄
 Auf 2 OH Ber. 25,74 Gef. 25,88%

Kondensation von 6-Methyl-3-aceto-dihydro-pyronon mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd.

p-Dimethylamino-cinnamoyl-6-methyl-dihydro-pyronon. Formel VII.

10 g des durch Reduktion von Dehydracetsäure erhaltenen Methyl-aceto-dihydro-pyronons wurden mit 10 g p-Dimethylamino-benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur geschmolzen und mit einigen Tropfen Piperidin versetzt. Nach einer Stunde, nach häufigem Rühren, war die Masse ganz dick geworden, man kochte nach dem Erkalten mit Alkohol aus zur Entfernung der unveränderten Ausgangsmaterialien. Der neue Körper selbst, der sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln ist, wurde aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Es bildet schöne rote, feine Nadeln vom Smp. 210°.

0,1328 g Subst. gaben 5,40 cm³ N₂ (9°, 732 mm)
 C₁₇H₁₉O₄N Ber. N 4,65 Gef. N 4,68%

Chlorhydrat: Es wird erhalten, wenn man die Base mit konz. Salzsäure zerreibt. Es bildet nach dem Absaugen, dem Trocknen auf Ton und Waschen mit absolutem Äther ein weisses, etwas grünstichiges Pulver. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 168°.

0,1750 g Subst. gaben 0,0778 g AgCl
 C₁₇H₂₀O₄NCl Ber. Cl 10,50 Gef. Cl 11,00%

p-Dimethylamino-dihydro-cinnamoyl-6-methyl-dihydro-pyronon.
(*p*-Dimethylamino-phenylpropionyl-6-methyl-dihydro-pyronon).

Formel IX.

6 g der eben beschriebenen Base, suspendiert in einer Mischung von 150 cm³ Alkohol, 30 cm³ Essigester und 20 cm³ Wasser wurden unter Zusatz von 12 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. In einer Stunde war die Hydrierung beendet, aufgenommen: 460 cm³ H₂, berechnet für eine Doppelbindung: 478 cm³ H₂. Nach dem Abnutschen vom Katalysator wurden Alkohol und Essigester auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand, ein dunkles Öl, wurde beim Stehen und Reiben fest. Zur Reinigung wurde das Chlorhydrat dargestellt, dieses in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung in der Kälte versetzt, dann wurde mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper hellgelbe Nadeln, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, Smp. 81°.

0,1036 g Subst. gaben 4,08 cm³ N₂ (10°, 744 mm)

C₁₇H₂₁O₄N Ber. N 4,62 Gef. N 4,59%

Chlorhydrat: Die Base wird mit verdünnter Salzsäure zerrieben, abgesogen, getrocknet und mit absolutem Äther gewaschen. Farbloses Krystallpulver, ziemlich beständig, Smp. 160°.

0,1496 g Subst. gaben 0,0637 g AgCl

C₁₇H₂₂O₄NCl Ber. Cl 10,44 Gef. Cl 10,53%

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dehydracetsäure.

Formel X.

Auf eine Grignard-Lösung aus 100 g Brombenzol und 16 g Magnesium liess man eine konzentrierte Lösung von 20 g Dehydracetsäure in Benzol einwirken (1 Mol Säure auf 5 Mol Phenylmagnesiumbromid). Eine Reaktion war kaum zu erkennen. Man kochte noch während 12 Stunden, zersetzte mit Eis und verdünnter Salzsäure und verjagte Benzol und Äther durch Destillation mit Wasserdampf. Der feste Rückstand wurde abfiltriert und durch Waschen mit Essigester von Harzen befreit. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose, dicke Nadeln erhalten vom Smp. 201°. Die Ausbeute war sehr schlecht, sie betrug 4 g.

0,1102 g Subst. gaben 0,2987 g CO₂ und 0,0607 g H₂O

C₂₀H₂₀O₄ Ber. C 74,04 H 6,22%

Gef. „ 73,92 „ 6,16%

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitnoff:

0,1126 g Subst. gaben 15,31 cm³ CH₄, Ber. 15,56 cm³ CH₄ auf 2 OH

Ber. 10,50 Gef. 10,32%

Aus dem wässrigen Filtrate des oben beschriebenen Körpers konnte durch Extrahieren mit Äther noch eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Substanz vom Smp. 184° in sehr kleiner Menge erhalten werden.

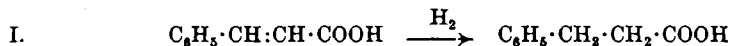
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch Hydrierung.
(XI. Mitteilung¹⁾ über Kohlenstoffdoppel- und Kohlenstoff-
Stickstoffbindung)

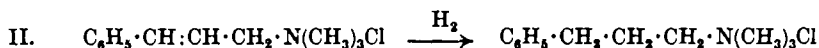
von Hermann Emde²⁾.

(15. IX. 32.)

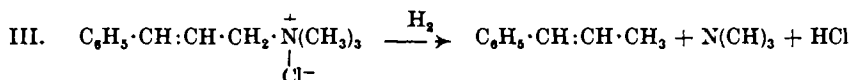
Hydrierung von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure nach I dient seit langem als Übungsbeispiel³⁾ für Addition von Wasserstoff an eine aliphatische Kohlenstoffdoppelbindung:



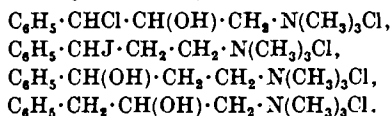
Versucht man analog Cinnamyl-trimethyl-ammonium-chlorid⁴⁾ gemäss II zu Phenopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid zu hydrieren:



und zwar in alkalischem oder neutralem wässrigen Medium mit Natriumamalgam, so bleibt die Äthylenbindung unverändert. Aber statt ihrer löst sich eine Kohlenstoff-Stickstoffbindung, der Cinnamylrest spaltet sich als Phenylpropylen ab (III):



Diese Spaltung in tertiäres Amin und stickstoffreies Spaltstück bleibt aus, wenn die Äthylenbindung fehlt, also z. B. bei folgenden Additionsprodukten⁵⁾ des Cinnamyl-trimethyl-ammoniumchlorids mit unterchloriger Säure, Jodwasserstoff oder Wasser:



Also bedingt die aliphatische Doppelbindung des Cinnamylrestes seine geringe Haftfestigkeit am Stickstoff; die Kohlenstoff-Stickstoffbindung ist durch den Einfluss jener Äthylenbindung lockerer als gewöhnlich.

¹⁾ X. Mitteilung A. 391, 88 (1912).

²⁾ Vortrag, gehalten auf der Sommersammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft anlässlich der Versammlung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft in Thun am 7. VIII. 1932; veröffentlicht auf Beschluss des Redaktionskomitees.

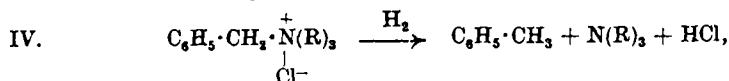
³⁾ Z. B. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers., XI. Aufl., 296 (1912).

⁴⁾ Emde, Diss. Marburg 1906, 37; Arch. Pharm. 244, 289 (1906).

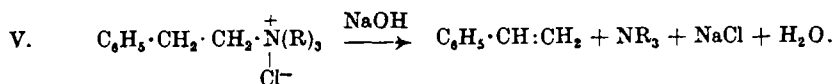
⁵⁾ Emde, Arch. Pharm. 244, 269 (1906); 245, 262 (1907); E. Fourneau, J. Pharm. Chim. 25, 593 (1907).

Ähnlich so wirkt auch die benzoide Doppelbindung lockernd auf eine einfache Kohlenstoff-Stickstoffbindung, wenn der Stickstoff in der Seitenkette die α - oder β -Stellung zum Arylrest hat.

Benzyl-trialkyl-ammonium-verbindungen¹⁾ zerfallen nämlich in wässriger Lösung unter der Wirkung von Natriumamalgam in Toluol und Trialkylamin nach IV:

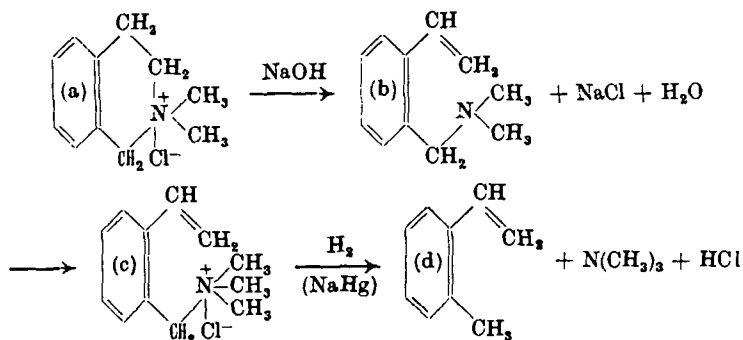


aber Phenäthyl-trialkyl-ammonium-verbindungen²⁾ zerfallen unter analogen Bedingungen nicht in Äthylbenzol, sondern in Styrol, und tertiäres Amin nach V:



Vorgang IV ist eine reduktive Spaltung wie III, aber V ist eine Alkaliwirkung ähnlich dem Zerfall quartärer Ammoniumbasen unter Wasserabspaltung beim bekannten *Hofmann*'schen Abbau nach erschöpfender Methylierung.

Tetrahydro-isochinolinium-chlorid³⁾ (a), zugleich Benzyl- und Phenäthyl-amin-derivat, öffnet unter der Einwirkung von Natriumamalgam den Piperidinring zunächst analog Gleichung V zum (o-Vinyl-benzyl)-dimethylamin (b). Dessen Methochlorid (c) zerfällt bei erneuter Behandlung mit Natriumamalgam analog Gleichung IV in o-Methylstyrol (d) und Trimethylamin:



Diese Reaktionsfolge schält also den Stickstoff des Tetrahydroisochinolins in zweistufigem Abbau heraus und ergibt im o-Methylstyrol (d) ein stickstoffreies Spaltstück, das noch das Kohlenstoffgerüst des Isochinolins enthält. Die erste Stufe des Abbaues, Er-

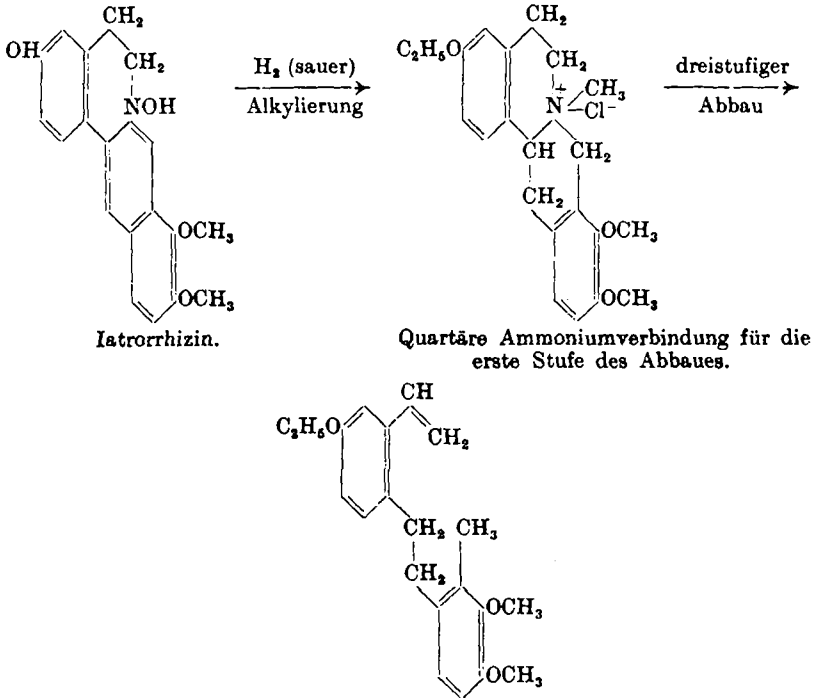
¹⁾ Emde mit E. Runne, M. Franke, H. Schellbach, Arch. Pharm. **247**, 380 (1907); **249**, 111, 118, 354, 371 (1911); B. **42**, 590 (1909).

²⁾ Emde, Dt. Apoth. Ztg. **27**, 18 (1912).

³⁾ Emde, A. **391**, 88 (1912).

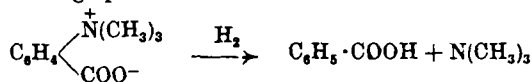
gebnis (b), hat denselben Erfolg wie die entsprechende Stufe des *Hofmann'schen* Abbaues der zu (a) gehörigen quartären Ammoniumbase, aber das Ergebnis (d) ist neuartig und dem *Hofmann'schen* Abbau versagt.

Unter dem von *Faltis*¹⁾ gewählten Namen *Emde-Abbau* ist diese Reaktionsfolge auf zahlreiche Alkaloide angewandt worden; als Beispiel diene der dreistufige Abbau des Iatrorrhizins²⁾, wobei nur das Endergebnis, nicht auch das der Zwischenstufen formuliert sei:



Bei Aniliniumsalzen, z. B. beim Phenyl-trimethyl-ammoniumchlorid, tritt auch bei Wasserbadtemperatur mit Natriumamalgam in wässrig-alkalischem Medium nur geringe Lösung von Kohlenstoff-Stickstoffbindungen ein; es bildet sich ein wenig Dimethylanilin und, auffällig genug, etwas Monomethylanilin, aber die Hauptmenge der quartären Ammoniumverbindung bleibt unverändert³⁾.

Hierher gehört der ältere Befund von *R. Willstätter* und *W. Kahn*⁴⁾, dass die drei Benzbetaine schon in kalter Lösung durch Natriumamalgam quantitativ im Trimethylamin und Benzoesäure gespalten werden:



¹⁾ *M.* 42, 577 (1921).

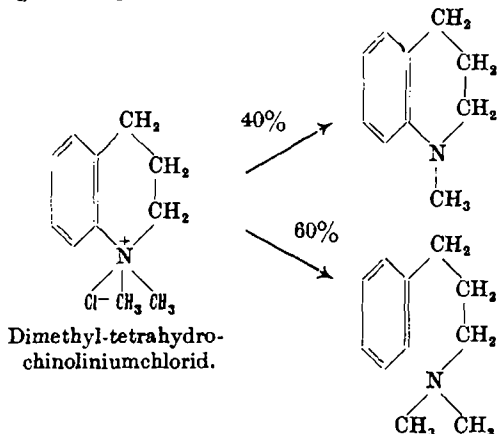
²⁾ *Späth, Duschinsky, B.* 58, 1939 (1925).

³⁾ *Emde, Arch. Pharm.* 247, 385 (1909).

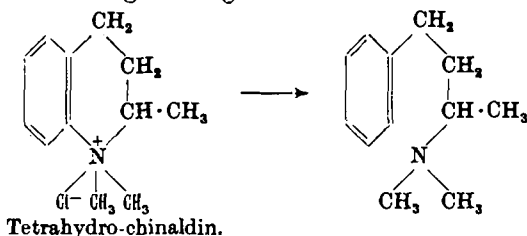
⁴⁾ *B.* 37, 1859 (1904).

Im Falle des o- und p-Benzetains ist die Benzoesäure durch ungesättigte Hydrobenzoesäuren verunreinigt, aber aus m-Trimethylamino-benzoesäure entsteht als stickstoffreies Spaltstück fast reine Dihydro-benzoesäure. Es bleibt zu untersuchen, ob die Hydrierung des Benzolkerns primär ist oder die der Kohlenstoff-Stickstoffbindung.

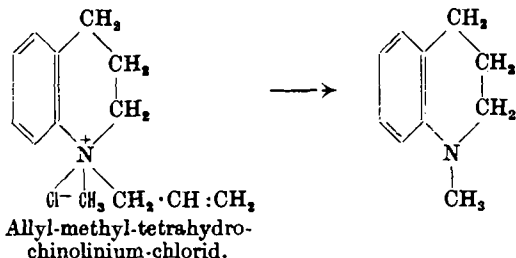
Beim Tetrahydro-chinolin, zugleich Anilin- und Pheno-propylamin-derivat, verlaufen zwei Spaltungen nebeneinander, nämlich gleichzeitig Ringöffnung und Alkyl-Abspaltung¹⁾:



Schon geringfügige Substitutionen lassen die eine oder die andere Spaltung in den Hintergrund treten. Tetrahydro-chinaldin²⁾ z. B. erfährt nur Ringöffnung:



während Allyl-methyl-tetrahydro-chinoliniumchlorid³⁾ nur Allyl abspaltet:

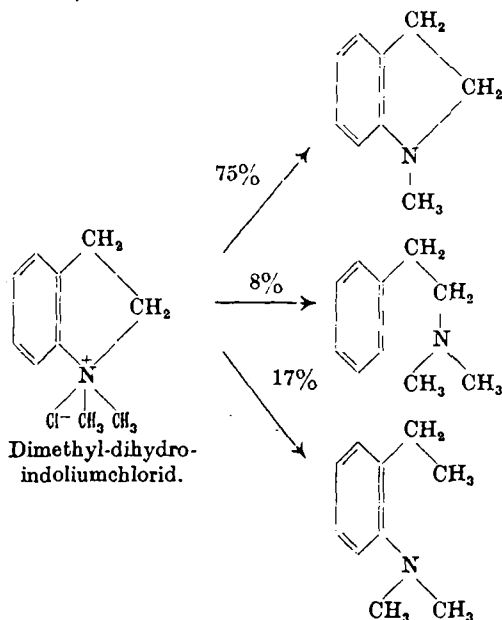


¹⁾ Emde, A. 391, 88 (1912); J. v. Braun, B. 49, 501 (1916) (mit E. Aust); 50, 50 (1917); 49, 1283, 2613 (1916) (mit Neumann).

²⁾ J. v. Braun, L. Neumann, B. 50, 50 (1917).

³⁾ J. v. Braun, E. Aust, B. 49, 501 (1916).

Beim Dihydro-indol endlich, zugleich Anilin- und Phenäthylamin-derivat, soll die Spaltung gleichzeitig in dreifachem Sinne wie folgt verlaufen¹⁾:



Auch hier lassen geringe Substitutionen die eine oder die andere Spaltungsweise in den Vordergrund treten²⁾.

In der folgenden Tabelle sind diejenigen Fälle zusammengestellt, wo bei der Alkaloidforschung bis jetzt der Abbau angewandt wurde; die Tabelle ist vollständig, soweit meine Kenntnis reicht³⁾.

Apomorphin ⁴⁾	Bulbocapnin ⁷⁾	Corybulbin ¹⁰⁾
Berberin ⁵⁾	Chelidonin ⁸⁾	Corycavidin ¹¹⁾
Brucin (Dihydro-brucin) ⁶⁾	Conessin ⁹⁾	Corycavin ¹²⁾

¹⁾ *J. v. Braun, L. Neumann, B. 49, 1283 (1916).*

²⁾ *J. v. Braun, K. Heider, L. Neumann, B. 49, 2613 (1916).*

³⁾ Für Mitteilung weiterer Fälle wäre ich dankbar, wie ich auch den Herrcn Autoren nochmals bestens danke, die mir über Anwendung des Abbaues meine Anfrage beantwortet haben. *Emde, Königsberg Pr., Besselstr. 5.*

⁴⁾ *Fallis, Krausz, M. 42, 577 (1921).*

⁵⁾ *W. H. Perkin jun., Soc. 113, 759 (1918); 115, 713 (1919).*

⁶⁾ *Wieland, Gumlich, A. 482, 50 (1930), und zwar 53; W. H. Perkin jun., R. Robinson, J. Ch. Smith, Soc. 128, 1239 (1932).*

⁷⁾ *Späth, Holter, Posega, B. 61, 322 (1928).*

⁸⁾ *J. Gadamer, Dieterle, Arch. Pharm. 262, 257, 266, 274 (1924); v. Bruchhausen, H. W. Barsch, B. 63, 2520 (1930).*

⁹⁾ *Späth, Hromatka, B. 63, 126 (1930).*

¹⁰⁾ *J. Gadamer, Kutsuja Sawai, Arch. Pharm. 264, 401 (1926).*

¹¹⁾ *v. Bruchhausen, Arch. Pharm. 263, 587 (1925).*

¹²⁾ *Björkmann, Diss. Münster 1931.*

Corydalin ¹⁾	Isobebeerin ⁷⁾	Luparin ¹³⁾
Curin ²⁾	Kodein ⁸⁾	Morphin ¹⁴⁾
Emetin ³⁾	Kodein-N-benzylverbindungen ⁹⁾	Oxyacanthin ¹⁵⁾
Ephedrin ⁴⁾	Kryptopin ¹⁰⁾	Protopin ¹⁶⁾
Hydrastin ⁵⁾	Laudanosinderivate ¹¹⁾	Sparteïn ¹⁷⁾
Iatrorrhizin ⁶⁾	Laurotetanin ¹²⁾	Strychnin ¹⁸⁾

Am eingehendsten hat sich *Späth*¹⁹⁾ über den Abbau im Vergleich zum *Hofmann*'schen Abbau gelegentlich seiner Arbeiten über Corydalin geäußert; er gelangte zu dem Ergebnisse:

„Der klassische *Hofmann*'sche Abbau kann ... manchmal zu Irrtümern führen. Es wird sich empfehlen, bei der Bearbeitung von Alkaloiden auch den nach *Emde* vorzunehmen, um über die Bindungsverhältnisse der im Molekül vorhandenen Stickstoffatome Verlässliches aussagen zu können.“

In allen den Fällen, die in der obigen Zusammenstellung aufgeführt sind, wurde Natriumamalgam als Reduktionsmittel, selten in saurem oder neutralem, vielmehr überwiegend in alkalischem Medium benutzt.

Es handelt sich also überwiegend um eine vereinigte Alkali- und Reduktionswirkung. Man kann die Alkaliwirkung ausschalten; ich habe neuerdings zusammen mit Herrn *H. Kull* Bedingungen ausgearbeitet, um geeignete quartäre Ammoniumverbindungen durch katalytische Hydrierung zu spalten, vgl. experimentellen Teil. Dabei kann man den verbrauchten Wasserstoff recht genau messen, und so die katalytische Hydrierung zur quantitativen Bestimmung lockerer Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen benutzen.

Damit wächst die Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch Hydrierung aus dem engeren Bezirk der Alkaloidchemie in das Interesse der allgemeinen Chemie, besonders dann, wenn man

¹⁾ *Späth, Mosettig, A. 433, 152 (1923); J. Gadamer, K. Sawai, Arch. Pharm. 264, 401 (1926); Stippler, Diss. Marburg 1924; v. Bruchhausen, Stippler, Arch. Pharm. 265, 152 (1927).*

²⁾ *Späth, Leithe, Ladeck, B. 61, 1698 (1928), und zwar 1705.*

³⁾ *Faltis, Heczko, M. 43, 255 (1922); Späth, Leithe, B. 60, 688 (1927), und zwar 693, 702.*

⁴⁾ *Eberhard, Arch. Pharm. 253, 70 (1915).*

⁵⁾ *v. Bruchhausen, Privatmitt.*

⁶⁾ *Späth, Duschinsky, B. 58, 1939 (1925).*

⁷⁾ *Scholtz, Koch, Arch. Pharm. 252, 519 (1914).*

⁸⁾ *Faltis, Heczko, M. 43, 255 (1922).*

⁹⁾ *Cherbuliez, Rilliet, Helv. 15, 857 (1932).*

¹⁰⁾ *W. H. Perkin jun., Soc. 109, 815, 896 (1916); 115, 713 (1919).*

¹¹⁾ *R. Robinson, K. Sugawara, Soc. 1932, 789.*

¹²⁾ *Späth, Stranbal, B. 61, 2400 (1928).*

¹³⁾ *K. Winterfeld, Privatmitt.*

¹⁴⁾ *Faltis, Heczko, M. 43, 255 (1922).*

¹⁵⁾ *Späth, Kolbe, B. 58, 2280 (1925).*

¹⁶⁾ *W. H. Perkin jun., Soc. 1923, 1927; J. Gadamer, v. Bruchhausen, Arch. Pharm. 260, 97 (1922).*

¹⁷⁾ *Clemo, Raper, Soc. 1929, 1927.*

¹⁸⁾ *W. H. Perkin jun., R. Robinson, J. Ch. Smith, Soc. 1932, 1239.*

¹⁹⁾ *Mit Mosettig, A. 433, 138 (1923), und zwar 143.*

experimentelle Ergebnisse mit Hilfe der Elektronentheorie ausgewertet. Diese Arbeitsrichtung weiss ich bei Herrn Prof. *R. Robinson-Oxford* in den besten Händen, der sie von sich aus in Angriff genommen und sich freundlichst mit mir über den Arbeitsbereich verständigt hat.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

(Mitarbeitet von *H. Kull*.)

Für die Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch katalytische Hydrierung benutzten wir Erfahrungen, die beim Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Halogen durch Wasserstoff¹⁾ gesammelt worden waren.

Als Reaktionsgefäss ist der von *H. O. L. Fischer* und *Baer*²⁾ für die reduktive Spaltung von Benzyläthern konstruierte Rundkolben recht brauchbar. Als Katalysator benutzten wir bis jetzt Palladium-Bariumsulfat oder Palladium-Kohle, als Lösungsmittel meistens Natriumacetat enthaltenden Eisessig, doch ist in manchen Fällen auch Eisessig schlechthin, oder verdünnte wässrige Natriumacetatlösung, ja selbst reines Wasser als Lösungsmittel brauchbar, selbst wenn wasserunlösliche Reaktionsprodukte entstehen.

Als Beispiel sei die Spaltung von Benzyl-phenyl-dimethylammoniumchlorid zu Dimethylanilin und Toluol angeführt:

Als Lösungsmittel diente Eisessig, der zuvor über Chromsäure gekocht, frisch destilliert und dann mit 10% wasserfreiem Natriumacetat versetzt worden war; als Katalysator wurde Palladium-Bariumsulfat³⁾ benutzt.

3 g Substanz wurden in 20 cm³ Lösungsmittel im Kolben gelöst, das seitliche Ansatzgefäss wurde mit 0,4 g Katalysator und 10 g Eisessig beschickt. Vor Zugabe des Katalysators zur Lösung der Substanz wurde die Apparatur dreimal evakuiert und jeweils mit Wasserstoff⁴⁾ gefüllt. Nach Zugabe des Katalysators wurde bei gewöhnlicher Temperatur mittels Exzentrzscheibe nach Art der *van Slyke-N*-Bestimmung geschüttelt. In 60 Minuten wurden 254 cm³, bei einem zweiten Versuche 255 cm³ Wasserstoff, umgerechnet auf Normalbedingungen, aufgenommen, in weiteren 15 Minuten nichts mehr. Der theoretische Wasserstoffverbrauch ist 253,3 cm³. Der Wasserstoffverbrauch stand in nahezu linearer Funktion zur Zeit. Die Spaltstücke, Dimethylanilin und Toluol, wurden in der üblichen Weise isoliert und charakterisiert; weitere Einzelheiten wird die Dissertation von Herrn *H. Kull* enthalten.

Königsberg Pr., pharmazeutisch-chemisches Institut der
Universität, September 1932.

¹⁾ *Emde*, *Helv.* **12**, 373 (1929).

²⁾ *B.* **65**, 343 (1932); Herrn *H. O. L. Fischer* danke ich auch an dieser Stelle bestens für Besorgung der Apparatur und Auskunft.

³⁾ *E. Schmidt*, *B.* **52**, 409 (1919).

⁴⁾ Bomben-Wasserstoff aus dem Königsberger Handel war unbrauchbar. Wir entwickelten Wasserstoff aus arsenfreiem Zink und Säure und wuschen ihn mit Kaliumpermanganat-, Silbernitrat- und Ätznatron-Lösung.

Der Verlauf von Verseifungsvorgängen an Acetatseide

von Robert Haller.

(20. IX. 32.)

Vor längerer Zeit habe ich gemeinsam mit *A. Ruperti* den Verlauf des Verseifungsprozesses von Acetatseide beschrieben¹⁾, wobei es uns gelungen war, in der Jod-Schwefelsäurereaktion ein Mittel zu finden, um den Verseifungsgrad festzustellen. Schon damals konnte nachgewiesen werden, dass bei Verwendung von wässrigem Alkali allein, ohne Mitverwendung von Quellungsmitteln, wie beispielsweise Alkohol, die Verseifung schichtenweise erfolgt, so dass man bei mittleren Verseifungsgraden an der behandelten Faser einen Kern von unveränderter Acetylcellulose, umgeben von einem Mantel von regenerierter Cellulose, oder wohl besser Hydrocellulose, nicht allein mit Hilfe der oben erwähnten Jod-Schwefelsäurereaktion, sondern auch auf färberischem Wege mit Hilfe von direkten Baumwollfarbstoffen einerseits und basischen Farbstoffen andererseits nachweisen konnte.

Bei Gelegenheit einer später zu veröffentlichen Untersuchung über Acetatseide, wurde nun die Beobachtung gemacht, dass eine solche Faser, in 0,5-n. Natronlauge gelegt, unter dem Mikroskop scheinbar eigenartige Veränderungen erlitt, die allerdings nur mit Vorbehalt als Ablösung bestimmter Schichten von der Faser gedeutet werden konnten. Immerhin waren diese Beobachtungen, im Hinblick auf die oben kurz gekennzeichneten Verhältnisse, von Bedeutung für die Aufklärung der Verseifungsvorgänge an Acetatseide, welchen bekanntermassen in der Veredelungsindustrie dieser Kunstfaser heute immer noch eine gewisse Bedeutung zukommt.

Es handelte sich nun darum, diese scheinbare Ablösung von Schichten der Faserwandung deutlicher erkennbar zu machen als dies auf oben angedeutetem Wege möglich war.

Von der Überlegung ausgehend, dass bei Anwesenheit eines substantiven Farbstoffes in der verseifenden Lauge die Anteile von regenerierter Cellulose kenntlich gemacht werden könnten, wurde nun versucht, in 0,5-n. Lauge genügende Mengen eines substantiven Baumwollfarbstoffes zu inkorporieren. Eine grosse Zahl dieser Produkte schied von vorneherein wegen ihrer Alkaliempfindlichkeit aus, eine weitere Anzahl war in dem Ätznatron dieser Konzentration in zu geringen Mengen löslich. Nach vielen Versuchen habe ich nun im Azoblau (*Schulz-Julius-Tabellen* (1914) Nr. 377)

¹⁾ Haller und *Ruperti*, Leipziger Monatschr. Textilindustrie 1925, Heft 9 und 10.

das geeignete Produkt zur Erreichung des gewünschten Effektes gefunden. Dieser Farbstoff löst sich auch in grösseren Mengen in Natronlauge genannter Konzentration mit roter Farbe.

Legt man nun eine einzelne Acetatseidenfaser, kein Stück eines Acetatseidenfadens, sondern eine einzelne Komponente desselben, in einen Tropfen einer Lösung von Azoblau in 0,5-n. Natronlauge und beobachtet die Vorgänge unter dem Mikroskop, so wird zunächst die Faser vollkommen farblos in der umgebenden blass-roten Flüssigkeit einige Zeit verweilen, dann kommt ein Moment, wo sie sich rasch ihrer gesamten Ausdehnung nach rot färbt; oft geht eine fleckige Färbung voraus. Sehr bald nach dieser Erscheinung beginnen sich an der Faser Blasen zu bilden, welche platzen und die schichtenweise Ablösung bestimmter Mengen von intensiv rotgefärbter, regenerierter Cellulose einleiten. Im gleichen Ausmasse als sich diese Schichten ablösen, verringert der noch aus Acetylcellulose bestehende innere, farblose Kern sein Volumen, um nach einiger Zeit der Einwirkung sich gleichfalls vollkommen rot anzufärben und dann langsam völlig zu zerfallen. Man erkennt die Zerfallsmasse, unzweifelhaft aus regenerierter Cellulose bzw. Hydrocellulose bestehend, in Form von körnigen, intensiv rot gefärbten Aggregaten. (Figur 1).



Fig. 1. Erstes Stadium des Versuchs.

Bei Anwendung verdünnterer Laugen, beispielsweise mit 0,25-n., ist der Verlauf der Reaktion schon ein viel langsamerer. Nach mehr wie 15 Minuten erst beginnt sich die Faser langsam blass-violett zu färben, infolge der zunächst vollkommen oberflächlichen Verseifung. Eine Ablösung von Schichten konnte hier nicht beobachtet werden, schon deshalb nicht, weil eine Lauge von dieser Konzentration die regenerierte Cellulose nicht mehr zur Dispersion bringen kann.

Wie schon seinerzeit mit *Ruperti*¹⁾ beobachtet, ist der Verlauf der Verseifung bei Anwesenheit eines Quellungsmittels ein vollkommen anderer. Die Verseifung tritt nicht schichtenweise in Erscheinung, sondern greift in die Masse der Faser selbst ein, so dass die Regeneration der Cellulose sowohl aussen als auch im Innern der Faser vor sich geht. Analog dem oben beschriebenen Versuch, die Verseifung unter dem Mikroskop in einer Azoblau enthaltenden

¹⁾ loc. cit.

0,5-n. Natronlauge vor sich gehen zu lassen, wurden gleiche Teile 0,5-n. Natriumhydroxyd in Wasser, und 0,5-n. Natriumhydroxyd in Alkohol bei Anwesenheit von Azoblau untersucht. Entsprechend dem Verhalten in wässriger Lauge allein begann sich die Faser rasch rot zu färben. Das Ablösen von Schichten konnte in diesem Falle nicht beobachtet werden, wohl aber lösten sich von der Faserwand Konglomerate von rotgefärbten Teilchen ab, welche die Faser wie eine rote Wolke einhüllten.

Ähnlich verhält sich Acetatseide in Alkaliphosphaten als Verseifungsmittel. Auch die Lösung des Trinatriumphosphates vermag Azoblau unter Rotfärbung zu lösen. In eine solche Lösung, es wurde eine gesättigte verwendet, wird Acetatseide eingelegt und unter dem Mikroskop beobachtet. Der Beginn der Verseifung erfolgt nach viel längerer Zeit als bei 0,5-n. Natronlauge, doch zeigen sich anfangs dieselben Erscheinungen; die Seide beginnt sich fleckig rot zu färben und langsam färbt sich die Faser homogen rot. Ein Ablösen von Schichten erfolgt aber auch nach langer Zeit nicht, ebensowenig Austreten körniger, rotgefärbter Aggregate. Es macht den Eindruck, als ob die Verseifung rein oberflächlich wäre; es ist dem aber offenbar nicht so, da Aceton aus der rotgefärbten Faser nichts löst, in derselben auch keine sichtbare Veränderung hervorruft.

Die Lösung von Azoblau in alkalischem Medium ist ganz ausserordentlich geeignet, die Verseifungsfähigkeit eines Alkalis auf Acetylcellulose festzustellen. Löst man beispielsweise Azoblau in Dinatriumphosphatlösung und erhitzt dieselbe mit Acetatseide zum Kochen, so wird man feststellen, dass die Verseifung viel weniger intensiv ist als mit Trinatriumphosphat. In letzterem färbt sich die Faser unter diesen Versuchsbedingungen intensiv rot, während in ersterem Salz nur blass-rotviolette Färbung erfolgt; das Mononatriumphosphat zeigt an der nahezu farblos bleibenden Faser kaum Verseifung.

In derselben Weise konnte unter anderem festgestellt werden, dass konz. Ammoniak bei Kochhitze Acetatseide kaum verseift, merkwürdigerweise auch Soda und Pottasche als normale Lösungen, bei kurzem Kochen kaum Spaltung des Esters hervorrufen. Dagegen färbt sich Acetatseide in mit Azoblau versetztem, gesättigtem Kalkwasser schon nach kurzem Erhitzen intensiv rot, analog in Bariumhydroxyd.

Organische Basen verhalten sich nicht sehr verschieden von den anorganischen. Untersucht man zuerst die sehr stark basischen Methylamine unter Zuhilfenahme von Azoblau auf ihre Verseifungsfähigkeit, so wird man folgendes feststellen:

Monomethylamin in 30-proz. Lösung verseift beim Kochen Acetatseide sehr kräftig, die Faser färbt sich während des Verseifungsprozesses im zugesetzten Azoblau kräftig rot an, wobei sie selbst zerfällt und mit dem Lösungsmittel eine viskose Masse bildet.

Ähnlich verhält sich das Dimethylamin; auch hier löst sich die Faser zu einer gallertigen Masse auf. Das Trimethylamin in 30-proz. Lösung verseift aber nicht mehr und vermag auch die Faser nicht mehr zu lösen. Diäthanolamin und Triäthanolamin zeigen beim Kochen in ihrer 30-proz. Lösung in Wasser keine Verseifung, ebensowenig das Diäthyl-äthylendiamin, allerdings bewirkt letztere Substanz in der Wärme ein Sintern der Acetatseide, welche gallertige Beschaffenheit annimmt und sich nach und nach zu einer viskosen Flüssigkeit auflöst.

Eine 30-proz. Lösung von Piperazin lässt auch in der Wärme keine verseifende Wirkung erkennen.

Anders verläuft die saure Verseifung. Dazu wurde Schwefelsäure von 65° Bé verwendet, da verdünntere Säure in der Kälte den Prozess nur sehr langsam vor sich gehen lässt. Bedauerlicherweise konnte kein Farbstoff gefunden werden, welcher, wie bei der alkalischen Verseifung das Azoblau, den Vorgang genau zu verfolgen gestattet. Durch Anwendung der schiefen Beleuchtung indes gelang es doch, die fortschreitende Verseifung in ihren einzelnen Stadien zu beobachten.

Die Verseifung wird eingeleitet durch eine kräftige Quellung, aber nur bestimmter Schichten. Man beobachtet zunächst die Bildung einer gequollenen Hülle um die Faser, wobei der Kern selbst nahezu unverändert bleibt. Nach und nach verlieren sich auch die äusseren Strukturen des Kerns selbst und es bleiben nurmehr die Begrenzungslinien sichtbar, die dann aber auch angegriffen werden, unterbrochenen Verlauf zeigen und sich zuletzt vollkommen auflösen.

Bisher wurde nur Acetatseide, eine vollkommen strukturlose Faser von sehr reduzierter Quellungsfähigkeit, hinsichtlich der Vorgänge bei der Verseifung untersucht. Trotz der vollkommenen Strukturlosigkeit ist ein Umstand eigenartig, dass der Verlauf der Verseifung, wie er insbesondere bei der Einwirkung von 0,5-n. NaOH beobachtet wurde, kein stetiger, sondern ein intermittierender ist. Zunächst wird eine Schicht verseift, abgelöst und erst dann beginnt derselbe Vorgang an dem zurückbleibenden Kern. Man kann hier nicht wohl von einer schichtenweisen Acetylierung sprechen, da die Acetatseide bekanntlich aus ihrer vollkommen homogenen Lösung in Aceton durch kontinuierlichen Spinnprozess erhalten wird.

Anders könnte wohl der Vorgang sein, wenn native Cellulose z. B. Baumwolle unter Erhaltung der Faserstruktur, z. B. nach dem D.R.P. 224 330 von *Cross* und *Bewan* in Acetylcellulose übergeführt wird. Wir wissen von früheren Untersuchungen, beispielsweise von *Hess* und seinen Schülern, besondere aber durch die Arbeiten von *Lüdke*¹⁾, dass die pflanzliche Zellmembran aus verschiedenen Schichten aufgebaut ist, was auch ich auf anderem Wege insbesondere für die Baumwollfaser feststellen konnte²⁾. Von diesem

¹⁾ Zur Kenntnis der pflanzlichen Zellmembran, A. 466, 27—58 (1928).

²⁾ Helv. 14, 578 (1931).

Gesichtspunkte aus wäre es nicht ausgeschlossen, dass sich bei der Acetylierung die einzelnen Schichten, beziehungsweise deren Umhüllungslamellen verschieden verhalten könnten, was dann möglicherweise bei den Verseifungsvorgängen zum Ausdruck gelangen könnte. Bei dem z. B. gegen oxydative Einflüsse verschiedenen Verhalten dieser Schichten wäre auch das Vorhandensein verschiedener Acetylierungsgrade keineswegs unwahrscheinlich.

Es wurde zur Feststellung dieser Verhältnisse die nach oben angegebenenem Verfahren acetylierte Baumwolle unter dem Mikroskop auf ihr Verhalten 0,5-n. NaOH + Azoblau gegenüber untersucht. Analog der Acetatseide tritt in dem Reagenz nach einigen Minuten rasch Rotfärbung der Faser ein, doch unterblieb das Ablösen von gefärbten Konglomeraten vollständig; das Verseifungsprodukt ist also im verwendeten Alkali unlöslich. Strukturelle Verschiedenheiten, bedingt durch selektive Acetylierung der einzelnen Lamellen und Zwischenschichten, konnten möglicherweise durch Untersuchung der Verseifungsvorgänge auf Querschnitten beobachtet werden. In der 0,5-n. NaOH + Azoblau färben sich jedoch die Querschnittsflächen homogen rot, so dass eine Bevorzugung bestimmter Aufbauelemente durch den Acetylierungsvorgang ausgeschlossen erscheint.

Die vorstehenden Untersuchungen haben ergeben, dass die Verseifung der Acetatseide schichtenweise erfolgt, insbesondere bei Anwendung kräftiger Verseifungsmittel wie es 0,5-n. NaOH darstellt. Es ist nun in der Praxis üblich, die Verseifung mit viel milderem Mitteln durchzuführen, meistens mit Gemischen von Ätzalkalien und kohlen-sauren Alkalien oder mit Alkaliphosphaten. Unter solchen Bedingungen wird, obwohl in der Wärme gearbeitet wird, lediglich die äussere Schicht der Faser verseift, während der Kern unveränderte Acetatseide darstellt. Es ist daher erklärlich, dass solche Gewebe, die in diesem Zustande mit substantiven Farbstoffen färbbar sind, trotzdem bestimmte Eigenschaften der Acetatseide, insbesondere aber den eigenartigen Griff dieses Gewebes beibehalten.

Die Beobachtungen an acetylierten Baumwollfasern haben es wahrscheinlich gemacht, dass bei der Acetylierung die verschiedenen Aufbauelemente der Faser vom Acetylierungsmittel in gleicher Weise angegriffen werden im Gegensatz zu der früher festgestellten, differenzierten Einwirkung der Oxydationsmittel¹⁾.

Riehen, den 20. Oktober 1932.

¹⁾ Helv., loc. cit.

Über peri-Disazofarbstoffe II

(11. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte¹⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Courtin.

(20. IX. 32.)

In unserer ersten Mitteilung über peri-Disazofarbstoffe¹⁾ wurde gezeigt, dass diese Farbstoffe durch doppelte Kupplung eines geeigneten Dioxy-naphtalins mit zwei Mol einer Diazoverbindung entstehen. Ein in konstitutiver Hinsicht sicherer Weg bestand in der Verwendung des 2,7-Dioxy-naphtalins, welches in 1- und 8-Stellung kuppeln muss. Dass in den erhaltenen Disazofarbstoffen die beiden Azogruppen tatsächlich in peri-Stellung zueinander stehen, liess sich durch Abbau zu Perimidinderivaten beweisen.

Eine zweite Aussicht auf Darstellung von peri-Disazofarbstoffen liegt in der Möglichkeit, von einem peri-Amino-azokörper des Typus I auszugehen und die vorhandene Aminogruppe zu diazotieren und zu kuppeln. Über diese Reaktion wird im folgenden berichtet.



Über die als Ausgangsmaterial in Betracht kommenden peri-Amino-azofarbstoffe ist in der Literatur allerdings sehr wenig bekannt. Von den verschiedenen zu ihrer Darstellung in Betracht kommenden Methoden ist die einfachste und sicherste die Einwirkung einer Diazoverbindung auf 1-Amino-7-naphtol (= 8-Amino-2-naphtol, Formel II) anzusehen. Diese letztere Substanz wurde von *P. Friedländer* und *St. Szymanski*²⁾ aus 8-Nitro-2-naphtylamin durch Diazotieren, Verkochen und nachfolgende Reduktion der Nitrogruppe erhalten; ungefähr gleichzeitig wurde sie von *Leopold Cassella & Co.* auf einfacherem Wege durch Alkalischmelze von 1-Naphtylamin-7-sulfosäure (*Cleve-Säure-1,7*) dargestellt³⁾. Neuerdings ist diese Darstellung von *W. F. Brown*, *J. C. Hebden* und *J. R. Withrow*⁴⁾ durch genaue Angaben verbessert worden.

¹⁾ 10. Mitt. (peri-Disazofarbstoffe I) *Helv.* **15**, 110 (1932).

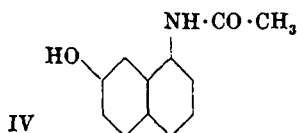
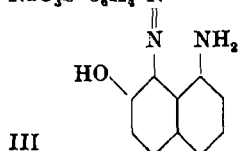
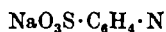
²⁾ *B.* **25**, 2082 (1892).

³⁾ *D. R. P.* 69458; *Frld.* **3**, 476.

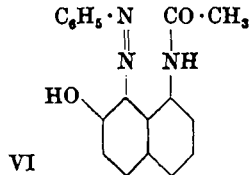
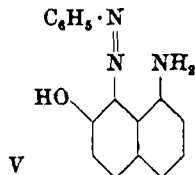
⁴⁾ *Am. Soc.* **51**, 1766 (1920).

Da bei alkalischer Kupplung des Aminonaphtols (II) die Hydroxylgruppe für den Eintritt der Azogruppe massgebend ist, und da ferner bei β -Naphtholen erfahrungsgemäss nur die benachbarte α -Stellung in Betracht kommt, muss die Kupplung in 8-Stellung, d. h. in peri-Stellung zur Aminogruppe erfolgen.

Einige Kupplungen mit 1-Amino-7-naphthol sind bereits in der Literatur beschrieben¹⁾. Wir stellten durch Einwirkung von diazotierter Sulfanilsäure den peri-Aminoazofarbstoff III analysenrein dar. Derselbe Farbstoff wurde auch durch Kuppeln von Diazo-sulfanilsäure mit 1-Acetamino-7-naphthol (IV) und nachträgliche alkalische Verseifung der Acetylgruppe gewonnen. Er ist ein braunvioletter Wollfarbstoff.

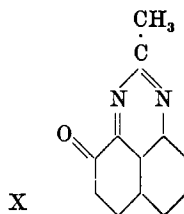
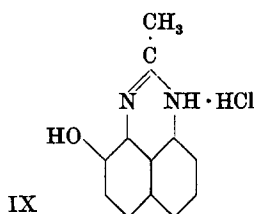
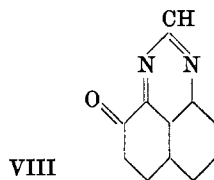
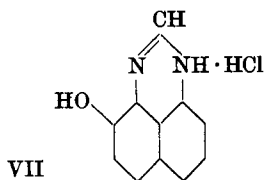


Der analoge Farbstoff ohne Sulfogruppe (V) wurde aus Diazoanilin und dem Amino-naphthol (oder Acetamino-naphthol unter folgender Verseifung) gewonnen und ist natürlich nicht wasserlöslich. Er färbt, im Seifenbade suspendiert, Acetatseide bordeauxrot. Der acetylierte Farbstoff (VI) färbt Acetatseide orangerot.



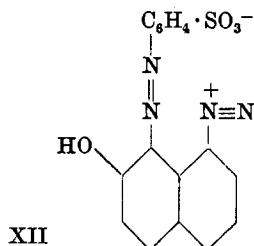
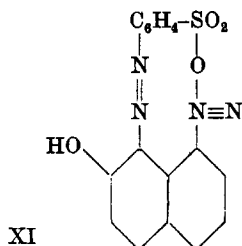
Farbstoff V wurde wegen seiner bequemen Isolierbarkeit auch benutzt, um die Struktur als peri-Amino-azofarbstoff zu beweisen, die für die folgenden Reaktionen wesentlich ist. Durch reduktive Spaltung mit Stannochlorid in konz. Ameisensäure wurde die Azogruppe gespalten, worauf das primär zu erwartende 1,8-Diamino-2-naphthol mit der Ameisensäure unter Bildung von 2-Oxy-1,8-perimidin-chlorhydrat VII reagierte. Dieses wurde als gelbes wasserlösliches Salz isoliert und zur weiteren Charakterisierung durch Oxydation in das intensiv gelbe 1,8-Perimidin-1,2-chinon VIII übergeführt. In den Mutterlaugen der reduzierenden Spaltung wurde, wie zu erwarten, nur Anilin gefunden und als Benzanilid identifiziert.

¹⁾ L. Cassella & Co. erwähnen die Kupplung mit Diazo-safraninen (D. R. P. 84610; Frdl. 4, 867) und mit Diazo-nitranilin (D. R. P. 86848; Frdl. 4, 697); die beschriebenen Farbstoffe bzw. Färbungen sind meist schwarz. Vgl. ferner D. R. P. 86848, 288963, 297414; Frdl. 4, 697, 12, 379, 13, 561.



Zur Ergänzung wurde die Spaltung auch in Eisessig ausgeführt, wobei die schon von *F. Kehrman* und *E. F. Engelke*¹⁾ beschriebenen methylierten Verbindungen IX und X entstanden.

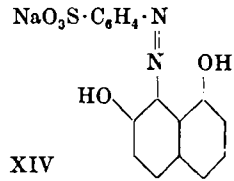
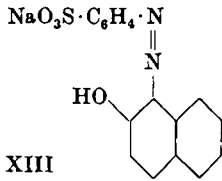
Für die Diazotierungsversuche²⁾ wurde der wasserlösliche Farbstoff III verwendet. Während o-Amino-azofarbstoffe der erneuten Diazotierung Schwierigkeiten bereiten, verläuft die Diazotierung der hier vorliegenden peri-Aminogruppe ganz normal, wenn man die Mischung von Farbstofflösung und Nitrit in gekühlte Salzsäure einträgt; es scheidet sich die ziegelrote Diazoverbindung aus. Sie ist trotz Anwendung von Salzsäure chlorfrei und demnach als inneres Diazonium-sulfonat XI oder in modernerer Schreibweise als dipolare Molekel XII zu formulieren. (Der ebenfalls denkbare Ringschluss zu einem Triazinderivat ist nicht eingetreten, was aus den Eigenschaften hervorgeht.)



Die Diazoverbindung ist ziemlich beständig, wie das nach Analogie mit ähnlichen inneren Diazoniumsalzen zu erwarten war. Sie verträgt Erwärmen mit Wasser auf etwa 50°, dann tritt leichte Stickstoffentwicklung ein. Beim Verkochen mit Alkohol wird die Diazogruppe eliminiert und man erhält den bekannten Farbstoff Orange II (Sulfanilsäure \longrightarrow β -Naphtol, Formel XIII).

¹⁾ B. 42, 352 (1909).

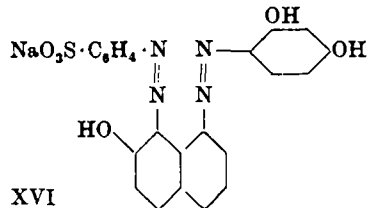
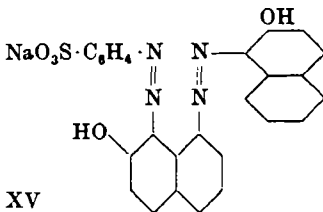
²⁾ Versuche, durch Kondensation der Aminogruppe mit Nitrosobenzol direkt zu peri-Disazofarbstoffen zu gelangen, führten nur zu schwarzen Harzen.



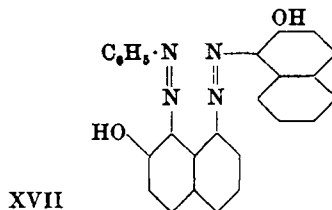
Beim Verkochen der Diazoverbindung mit Säuren wurde die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt und es entstand der braune ortho-peri-Dioxy-azofarbstoff XIV, allerdings nicht analysenrein.

Durch Alkalien wird die Diazoverbindung rasch zersetzt. Da die Kupplungen nicht besonders rasch verlaufen, können sie aus diesem Grunde nicht in alkalischer Lösung ausgeführt werden; man kuppelt daher bei schwach essigsaurer Reaktion, d. h. unter Zusatz von Natriumacetat. Gegen kalte Natriumacetatlösung ist die Diazoverbindung beständig.

Die Kupplung mit β -Naphtol in wasserhaltigem Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat ergab den braunen krystallisierten peri-Disazofarbstoff XV. Er färbt Wolle braun und ist auch etwas substantiv gegen Baumwolle. Kupplungen mit Dimethylanilin oder H-Säure gelangen nicht, dagegen liess sich die Diazoverbindung noch mit dem energisch kuppelnden Resorcin zu dem ebenfalls braunen peri-Disazofarbstoff XVI vereinigen.



Schliesslich wurde noch als Beispiel eines in Wasser unlöslichen peri-Disazofarbstoffs der Farbstoff XVII (Anilin \rightarrow Aminonaphtol \rightarrow β -Naphtol) dargestellt, der aus Farbstoff V durch Diazotierung in alkoholischer Lösung und Kupplung mit β -Naphtol leicht erhältlich war. Er ist in organischen Medien mit violettstichig brauner Farbe schwer löslich und färbt Paraffin gut, Acetatseide nur schwach.



Zusammenfassend lässt sich einstweilen sagen: Die bis jetzt dargestellten peri-Disazofarbstoffe sind braune bis violettstichig braune Wollfarbstoffe, soweit sie wasserlöslich sind. Die Kupplung verläuft nach beiden beschriebenen Methoden ziemlich träge; demnach scheint eine vorhandene Azogruppe dem Eintritt einer zweiten Azogruppe in peri-Stellung einen gewissen Widerstand entgegenzusetzen, der aber durch Anwendung geeigneter Komponenten überwunden werden kann.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel* sprechen wir für die freundliche Überlassung des Aminonaphtols unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

1-Amino-7-naphtol (II) und *1-Acetamino-7-naphtol* (IV).

Das technische 1-Amino-7-naphtol der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel wurde durch Umkrystallisieren aus viel 30-proz. Alkohol gereinigt. Es zeigte dann bei raschem Erwärmen den richtigen Smp. 206—207° (Zersetzung).

Das 1-Acetamino-7-naphtol, welches wir ebenfalls der *Gesellschaft für chemische Industrie* verdanken, wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und schmolz dann unter Zersetzung bei ca. 194°, während *P. Friedländer* und *S. Zinberg*¹⁾ den Smp. 165° und *F. Kehrmann* und *E. F. Engelke*²⁾ 164° angeben. Wahrscheinlich beruht die Divergenz auf einer neuerdings besseren Trennung der zur Darstellung dienenden beiden *Cleve-Säuren*. Zum Vergleich acetylierten wir freies Amino-naphtol nach *Kehrmann* und *Engelke*³⁾ und fanden für das Acetylderivat wieder den Smp. 194° (Mischprobe). Dass die Hydroxylgruppe frei ist, geht aus der Löslichkeit in kalter verdünnter Natronlauge und der unveränderten Fällbarkeit durch Säuren hervor. Weiterhin wurde das Acetamino-naphtol durch dreistündiges Erwärmen mit 10-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad verseift. Das beim Abstumpfen der Säure ausfallende Amino-naphtol zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 204° (Mischprobe).

A) Farbstoffe ohne Sulfogruppe.

peri-Aminoazofarbstoff aus Anilin und 1-Amino-7-naphtol (Formel V).

Eine aus 2 g Anilin bereitete Diazolösung wurde in eine auf -4° gekühlte Lösung von 3,4 g Aminonaphtol in 32 cm³ 10-proz. Natronlauge und 30 cm³ Wasser eingegossen. Unter geringer Entwicklung von Stickstoff fiel der violettbraune Farbstoff sofort aus. Zur Reinigung wurde er aus Pyridin umkrystallisiert. Die Analyse wurde mit einem identischen Produkt ausgeführt, das durch Verseifen der Acetylverbindung erhalten war (nächstes Präparat).

Farbstoff aus Anilin und 1-Acetamino-7-naphtol (Formel VI).

Eine aus 2 g Anilin bereitete Diazolösung wurde in die auf -4° gekühlte Lösung von 4 g 1-Acetamino-7-naphtol in 32 cm³ 10-proz. Natronlauge und 30 cm³ Wasser eingegossen. Sofort fiel — ohne Stickstoffentwicklung — der rote Farbstoff in voluminöser Form aus; er wurde nach einer halben Stunde abgesaugt und abgepresst. Die Paste wurde mit 100 cm³ Alkohol ausgekocht und heiss

¹⁾ B. 29, 41 (1896).

²⁾ B. 42, 352 (1909).

³⁾ B. 42, 351 (1909).

abgesaugt. Aus dem Filtrat krystallisierte 1 g Farbstoff. Die ungelöst gebliebene Hauptmenge liess sich aus 60 cm³ Eisessig umkrystallisieren und gab 3 g tiefrote Nadeln mit metallischem Glanz. Der Smp. lag bei 211°.

0,1350 g Subst. gaben 16,0 cm³ N₂ (12°, 744 mm)

C₁₈H₁₅O₂N₃ Ber. N 13,77 Gef. N 13,69%

In Seifenlösung zieht der Farbstoff mit orangeroter Farbe auf Acetatseide auf.

Verseifung zum peri-Aminoazofarbstoff V: 4 g Farbstoff wurden in 40 cm³ Eisessig unter Zusatz von 10 cm³ konz. Salzsäure fünf Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von 20 cm³ Wasser schieden sich beim Erkalten schwarze Krystalle ab, die aus Pyridin umkrystallisiert wurden. Der Farbstoff war mit dem auf direktem Wege erhaltenen identisch.

0,1282 g Subst. gaben 17,4 cm³ N₂ (11,5°, 739 mm)

C₁₆H₁₃ON₃ Ber. N 15,97 Gef. N 15,59%

In Seifenlösung suspendiert zieht der Farbstoff mit kräftig braunvioletter bis bordeauxroter Farbe auf Acetatseide.

2-Oxy-1,8-perimidin-chlorhydrat (VII) und 1,8-Perimidin-1,2-chinon (VIII).

5 g des rohen, bei 110° getrockneten peri-Amino-azofarbstoffs V wurden in 100 g 85-proz. Ameisensäure kalt gelöst, 20 g krystallisiertes Stannochlorid zugegeben und Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung erwärmte sich von selbst auf etwa 40°, indem die braune Farbe gelbstichiger wurde. Schliesslich wurde (ohne Einleiten) langsam erwärmt und zwei Stunden unter Rückfluss gekocht, mit dem doppelten Volum heissem Wasser verdünnt und die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzint. Das Zinnsulfid wurde nach dem Absaugen mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen und das gesamte Filtrat auf dem Wasserbad an der Pumpe bis zur Krystallisation eingedampft (etwa 80 cm³).

Nach dem Erkalten wurden die gelben Krystalle des Perimidins (1,8 g) abgesaugt, wiederholt in heissem Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure vorsichtig ausgefällt. Falls sich die Präparate durch Oxydation grünlich färben, können sie durch Lösen in angesäuertem Wasser und Kochen mit einer Spur Zinkstaub und nochmaliges Umfällen gereinigt werden. Die Analyse ergab, dass die Substanz auch nach dem Trocknen bei 90° noch etwas Wasser bzw. Salzsäure enthielt, doch konnte sie nicht ohne Zersetzung völlig getrocknet werden. Sie liess sich aber zum reinen Perimidin-chinon oxydieren (siehe unten).

Die wässrige Lösung gibt mit Ammoniak helle Flocken der Base, während sich die überstehende Lösung durch Oxydation an der Luft rasch tief bordeauxrot färbt. Mit Natronlauge geht alles in Lösung, und die Oxydation tritt sehr rasch ein. Beim Ansäuern schlägt die Farbe nach schmutzig grün um und ein dunkler Körper fällt aus.

Die bei der Gewinnung des Perimidin-chlorhydrats verbleibende wässrig-salzsäure Mutterlauge wurde im Vakuum weiter eingedampft und nach Zusatz von Alkali benzoiliert. Es wurden 5 g rohes bzw. 2,9 g reines Benzanilid (ber. 3,7 g) gefunden; andere Amide waren nicht vorhanden.

0,5 g Oxy-perimidin-chlorhydrat wurden in 50 cm³ Wasser gelöst, 30 cm³ Chloroform zugegeben und mit Eis gekühlt. Unter Rühren wurde eine gekühlte Mischung von 10 cm³ 10-proz. Natriumdichromatlösung und 10 cm³ 10-proz. Schwefelsäure zugesetzt.

Nach 10 Minuten wurde die wässrige Lösung vom Chloroform abgetrennt und noch zweimal mit frischem Chloroform ausgeschüttelt. Die gesamten Chloroformauszüge wurden mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Abdestillieren hinterblieben 0,2 g gelbes Perimidin-chinon, die aus 35 cm³ Alkohol umkrystallisiert wurden, wobei schöne messinggelbe Nadelchen erhalten wurden.

4,760 mg Subst. gaben 12,710 mg CO₂ und 1,345 mg H₂O

4,730 mg Subst. gaben 0,6664 cm³ N₂ (23°, 721 mm)

C ₁₁ H ₆ ON ₂	Ber. C 72,50	H 3,32	N 15,39%
	Gef. „ 72,81	„ 3,16	„ 15,54%

Die Substanz beginnt sich bei 200° ohne eigentliches Schmelzen zu zersetzen und ist bei 210° schwarz. Ausser in Chloroform und Alkohol ist sie etwas löslich in warmem Wasser und in Benzol. Kocht man eine konz. alkoholische Lösung mit Anilin und lässt stehen, so bildet sich langsam ein violettes Anil, das schliesslich auskrystallisiert. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Chinon im ersten Moment eine rötliche Lösung, die augenblicklich in Grün und endlich in ein grünstichiges Blau übergeht.

Oxy-methyl-perimidin (IX) und Oxy-methyl-perimidin-chinon (X).

Diese beiden Substanzen wurden bereits von *F. Kehrmann* und *E. F. Engelke*¹⁾ aus 1-Acetamino-8-nitroso-7-naphtol erhalten.

Wir lösten 6 g des Farbstoffs V (aus Anilin und Amino-naphtol) in 90 cm³ Eisessig, gaben 12 g Stannochlorid hinzu und leiteten 90 Minuten lang Chlorwasserstoff ein. Dabei fiel aus der anfangs dunkelvioletten Lösung ein rotbrauner Körper aus, der sich bei einstündigem Kochen mit kaffeebrauner Farbe wieder löste. Nach Verdünnen mit dem doppelten Volum warmem Wasser wurde eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Zinnsulfid nach Absaugen durch Verreiben mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen. Erst wenn das Wasser neutral ist, löst es grössere Mengen von Methyl-perimidin-chlorhydrat, die sonst hartnäckig im Zinnsulfid zurückbleiben. Auf Zusatz von Salzsäure krystallisieren 2,2 g schöne gelbe Nadeln, die aus heissem Wasser mit Salzsäure umgefällt werden.

0,1912 g Subst. gaben 19,8 cm³ N₂ (15°, 744 mm)

C ₁₂ H ₁₁ ON ₂ Cl	Ber. N 11,94	Gef. 11,81%
--	--------------	-------------

Die Überführung in das Perimidin-chinon wurde nach *F. Kehrmann* und *E. F. Engelke* mit guter Ausbeute durchgeführt. Das Chinon zeigte alle von diesen Autoren beschriebenen Eigenschaften (Zersp. ca. 175°, Anil, Färbung in konz. Schwefelsäure).

peri-Disazofarbstoff Anilin → *Aminonaphtol* → *β-Naphtol* (Formel XVII).

5 g des peri-Amino-azofarbstoffs V werden in 125 cm³ Alkohol und 5 cm³ konz. Salzsäure gelöst und bei 0° mit 4 cm³ einer 5-n. Natriumnitritlösung diazotiert. Zu der Diazolösung gibt man 2,5 g β-Naphtol in 20 cm³ Alkohol; schliesslich wird mit 30 cm³ 10-proz. alkoholischem Kaliumhydroxyd neutralisiert, wobei Kupplung eintritt und der dunkelbraune peri-Disazofarbstoff ausfällt. Der Farb-

¹⁾ B. 42, 352 (1909).

stoff ist wenig löslich in Pyridin, Alkohol, Benzol und Nitrobenzol. Zur Analyse wurde eine Probe aus Pyridin umkrystallisiert. In Seifenlösung suspendiert zieht er auf Acetatseide mit violettstichig brauner Farbe auf.

0,1140 g Subst. gaben 13,2 cm³ N₂ (14°, 740 mm)
 C₂₂H₁₈O₂N₄ Ber. N 13,40 Gef. N 13,16%

B) Farbstoffe mit Sulfogruppe.

*peri-Amino-azofarbstoff aus Sulfanilsäure und 1-Amino-7-naphtol*¹⁾
 (Formel III).

I. Direkte Darstellung: Zur Kupplung mit Diazo-sulfanilsäure verwendeten wir anfangs eine auf -4° gekühlte wässrig-alkalische Lösung des Amino-naphtols, doch tritt hierbei eine nennenswerte Stickstoffentwicklung ein. Wir arbeiteten daher bei -10°, wobei das Gefrieren der Masse durch Alkoholzusatz verhindert wurde.

12,8 g 1-Amino-7-naphtol (0,08 Mol) wurden in 160 cm³ 10-proz. Natronlauge, 140 cm³ Wasser und 100 cm³ Alkohol gelöst und auf -10° gekühlt. Dann wurde eine Diazosuspension, welche aus 16 g (wasserfreiem) sulfanilsaurem Natrium (0,08 Mol), 80 cm³ n. Natriumnitritlösung, 20 cm³ konz. Salzsäure und 100 cm³ Eiswasser dargestellt und gekühlt war, langsam eingetragen, so dass die Temperatur nie über -5° stieg. Auch hier war eine Stickstoffentwicklung nicht ganz zu vermeiden, auch nicht bei -10°. Dieselbe unterbleibt jedoch, wie unten gezeigt wird, wenn man den Umweg über das Acetamino-naphtol wählt.

Nach weiterem dreistündigen Rühren in der Kältemischung wurde über Nacht stehen gelassen, am andern Tag auf 60° erwärmt und der Farbstoff mit 100 g Kochsalz ausgesalzen. Er scheidet sich in fast schwarzen Kryställchen ab; die Ausbeute beträgt nur 15 g oder 51% der Theorie, doch ist der Farbstoff rein. Bessere Ausbeuten lassen sich nur auf Kosten der Reinheit erzielen. Für präparative Zwecke ist der Farbstoff direkt verwendbar; zur Analyse wurde er aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert.

0,1074 g Subst. gaben 10,8 cm³ N₂ (9°, 731 mm)
 0,1984 g Subst. gaben 0,1310 g BaSO₄
 C₁₆H₁₄O₄N₂SN_a Ber. N 11,51 S 8,78%
 Gef. „ 11,57 „ 9,07%

Der Farbstoff ist in Wasser mit rotvioletter Farbe leicht löslich. Beim Ansäuern fällt er in gelbbraunen, schwer filtrierbaren Flocken aus. Reiner Alkohol oder Aceton lösen ihn kaum.

Die 2-proz. Färbung auf Wolle im essigsaurigen Bad gibt ein braunstichiges Violett, das beim Nachchromieren in Braun übergeht.

II. Darstellung durch Verseifen der Acetaminoverbindung: Die aus 8 g sulfanilsaurem Natrium bereitete Diazoverbindung wurde bei -4° in eine Lösung

¹⁾ Er ist B. 29, 42 (1896) schon kurz erwähnt.

von 8 g 1-Acetamino-7-naphtol in 60 cm³ 10-proz. Natronlauge eingegossen. Die Kuppelung zu dem roten Farbstoff trat rasch und ohne Stickstoffentwicklung ein. Man kann den Acetamino-Farbstoff aus der sauren Lösung aussalzen, doch neigt er zur Harzbildung; daher wurde gleich zur alkalischen Verseifung übergegangen.

Nach Stehen über Nacht wurde er mit 50 cm³ konz. Natronlauge 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim teilweisen Neutralisieren mit 45 cm³ konz. Salzsäure fiel der peri-Aminoazofarbstoff (III) zunächst harzig aus, wurde aber über Nacht krystallin (16 g); er wurde nach der Reinigung mit dem direkt erhaltenen Produkt identisch befunden.

Diazoverbindung des peri-Aminoazofarbstoffs aus Sulfanilsäure und 1-Amino-7-naphtol (Formel XI bzw. XII).

3,7 g Farbstoff werden in 70 cm³ kaltem Wasser gelöst, mit 2 cm³ 5-n. Natriumnitritlösung versetzt und unter Rühren in eine Mischung von 15 cm³ 10-proz. Salzsäure und 45 cm³ Eiswasser eingegossen. Anfänglich beobachtet man eine braunrote Fällung der Farbsäure (bzw. ihres inneren Salzes), die nach einiger Zeit in eine ziegelrote Suspension übergeht. Bisweilen erfordert die Reaktion nur einige Minuten, meistens jedoch längere Zeit. Nach zwei Stunden wird die feinpulvrige Diazoverbindung durch ein gehärtetes Filter abgesaugt, die Paste in Alkohol suspendiert, wieder abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute hängt von der Reinheit des Ausgangsmaterials ab; aus umkrystallisiertem Farbstoff erhält man 3,2 g reine Diazoverbindung, aus nicht umkrystallisiertem etwa 2,3 g ziegelrotes Pulver.

0,1428 g Subst. gaben 0,0910 g BaSO₄

0,1234 g Subst. gaben 0,0788 g BaSO₄

C₁₆H₁₀O₁N₄S Ber. S 9,05 Gef. S 8,75; 8,77%

Eine Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach *Dumas* ergab zu niedrige Werte (14,0 anstatt 15,8%), da sich die Substanz in Berührung mit Kupferoxyd anscheinend schon vorzeitig zersetzt. Besser gelang die Bestimmung des Diazostickstoffs.

Die abgewogene Substanz wurde im Rundkölbchen mit 5 cm³ Alkohol überschichtet und ein Gläschen mit 3 cm³ dünner alkoholischer Cupro-oxydpaste aufrecht hineingestellt. Nach Verbinden mit einem *Kipp'schen* Apparat und dem Azotometer wurde die Luft durch luftfreies Kohlendioxyd verdrängt. Durch Neigen des Kölbchens wurde nun das Glas mit Cuprooxyd umgeworfen. Nachdem unter Eintauchen in heisses Wasser und Schütteln die Stickstoffentwicklung beendet war, wurde der Rest des Stickstoffs mit Kohlendioxyd in das Azotometer hinübergespült und über Kalilauge aufgefangen.

0,1750 g Subst. gaben 11,1 cm³ N₂ (10°, 735 mm)

C₁₆H₁₀O₄N₄S Ber. für 2 Atome N 7,91 Gef. N 7,31%

Die reine Diazoverbindung zeigt beim Erwärmen mit Wasser erst bei 50° eine leichte Stickstoffentwicklung; diese ist auch bei 100° zunächst nicht besonders stark, beschleunigt sich aber von selbst, bis die Substanz mit tieferer Farbe in Lösung gegangen ist. Beim Erwärmen mit Alkohol zeigt die Diazoverbindung erst bei 65—70° eine schwache Stickstoffentwicklung, diese tritt aber bei Gegenwart von Cuprooxyd schon bei ganz gelindem Erwärmen ein, indem Geruch nach Aldehyd auftritt. Ammoniak oder Natronlauge

lösen den Diazokörper mit dunkelroter Farbe, doch setzt rasch eine Stickstoffentwicklung ein, nach deren Beendigung die Farbe nach Braun verändert ist.

Verkochung der Diazoverbindung mit Alkohol zu Orange II.

Die ersten Versuche zur Verkochung mit Alkohol in Gegenwart von Cupro-oxypaste gaben eine Lösung, aus welcher der Farbstoff nur als Kupfersalz zu erhalten war. Das Kupfer liess sich mit Schwefelwasserstoff nicht direkt, sondern erst nach längerem Stehen an der Luft als Kupfersulfid abscheiden, hielt aber den Farbstoff so fest adsorbiert, dass er nicht in genügender Menge abgetrennt werden konnte.

Daher wurden weitere Verkochungen ohne Cupro-oxyd vorgenommen. Allerdings verlief die Reaktion mit Alkohol allein sehr träge, so dass 1 g Diazoverbindung mit 20 cm³ Alkohol fünf Stunden lang am Rückflusskühler gekocht werden mussten. Nach Kühlung und Zusatz von 40 cm³ Wasser wurde die Lösung mit 0,4 g Soda zur Bildung des Natriumsalzes versetzt und der Alkohol durch teilweises Eindampfen entfernt. Durch einige cm³ Kochsalzlösung wurde der Farbstoff zunächst harzig gefällt; er wurde mit Alkohol unter tropfenweisem Zusatz von Wasser bis zur eben erfolgten Lösung gekocht, von einer geringen Verunreinigung abfiltriert, verdünnt und sehr vorsichtig ausgesalzen. Durch wiederholtes Umfällen wurde ein Farbstoff erhalten, der färberisch identisch mit Orange II war. Das Absorptionsspektrum der Lösung stimmte ungefähr mit dem eines Vergleichspräparates überein, doch war augenscheinlich noch eine geringe Verunreinigung (geringer Braungehalt) vorhanden, so dass die Identifizierung nicht scharf war.

Verkochung der Diazoverbindung mit Säure zum ortho-peri-Dioxyazofarbstoff XIV.

4 g Diazokörper wurden in 40 cm³ kochende 10-proz. Schwefelsäure eingetragen und nach Beendigung der Stickstoffentwicklung erkalten gelassen, wobei ein schleimiger rotbrauner Farbstoff ausfiel, der durch Zusatz von Kochsalzlösung in eine plastische Masse verwandelt wurde. Letztere wurde in heissem Wasser gelöst, durch Zusatz von Natriumacetat in das Natriumsalz übergeführt und wieder ausgesalzen. Es entstand wieder eine plastische Masse, die beim Kochen mit Alkohol fest wurde und sich aus 60-proz. Alkohol umkrystallisieren liess, aber nur annähernd stimmende Analysenzahlen gab.

Die Wollfärbung ist braun. Zweckmässiger ist es, den peri-Amino-azofarbstoff V auf der Faser zu diazotieren und zu verkochen; man erhält dann ein Rotbraun, das beim Nachchromieren in Braun übergeht.

peri-Disazofarbstoff Sulfanilsäure \longrightarrow *Aminonaphtol* \longrightarrow *β -Naphtol*
(Formel XV).

In einer Lösung von 0,6 g β -Naphtol in 50 cm³ Alkohol werden 1,5 g der Diazoverbindung (XI) suspendiert. Auf Zusatz einer Lösung von 1,5 g krystallisiertem Natriumacetat in 5 cm³ Wasser tritt Dunkelfärbung ein. Die Suspension wird mehrere Stunden gerührt, wobei die Kupplung eintritt und die Flüssigkeit sauer

reagiert. Am andern Tag wird der abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und filtriert. Alkohol fällt den Farbstoff schleimig, während ein vorsichtiger Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung eine vollständige krystalline Fällung hervorruft.

Beim Umkrystallisieren aus reinem heissem Wasser (30 cm³) erhält man den Farbstoff nur als Gel; setzt man aber der heissen Lösung nur 5 cm³ Kochsalzlösung zu, so erhält man ihn in prächtigen dunklen Nadelchen.

Bei andern Darstellungen wurde weniger Alkohol und mehr Wasser verwendet, indem der Ansatz 0,6 g Naphtol in 25 cm³ Alkohol, 1,5 g Diazoverbindung und 2,5 g Natriumacetat in 25 cm³ Wasser enthielt. Über Nacht fiel der Farbstoff grösstenteils krystallinisch aus. Durch Erwärmen auf 60° und Erkalten wurden 1,2 g krystallisierter Farbstoff erhalten, der aus 20 cm³ 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Bei grösseren Ansätzen muss mit Eis gekühlt werden, um eine Stickstoffentwicklung zu vermeiden.

0,1296 g Subst. gaben	12,1 cm ³ N ₂	(10°, 732 mm)
0,1414 g Subst. gaben	0,0630 g BaSO ₄	
C ₂₆ H ₁₇ O ₅ N ₄ SNa	Ber. N 10,77	S 6,17%
	Gef. „ 10,72	„ 6,12%

Der Farbstoff besteht aus schwarzen Nadelchen mit bronzenähnlichem Glanz. In kaltem Wasser löst er sich mit brauner Farbe. Verdünnte Säure fällt ihn mit schwarzbrauner Farbe quantitativ aus. Alkalien verändern den Farbton der Lösung nach rotbraun bis violettbraun, doch scheint diese Veränderung mehr vom Dispersitätsgrad abzuhängen, da beim Erwärmen der neutralen Lösung ein ähnlicher Effekt eintritt, der beim Erkalten wieder zurückgeht.

Auch hier wurde die Spaltung zum Perimidin (VII) ausgeführt, doch ist dieses von dem beigemengten 1-Amino-2-naphtol und der Sulfanilsäure schwer zu trennen.

peri-Disazofarbstoff Sulfanilsäure → *Aminonaphtol* → *Resorcin*
(Formel XVI).

3 g der festen Diazoverbindung (XI) wurden in einer Lösung von 1 g Resorcin in 25 cm³ Alkohol suspendiert und unter Rühren eine Lösung von 5 g Natriumacetat in 25 cm³ Wasser zugegeben. Nach weiterem vierstündigen Rühren liess man über Nacht stehen und saugte den Farbstoff ab; 2,7 g. Zur Reinigung wurde er in 30 cm³ heissem 60-proz. Alkohol gelöst, filtriert und zur besseren Krystallisation mit 30 cm³ Alkohol versetzt. Der hyroskopische Farbstoff wurde zur Analyse 4 Stunden bei 130° getrocknet.

0,1340 g Subst. gaben	14,0 cm ³ N ₂	(12°, 737 mm)
0,1806 g Subst. gaben	18,0 cm ³ N ₂	(13°, 738 mm)
0,0880 g Subst. gaben	0,0436 g BaSO ₄	
C ₂₂ H ₁₆ O ₆ N ₄ SNa	Ber. N 11,52	S 6,60%
	Gef. „ 11,95; 11,38	„ 6,81%

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Zur Kenntnis der Chlorierung von Aluminiumoxyd mit Chlor und Kohlenoxyd

von W. D. Treadwell und L. Terebesi.

(28. IX. 32.)

Durch mässiges Erhitzen von Aluminiumoxyd in einem Strom von Chlor und Kohlenoxyd kann die Bildung von Aluminiumchlorid leicht so geleitet werden, dass die Gase quantitativ im Sinne von Gleichung (2) reagieren. Nach der hohen Wärmetönung der Reaktion und dem entsprechend kleinen Wert der Gleichgewichtskonstanten¹⁾ bei mittleren Temperaturen war dieser Befund zu erwarten:

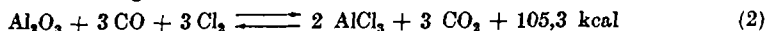
$$\log K_p = -\frac{105300}{4,571 \cdot T} + 1,75 \cdot \log T + 4,7 \quad \dots \quad (1)$$

woraus z. B.

$$\log K_p \text{ bei } 600^\circ \text{ C} = -16,5.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt indessen sehr stark von der Natur der angewandten Tonerde ab, was mit Rücksicht auf die erhebliche Energiedifferenz zwischen γ - und α -Tonerde (ca. 3,4 kcal²⁾) plausibel erscheint. Bei dieser Umwandlung steigt die Dichte der Tonerde um den grossen Betrag von 15,8 Proz. (von 3,42 bis 3,96³⁾).

Die Aktivierung der Gasmolekeln, welche mit der Tonerde in Reaktion treten, erfolgt im wesentlichen bei ihrer Adsorption. Nun wird bei der Umwandlung der γ -Tonerde in die reaktionsträge α -Form die Fähigkeit der Adsorption von Gasen bedeutend vermindert. Man versteht daher, dass die Geschwindigkeit der Chlorierung im Sinne der Gleichung:



sehr empfindlich von der Natur der angewandten Tonerde abhängen muss.

Da bei heterogenen Reaktionen gewöhnlich relativ kleine Aktivierungswärmen in Betracht kommen, muss die obenerwähnte Umwandlungsenergie der Tonerde von ca. 3,4 kcal schon einen erheblichen Bruchteil der nötigen Aktivierungsenergie ausmachen, so dass, zumal bei mässigen Temperaturen, auch die energetische Wahrscheinlichkeit der Umsetzung mit der inaktiven Tonerde erheblich kleiner sein muss.

¹⁾ Vgl. *Treadwell und Terebesi*, *Helv.* 15, 1053 (1932).

²⁾ *A. Büchner*, zitiert in *Landolt-Börnstein-Tabellen*, *Erg.-Bd. II, 2*, S.1495 (1931).

³⁾ Vgl. *W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel*, *Z. anorg. Ch.* 186, 379 (1930).

Die Umwandlung der γ -Tonerde in die α -Form erfolgt von 600° an mit merklicher Geschwindigkeit¹⁾, ohne dass hiermit eine bestimmte untere Grenze festgelegt ist. Nach orientierenden Versuchen, die wir ausgeführt haben, geht die Umwandlung beim Glühen im Chlorstrom entschieden leichter als in einer Stickstoffatmosphäre. Es wäre daher wohl möglich, dass die Chlorierung nach Gleichung (2) die Umwandlung der γ -Tonerde in die α -Form begünstigt, so dass die Geschwindigkeit der Chlorierung einen anomalen Temperaturverlauf zeigen müsste. Wir haben daher eine Reihe von Chlorierungsversuchen ausgeführt, bei welchen verschiedene Tonerdesorten von bekannter Herstellung auf ihr Verhalten im Kohlenoxyd- und Chlorstrom untersucht worden sind.

Ausserdem haben wir vergleichende Versuche über die Chlorierungsgeschwindigkeit mit einem Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd einerseits und mit Phosgen anderseits ausgeführt.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung wurden gleiche Proben von ausgeglühtem Aluminiumoxyd im Bereich von 325° bis 980° in einem raschen Strom von Kohlenoxyd und Chlor erhitzt. Als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit diente die Gewichtsabnahme der Tonerde, welche in Abständen von 5 bis 180 Min. bestimmt wurde. In dieser Weise wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt mit Aluminiumoxyd-Proben von 0,4 bis 0,9 g. Innerhalb einer Versuchsreihe kamen natürlich gleich grosse Proben zur Anwendung. In den einzelnen Reihen wurde die Grösse der Einwage dem zu erwartenden Abbau gemäss etwas variiert, derart, dass der Grad des Abbaus möglichst wenig schwankte. Dementsprechend wurde auch bei den verschiedenen Proben der untersuchten Tonerden die Reaktionszeit der Angreifbarkeit angepasst. Bei den aktivsten Tonerden und beim Bauxit genügten Reaktionszeiten von 30 Minuten, während mit Schmirgel die Reaktionszeit für die einzelnen Kurvenpunkte auf 120 Minuten ausgedehnt werden musste. Zwei weitere Proben von hydratischer Tonerde wurden durch längeres Glühen bei 950° und nachherige teilweise Chlorierung vorbehandelt. Bei diesen Proben kamen Reaktionszeiten von je 60 Minuten zur Anwendung.

Zur Ausführung der Bestimmung wurde die abgewogene Probe, in einem Quarzschiffchen, zunächst im Stickstoffstrom auf die gewünschte Temperatur erhitzt, die mit einem Thermoelement unmittelbar über der Mitte des Schiffchens gemessen wurde. Nachdem konstante Temperatur erreicht war, wurde der Gasstrom auf das Chlor-Kohlenoxyd-Gemisch umgestellt (40—50 cm³ Chlor und 80—100 cm³ Kohlenoxyd pro Minute). Die Geschwindigkeit der Gase

¹⁾ Vgl. z. B. W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel, Z. anorg. Ch. **186**, 373 (1930), und die weitere Literatur bei L. Terebesi, Diss. 1932.

war so bemessen, dass nur ein kleiner Teil (maximal $\frac{1}{5}$ des Chlors) davon verbraucht, die Zusammensetzung also nicht stark verändert wurde. Genau nach Ablauf der gewählten Versuchsdauer wurde wieder auf Stickstoff umgestellt und das Schiffchen im Stickstoffstrom erkalten gelassen. Bei den tieferen Temperaturen war es nötig, die Erhitzung im Stickstoffstrom noch einige Zeit fortzusetzen, um das in der Reaktionsmasse adsorbierte Aluminiumchlorid vollständig zu verflüchtigen. Bei den Chlorierungen über 600° verlor das Schiffchen gewöhnlich einige Milligramm an Gewicht, was bei der Bestimmung der Gewichtsabnahme der Tonerde jeweils berücksichtigt wurde.

Über die Tonerden, welche zu den Chlorierungsversuchen verwendet worden sind, orientiert Tabelle 1, in welcher auch die jeweilige Dauer der Chlorierung und die Grösse der Einwage verzeichnet sind.

Tabelle 1.

Nr.	Herstellungsart der Tonerde	Dauer Min.	Einwage g	Figur Nr.
I	Rückstand einer Chlorierung von <i>Siegfried</i> -scher Tonerde mit Kohlenoxyd und Chlor während 7 Stunden bei $400-975^{\circ}$. Nachher bei ca. 950° während 4 Stunden geglüht	60	0,400	1
II	Die gleiche Probe wie I, nur 2 Stunden bei 950° geglüht	60	0,400	1
III	Tonerde von <i>Siegfried</i> , während 6 Stunden bei 900 bis 1000° geglüht	30	0,500	1
IV	Tonerde von <i>Siegfried</i> , während 10 Stunden bei 950° im Stickstoffstrom geglüht	30	0,500	1
V	„Korund“: künstlicher Schmirgel, während 12 Stunden bei 975° im Chlorstrom geglüht	120	0,500	1
VI	„Bauxit“: Bauxit, während 7 Stunden bei 965° im Chlorstrom geglüht	30	0,900	1
VII	Tonerde von <i>Siegfried</i> , während 7 Stunden bei $900-975^{\circ}$ geglüht	variiert	0,900	2, 3, 4
VIII	Tonerde von <i>Siegfried</i> , während $\frac{1}{2}$ Stunde mit verdünntem HCl gekocht, ausgewaschen und während 7 Stunden bei 950° geglüht	variiert	0,900	—

Die Tonerde der Firma *Siegfried*, Zofingen, die wir als Ausgangsmaterial verwendet haben, enthielt nur noch ganz geringe Spuren von Eisen, Chlor und Natrium. Das Präparat war erhalten worden durch Fällung von Natriumaluminat-Lauge mit Kohlendioxyd und

nachheriges Erhitzen des Niederschlages bei Rotglut¹⁾. Durch verschieden langes Glühen, gemäss der Tabelle 1, haben wir die Aktivität des Präparates variiert.

Als „Korund“ diente ein Schmirgelpulver (120 Minuten-Schmirgel für metallographische Zwecke). Zur Befreiung von Eisen wurde die Probe während 12 Stunden bei 975° im Chlorstrom geglüht, wobei der grösste Teil des Eisens sich als Trichlorid verflüchtigte²⁾. Als „Bauxit“ diente ein hellgelbes pulverförmiges Muster (Glühverlust 12,8; SiO₂ 4,3; Fe₂O₃ 20,3; TiO₂ 3,0; und Al₂O₃ 59,6%), welches durch Chlorierung während 7 Stunden bei 965° vom grössten Teil des Eisens befreit worden war.

Die Abbaugeschwindigkeit unserer Tonerden in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Fig. 1 dargestellt. Die Bezifferung der Kurven bezieht sich auf die Angaben über die verwendeten Tonerden in Tabelle 1. IV A stellt eine Chlorierung von Tonerde IV dar, die in einem Phosgenstrom von 20—25 cm³ pro Minute ausgeführt worden ist.

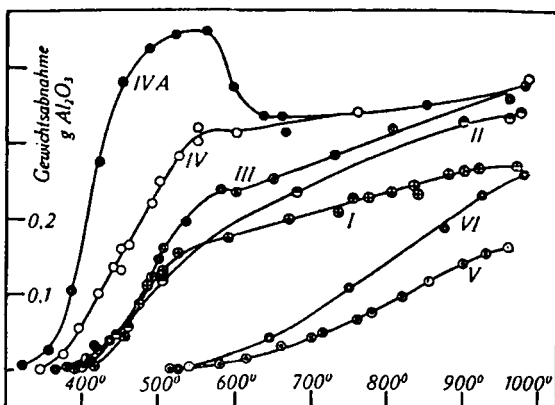


Fig. 1.

Wie zu erwarten war, ging der Abbau beim „Korund“ (V) am langsamsten; er begann erst von 500° an merklich zu werden. Auch beim „Bauxit“ (VI) wurde der Angriff erst von 500° an bemerkbar. Der Abbau erfolgte dann aber etwa dreimal so schnell wie beim „Korund“.

Deutlich verschieden von den Kurven V und VI sind die Abbaugeschwindigkeiten mit den mässig geglühten, künstlich hergestellten Tonerden I—IV. Diese zeichnen sich zunächst durch einen wesentlich früheren Beginn der Reaktion, im Bereich von 325—400° aus.

¹⁾ Nach der freundlichen Mitteilung der Firma *Siegfried*, Zofingen, für die wir bestens danken.

²⁾ W. Kangro und R. Flüge, Z. El. Ch. 35, 189 (1929).

Die Kurven zeigen alle einen charakteristischen exponentiellen Anstieg etwa zwischen 400 und 500°. Zwischen 500 und 570° werden die Kurven dann flacher, derart, dass sie oberhalb 1000° mit den Kurven der reaktionsträgen Proben V und VI zum Schnitt kämen, was nicht verständlich wäre. Daraus ist zu entnehmen, dass die Verflachung der Kurven I—IV durch den weit vorgeschrittenen Verbrauch der vorgelegten Tonerden bedingt ist. Extrapoliert man die Geschwindigkeiten auf die unveränderten Einwagen, so bleiben die Kurven I—IV bis zu 1000° hinauf steiler als V und VI.

Ganz besonders interessant ist der extrem rasche Abbau von Tonerde IV, den wir im Phosgenstrom beobachtet haben (IVA). Wie man sieht, verläuft die Chlorierung bis 550° mit rasch ansteigender Geschwindigkeit, und zwar bedeutend schneller als mit Kohlenoxyd und Chlor. Im Gegensatz zu den übrigen Kurven folgt dann zwischen 550° und 700° ein schroffer Abfall, wobei die Chlorierungsgeschwindigkeit genau in diejenige der Tonerde IV mit Kohlenoxyd und Chlor einmündet. Das Gebiet der erhöhten Geschwindigkeit von Kurve IV A fällt mit dem Existenzbereich des Phosgens zusammen.

Durch den Abbau des Aluminiumoxyd-Gitters ist die aktive Oberfläche, an der sich die Reaktion abspielt, in dauernder Veränderung begriffen, so dass, auch bei konstanter Temperatur, mit einer zeitlichen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit gerechnet werden muss. Zur Prüfung dieser Frage haben wir eine weitere Reihe von Chlorierungen mit Kohlenoxyd und Chlor ausgeführt, bei denen die Chlorierungsgeschwindigkeit in Funktion der Zeit bestimmt wurde, und zwar bei verschiedenen Temperaturen.

Zu diesen Chlorierungsversuchen benützten wir wiederum *Siegfried'sche* Tonerde, die zuvor während 7 Stunden bei ca. 950° ausgeglüht worden war (Tonerde VII von Tab. 1). Zu jedem Versuch wurden 0,9 g Tonerde angewandt. Die Versuchsdauer wurde so klein gewählt, dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit deutlich hervortrat. Das Ergebnis dieser Versuche ist in den Figuren 2—4 dargestellt.

Es lassen sich deutlich 2 Typen von Kurven unterscheiden: Die bei den höchsten Temperaturen (975° und 810°) aufgenommenen Kurven zeigen von Anfang an einen mit der Zeit proportional verlaufenden Abbau der Tonerde. Erst gegen Schluss des Versuches, in dem Mass, wie sich die vorgelegte Tonerde erschöpft, werden die Kurven flacher.

Im Gegensatz hierzu zeigen die bei den tieferen Temperaturen aufgenommenen Kurven einen autokatalytischen Anstieg der Abbaugeschwindigkeit, der umso später einsetzt, je tiefer die Temperatur gewählt ist. Dieser Kurventypus erscheint im Temperatur-

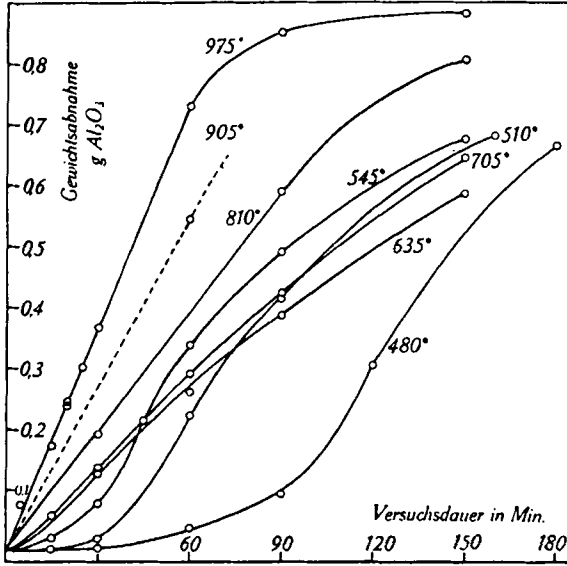


Fig. 2.

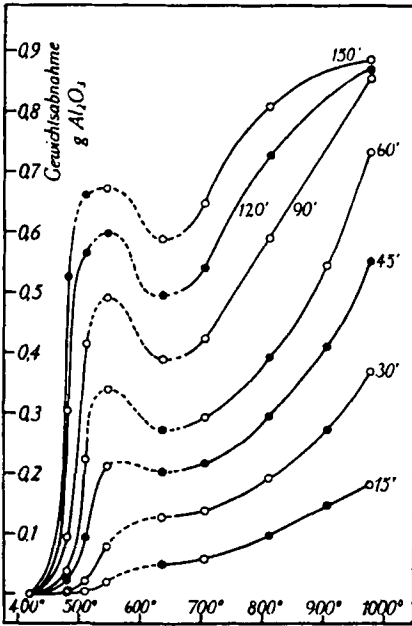


Fig. 3.

- experimentell bestimmt
- aus Fig. 2 entnommen.

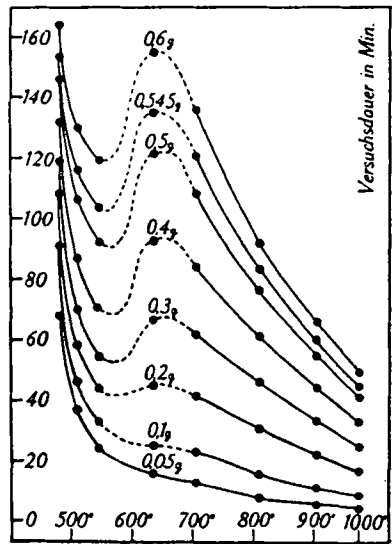


Fig. 4.

gebiet von 480—705°. Der Reaktionsverlauf weist auf die Bildung einer besonders reaktionsfähigen Schicht auf der Tonerde hin, die sich im Laufe des Versuches vergrössert¹⁾. Um eine blossе Anätzung der Tonerdeoberfläche dürfte es sich dabei kaum handeln. Eher käme wohl die Bildung einer minimalen Schicht von aktiver Kohle in Betracht, die allmählich auf der Tonerde durch Zersetzung von Kohlenoxyd nach dem Generatorgasgleichgewicht gebildet wird. In der Tat konnten wir bei den tieferen Temperaturen gelegentlich eine Graufärbung der Tonerde bei der Chlorierung bemerken. An der wachsenden Berührungsfäche dieser Kohleschicht könnte sehr wohl der Abbau der Tonerde merklich begünstigt sein.

Für die Beurteilung des Reaktionsmechanismus ist dann vor allem das Gebiet der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten von Bedeutung. Hier fällt besonders auf, dass die Kurven bei 510° und 545° diejenigen der nächst höheren Temperaturen von 635° und 705° infolge ihres steileren Anstiegs zu schneiden vermögen.

Besonders übersichtlich werden die Verhältnisse, wenn man Versuche mit gleicher Chlorierungsdauer und variierter Temperatur zu Kurven vereinigt, wie das in Fig. 3 geschehen ist. Das prägnante Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in Fig. 3 erscheint durchwegs bei ca. 550°; bei den kürzesten Chlorierungszeiten ist es weniger ausgeprägt. Dem Maximum folgt dann bei 635° ein ebenso prägnantes Minimum.

Ein ähnliches Bild von der Reaktionsgeschwindigkeit erhält man, wenn die Zeiten, die bei verschiedenen Temperaturen zu gleichem Abbau der Tonerde führen, gegen die Temperatur aufgetragen werden, wie in Fig. 4. Die Höchstwerte der Reaktionsgeschwindigkeit erscheinen in diesem Fall als Minima in den Kurven, und die tiefsten Werte als Maxima. Hier sieht man, dass diese Extremwerte der Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch den Grad des Abbaus bedingt sein können.

Eine Wiederholung der obigen Chlorierungsversuche mit Tonerde VIII, die wesentlich reaktionsfähiger war als Tonerde VII, ergab zwar auch ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei 550—600° und ein Minimum bei 650—700°. Die Unterschiede waren indessen weniger scharf ausgeprägt als bei Tonerde VII. Im Gegensatz aber zum Verhalten der letzteren, wurden jetzt die Extremwerte der Geschwindigkeit bei 15- und 30-Minuten-Versuchen beobachtet, während bei länger dauernden Chlorierungen das Bild eines normalen Abbaus erhalten wurde.

Eine Anzahl sehr schöner *Röntgen*-Aufnahmen (Pulverdiagramme) von unseren Tonerden verdanken wir Herrn Dr. E. Branden-

¹⁾ I. Langmuir, Am. Soc. 38, 2263 (1916).

berger¹⁾. Praktisch reine γ -Tonerde wurde bei 680° zu 99,6% durch Chlorierung verflüchtigt und das Röntgenbild des Rückstandes mit demjenigen des Ausgangsmaterials verglichen. Es zeigte sich eine deutliche Verschärfung der Linien, also gröbere Körner im Rückstand, jedoch noch keine merkliche Bildung von α -Tonerde.

Sowie die Chlorierung aber bei höheren Temperaturen ausgeführt wird, so treten im Rückstand deutlich die Linien der α -Tonerde auf. Unsere Tonerde IV hinterliess nach einer Chlorierung bei 965°, wobei 86,5% verflüchtigt wurden, einen Rest, der fast ganz aus α -Tonerde bestand und die Linien der γ -Tonerde nur noch sehr schwach zeigte. Die Tonerde I mit starken α -Linien und diffusen γ -Linien zeigte bei der Chlorierung einen normalen Abbau. Tonerde VII dagegen mit diffusen α -Linien und klaren γ -Linien, zeigte bei der Chlorierung ein deutliches Maximum und Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit. Wenn auch diese orientierenden Röntgen-Untersuchungen darauf hinzuweisen scheinen, dass der Reaktionsverlauf bei der Chlorierung im engen Zusammenhang mit der Struktur der Tonerde steht, könnte doch erst eine wesentliche Verfeinerung der Beobachtung zu entscheidenden Schlussfolgerungen führen.

Die Tonerde VII, welche die obenerwähnten abnormen Abbauverhältnisse gezeigt hat, muss nach ihrer Herstellungsweise aus einem Gemisch der γ - und α -Modifikation bestanden haben. An Hand der Versuche von W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel²⁾ lässt sich abschätzen, wenn man die Erhitzungszeiten mit der unsrigen vergleicht, dass unsere Tonerde VII im Maximum etwa 15% α -Tonerde enthalten konnte. Zu dieser Abschätzung passte auch gut das Röntgen-Bild von E. Brandenberger.

Diese Heterogenität des Materials liefert indessen keine Erklärung für den abnormalen Verlauf seiner Chlorierung; diese könnte wohl einen deutlichen Knick in den Geschwindigkeitskurven erklären, nicht aber die Extremwerte von Fig. 3.

Theoretische Betrachtungen.

Der Maximalwert der Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung liegt im selben Temperaturgebiet, in welchem nach Fig. 1, IV A das Phosgen seine maximale Chlorierungsgeschwindigkeit ausübt. Es wäre daher auch denkbar, dass die Reaktionsmaxima bei Tonerde VII und VIII durch die optimale Bildung von Phosgen im Chlorierungsgas bedingt werden.

¹⁾ Die Aufnahmen wurden im Laboratorium von Herrn Prof. P. Niggli ausgeführt. Ihm sowohl wie Herrn Dr. Brandenberger möchten wir für ihre Hilfe unseren besten Dank aussprechen.

²⁾ loc. cit.

Dass die Chlorierung durch Phosgen begünstigt wird, erscheint aus reaktionskinetischen Gründen sehr einleuchtend¹⁾. Auch bei anderen Chlorierungsreaktionen hat sich Phosgen aktiver gezeigt als ein Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor²⁾.

Nun treten aber die Maxima der Reaktionsgeschwindigkeit in Fig. 3 bei den kürzesten Versuchszeiten von 15 und 30 Min. kaum mehr hervor. Dies ist offenbar ein Hinweis darauf, dass das entstehende Phosgen an der Grenzschicht der aktiven Kohle (aus dem Kohlenoxyd) und der Tonerde wirksam ist.

Das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit könnte mit dem raschen Verschwinden des Phosgens mit steigender Temperatur zusammenhängen³⁾.

Als weitere Erklärung für das merkwürdige Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit könnte angenommen werden, dass im Bereich von 500 bis 550° eine Rekrystallisation oder noch eher eine Änderung im Gitter der Tonerde eintritt, welche die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dann erst nach einer beträchtlichen weiteren Steigerung der Temperatur wieder zunehmen⁴⁾. Bei den Chlorierungen mit kurzer Versuchsdauer, bei welchen die Extremwerte fehlten, reichte offenbar die Zeit zur Veränderung der Tonerde noch nicht aus. Obgleich die Pulverdiagramme nach *Debye-Scherrer* noch keinen sicheren Entschaid geliefert haben, neigen wir doch zu der Auffassung, dass die Desaktivierung der Tonerde, welche das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit verursacht, in einer oberflächlichen Umwandlung des Präparats in die α -Modifikation besteht. Gestützt wird diese Annahme durch die oben schon erwähnte Beobachtung von *Biltz, Lemke* und *Meisel*, wonach diese Umwandlung schon von 600° an nachweisbar ist.

Zusammenfassung.

Die Chlorierung von γ -Tonerde mit Kohlenoxyd und Chlor verläuft oberhalb von ca. 800° proportional mit der Zeit und verlangsamt sich nur in dem Masse, wie die Reaktionsmasse aufgebraucht wird. Je tiefer die Temperatur der Chlorierung gewählt wird, desto deutlicher verläuft sie mit autokatalytischer Beschleunigung. Als Ursache hierfür könnte die Entstehung einer minimalen Schicht von aktiver Kohle in Betracht kommen, die sich durch

¹⁾ Vgl. hierzu *M. Bodenstein* und *H. Plaut*, *Z. physikal. Ch.* **110**, 399 (1924).

²⁾ Vgl. z. B. *P. P. Budnikoff* und *E. A. Schilow*, *Z. angew. Ch.* **37**, 1018 (1924); *P. P. Budnikoff*, *Ch. Z.* **49**, 431 (1925).

³⁾ Über das Existenzgebiet des Phosgens vgl. z. B. *A. Stock*, *W. Wustrow*, *H. Lux* und *H. Ramser*, *Z. anorg. Ch.* **194**, 140 (1931).

⁴⁾ Vgl. hiermit das abnormale Verhalten des Silbercarbonats bei der thermischen Dissoziation nach *Centnerszwer* und *Bruzs*, *Z. physikal. Ch.* **123**, 111 (1926).

Zersetzung von Kohlenoxyd auf der Tonerde bildet. Der zeitliche Anstieg der Chlorierungsgeschwindigkeit würde dann durch das Anwachsen der reaktionsfähigen Grenzschicht: Tonerde/Kohle verursacht.

Es wurde gezeigt, dass die Chlorierung von γ -Tonerde in der Nähe von 550° ein Maximum und etwa bei 650° ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Das Minimum fällt in das Temperaturgebiet, in welchem die Umwandlung der γ -Tonerde in die reaktionsträge α -Modifikation besonders unter dem Einfluss der Chlorierung einsetzt.

Mit Phosgen verläuft die Chlorierung wesentlich schneller als mit Kohlenoxyd und Chlor. Das Maximum der Chlorierungsgeschwindigkeit liegt im Existenzgebiet des Phosgens, wiederum bei ca. 550°. Bei höheren Temperaturen sinkt dann die Reaktionsgeschwindigkeit wieder und nähert sich bei 700° derjenigen mit Kohlenoxyd und Chlor.

Bei der Ausführung unserer Chlorierungsversuche wurden wir von den Herren cand. ing. chem. I. H. Perié und A. H. Rierink aufs eifrigste unterstützt.

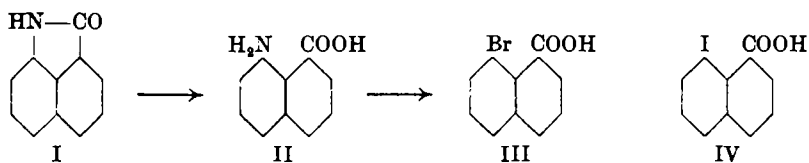
Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Sur les acides 8-bromo- et 8-iodo-1-naphtoïque

par Henri Goldstein et Pierre Francey.

(7. X. 32.)

L'acide 8-bromo-1-naphtoïque (III) a été obtenu récemment par *Whitmore* et *Fox*¹⁾ en traitant l'acide anhydro-8-oxymercuri-1-naphtoïque par le brome; *Rule* et *Barnett*²⁾ l'ont préparé en faisant agir le bromure de thionyle sur l'acide 8-nitro-1-naphtoïque et ils ont, d'autre part, précisé les indications des auteurs précédents. Nous décrivons ici une nouvelle méthode de préparation, basée sur la réaction de *Sandmeyer*: l'acide 8-amino-1-naphtoïque (II), obtenu par saponification du naphlostyrile (I), a été diazoté et traité par le bromure cuivreux.



¹⁾ Am. Soc. 51, 3363 (1929).

²⁾ Soc. 1932, 175.

Zersetzung von Kohlenoxyd auf der Tonerde bildet. Der zeitliche Anstieg der Chlorierungsgeschwindigkeit würde dann durch das Anwachsen der reaktionsfähigen Grenzschicht: Tonerde/Kohle verursacht.

Es wurde gezeigt, dass die Chlorierung von γ -Tonerde in der Nähe von 550° ein Maximum und etwa bei 650° ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Das Minimum fällt in das Temperaturgebiet, in welchem die Umwandlung der γ -Tonerde in die reaktionsträge α -Modifikation besonders unter dem Einfluss der Chlorierung einsetzt.

Mit Phosgen verläuft die Chlorierung wesentlich schneller als mit Kohlenoxyd und Chlor. Das Maximum der Chlorierungsgeschwindigkeit liegt im Existenzgebiet des Phosgens, wiederum bei ca. 550°. Bei höheren Temperaturen sinkt dann die Reaktionsgeschwindigkeit wieder und nähert sich bei 700° derjenigen mit Kohlenoxyd und Chlor.

Bei der Ausführung unserer Chlorierungsversuche wurden wir von den Herren cand. ing. chem. I. H. Perié und A. H. Rierink aufs eifrigste unterstützt.

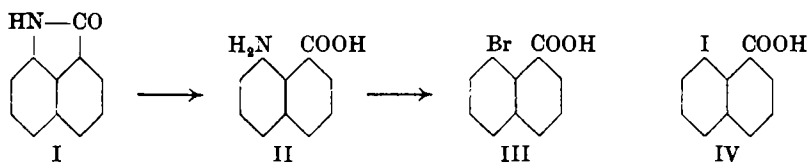
Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Sur les acides 8-bromo- et 8-iodo-1-naphtoïque

par Henri Goldstein et Pierre Francey.

(7. X. 32.)

L'acide 8-bromo-1-naphtoïque (III) a été obtenu récemment par *Whitmore* et *Fox*¹⁾ en traitant l'acide anhydro-8-oxymercuri-1-naphtoïque par le brome; *Rule* et *Barnett*²⁾ l'ont préparé en faisant agir le bromure de thionyle sur l'acide 8-nitro-1-naphtoïque et ils ont, d'autre part, précisé les indications des auteurs précédents. Nous décrivons ici une nouvelle méthode de préparation, basée sur la réaction de *Sandmeyer*: l'acide 8-amino-1-naphtoïque (II), obtenu par saponification du naphlostyrile (I), a été diazoté et traité par le bromure cuivreux.



¹⁾ Am. Soc. 51, 3363 (1929).

²⁾ Soc. 1932, 175.

L'acide 8-iodo-1-naphtoïque (IV) était inconnu; nous l'avons préparé, d'après la méthode générale, en diazotant l'acide 8-amino-1-naphtoïque (II) et traitant le diazoïque par l'iodure de potassium.

Lorsqu'on chauffe l'acide 8-iodo-1-naphtoïque avec de l'alcool méthylique ou éthylique, en présence d'un acide minéral, l'éthérification ne se produit pas; le même phénomène d'empêchement stérique a été constaté précédemment par divers auteurs dans le cas des acides chloré¹⁾ et bromé²⁾ correspondants.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide 8-bromo-1-naphtoïque (III).

Le naphlostyrile technique³⁾ a été purifié par cristallisation dans un grand volume d'eau bouillante.

On chauffe trois heures à l'ébullition 5 gr. de naphlostyrile avec 4 gr. de soude caustique et 200 cm³ d'eau; on obtient ainsi une solution du sel sodique de l'acide 8-amino-1-naphtoïque⁴⁾. Pour la diazotation, cette solution est additionnée de 2 gr. de nitrite de sodium et introduite à 0° dans un mélange de 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 40 cm³ d'eau; l'opération est effectuée dans un appareil muni d'un agitateur mécanique et dure une demi-heure.

D'autre part, on prépare une solution de bromure cuivreux d'après *Vanino*⁵⁾: on verse 5 cm³ de brome sur 15 gr. de poudre de cuivre, en refroidissant; la masse est additionnée peu à peu de 25 gr. de bromure de sodium, puis d'un mélange de 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 10 cm³ d'eau; on chauffe à reflux jusqu'à ce que le brome soit complètement utilisé et qu'une prise d'essai du liquide donne un précipité blanc par dilution avec de l'eau. On ajoute alors un mélange de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 40 cm³ d'eau et on refroidit à 0°.

La solution diazoïque est introduite dans le bromure cuivreux, en agitant énergiquement; il se produit un vif dégagement d'azote. Après avoir agité une heure à température ordinaire, on chauffe peu à peu au bain-marie et maintient le mélange à 80° aussi longtemps que l'acide formé donne avec la soude caustique diluée une coloration violette (présence de diazoïque). Après refroidissement, on essore le précipité et lave à l'eau.

Le produit brut est dissous dans la soude caustique diluée; la solution est acidifiée par l'acide acétique, qui précipite une impureté résineuse; par addition d'acide chlorhydrique au liquide filtré, on

¹⁾ *Ekstrand*, J. pr. [2] **38**, 148 (1888); *Kalb*, B. **47**, 1725 (1914); *Whitmore et Foz*, l. c.

²⁾ *Rule et Barnett*, l. c.

³⁾ Aimablement mis à notre disposition par l'*I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Wolfen.

⁴⁾ Ce mode opératoire nous paraît préférable à celui de *Friedländer et Woroshzow*, A. **388**, 20 (1912).

⁵⁾ *Handbuch der präparativen Chemie, Organischer Teil*, p. 530 (1914); voir aussi: *Ullmann*, B. **44**, 427 (1911).

isole l'acide bromé sous forme de paillettes jaunes. Rendement: 45%. On recristallise dans l'acide acétique glacial.

On obtient ainsi l'acide 8-bromo-1-naphtoïque sous forme de cristaux presque incolores, fondant à 178° (*Rule et Barnett*¹⁾ indiquent la même température), facilement solubles dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial, plus difficilement dans l'eau bouillante.

3,462 mgr. subst. ont donné 1,100 mgr. Br (*Schoeller*)
 $C_{11}H_7O_2Br$ Calculé Br 31,85 Trouvé Br 31,77%

Chlorure.

Un mélange intime de 3 gr. d'acide 8-bromo-1-naphtoïque et de 3 gr. de pentachlorure de phosphore est chauffé au bain-marie; la masse devient liquide et se solidifie par refroidissement. Le produit est alors broyé avec de l'eau glacée et essoré. Rendement: 95%.

Le chlorure de 8-bromo-1-naphtoyle ainsi obtenu est brun-rouge; il se dissout facilement dans le benzène et réagit lentement avec l'eau à la température ordinaire; nous l'avons utilisé sans purification ultérieure pour la préparation de l'anilide.

Anilide.

On délaie 1 gr. de chlorure de 8-bromo-1-naphtoyle dans 3 cm³ d'aniline et chauffe un quart d'heure au bain-marie. Après refroidissement, l'excès d'aniline est éliminé par addition d'acide chlorhydrique dilué; l'anilide est ensuite broyée avec de la soude caustique diluée, afin d'éliminer l'acide non transformé. Rendement: 80%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 8-bromo-1-naphtanilide forme des aiguilles incolores, fondant à 151°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

3,680 mgr. subst. ont donné 0,133 cm³ N₂ (20,5°, 753 mm.)
 $C_{17}H_{13}ONBr$ Calculé N 4,27 Trouvé N 4,18%

Acide 8-iodo-1-naphtoïque (IV).

On saponifie 5 gr. de naphlostyrile et diazote l'acide 8-amino-1-naphtoïque d'après la méthode décrite plus haut (voir la préparation de l'acide 8-bromo-1-naphtoïque). La solution diazoïque est introduite lentement à 0° dans un mélange de 20 gr. d'iodure de potassium, 90 cm³ d'eau et 22 cm³ d'acide sulfurique concentré, en agitant énergiquement. On continue à agiter pendant trois à quatre heures; il se produit un dégagement d'azote et l'acide iodé se sépare peu à peu, sous forme d'une croûte noire, à la surface du liquide. On laisse alors reposer douze heures, puis on chauffe peu à peu au bain-marie et maintient finalement la température une heure à 80°. Après refroidissement, on ajoute un peu de bisulfite de sodium, afin d'éliminer l'iode mis en liberté, puis on alcalinise au moyen d'une solution concentrée de soude caustique, en refroidissant; le liquide filtré est acidifié par l'acide acétique, qui précipite une impureté brune; après

¹⁾ Soc. 1932, 178.

filtration, la solution est additionnée d'acide chlorhydrique. L'acide iodé se sépare sous forme d'un précipité amorphe, qui se transforme en cristaux par chauffage à 40°. Rendement: 3,5 gr., soit 40%. On recristallise dans l'eau bouillante.

Prismes brunâtres, fondant à 164,5°, très solubles dans l'acide acétique glacial, le benzène, l'alcool et l'éther.

4,979 mgr. subst. ont donné 8,095 mgr. CO₂ et 1,05 mgr. H₂O

10,363 mgr. subst. ont donné 8,055 mgr. AgI

C ₁₁ H ₇ O ₂ I	Calculé C	44,30	H	2,36	I	42,59%
	Trouvé „	44,34	„	2,36	„	42,02%

Ether méthylique.

On transforme 1 gr. d'acide 8-iodo-1-naphtoïque en sel d'argent par dissolution dans l'ammoniaque diluée et addition de nitrate d'argent en excès; le précipité est lavé successivement à l'eau, l'alcool et l'éther, puis séché dans le vide à l'abri de la lumière. Le produit jaune grisâtre est délayé dans 20 cm³ de benzène anhydre, additionné de 5 cm³ d'iodure de méthyle et chauffé deux heures à l'ébullition. On filtre pour éliminer l'iodure d'argent formé et évapore le benzène au bain-marie; le résidu huileux se solidifie par refroidissement. Après cristallisation dans l'alcool méthylique, on broie l'éther-sel avec de la soude caustique très diluée, afin d'éliminer des traces éventuelles d'acide non transformé. Rendement: 0,9 gr., soit 85%.

Le 8-iodo-1-naphtoate de méthyle cristallise dans l'alcool méthylique à 60% en paillettes légèrement brunâtres, fondant à 59°, solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther et l'acide acétique glacial.

4,589 mgr. subst. ont donné 7,855 mgr. CO₂ et 1,19 mgr. H₂O

C ₁₂ H ₉ O ₂ I	Calculé C	46,17	H	2,91%
	Trouvé „	46,68	„	2,90%

Ether éthylique.

Obtenu à partir de 8-iodo-1-naphtoate d'argent et d'iodure d'éthyle, en opérant exactement comme pour l'éther méthylique. Rendement: 90%. On recristallise dans l'alcool éthylique à 60%.

Paillettes légèrement brunâtres, fondant à 64,5°, solubles dans les dissolvants usuels.

4,891 mgr. subst. ont donné 8,650 mgr. CO₂ et 1,54 mgr. H₂O

C ₁₃ H ₁₁ O ₂ I	Calculé C	47,86	H	3,40%
	Trouvé „	48,23	„	3,52%

Chlorure.

On traite l'acide 8-iodo-1-naphtoïque par le pentachlorure de phosphore, en opérant exactement comme pour l'acide bromé correspondant (voir plus haut). Rendement: 95%.

Le chlorure brut est gris-brun; il réagit lentement avec l'eau à la température ordinaire; nous l'avons utilisé, sans purification ultérieure, pour la préparation de l'anilide.

Anilide.

Le chlorure de 8-iodo-1-naphtoyl a été traité par l'aniline, d'après la méthode décrite pour le dérivé bromé correspondant (voir plus haut). Rendement: 80%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 8-iodo-1-naphtanilide forme de petites aiguilles presque incolores, fondant à 171,5°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

3,741 mgr. subst. ont donné 0,125 cm³ N₂ (20,5°, 767 mm.)

C₁₇H₁₂ONI Calculé N 3,77 Trouvé N 3,92%

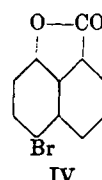
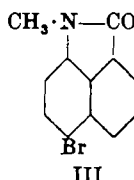
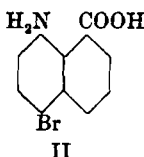
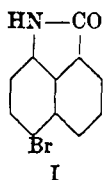
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Quelques produits de transformation du bromo-naphtostyrile

par Henri Goldstein et Pierre Francey.

(7. X. 32.)

Le bromo-naphtostyrile (I) a été obtenu par *Ekstrand*¹⁾ par nitration de l'acide 5-bromo-1-naphtoïque, réduction du dérivé nitré et élimination d'une molécule d'eau; l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoïque (II), qui se forme intermédiairement, n'a pas été étudié.



Le composé s'obtient plus facilement, d'après les brevets de l'*I. G. Farbenindustrie A.-G.*²⁾, par bromuration du naphtostyrile.

Par saponification du bromo-naphtostyrile avec un alcali, on obtient le sel correspondant de l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoïque³⁾; en traitant la solution alcaline de l'acide aminé par le sulfate de méthyle en excès, nous espérons obtenir un dérivé di- ou triméthylé de cet acide; mais nous avons isolé uniquement le N-méthyl-bromo-naphtostyrile (III).

D'autre part, en diazotant l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoïque et chauffant le diazoïque en solution acide, nous avons obtenu le composé IV; il s'agit de la lactone de l'acide 5-bromo-8-oxy-1-naphtoïque (V). Ce résultat nous a permis de préciser la constitution de la bromo-naphtolactone d'*Ekstrand*⁴⁾; en effet, en bromant la naphto-

¹⁾ B. 19, 1136 (1886); J. pr. [2] 38, 173 (1888).

²⁾ C. 1929, II, 1219.

³⁾ Cassella, D.R.P. 445390 (1925, 1927); Frdl. 15, 302.

⁴⁾ B. 19, 1139 (1886); J. pr. [2] 38, 281 (1888).

Anilide.

Le chlorure de 8-iodo-1-naphtoyl a été traité par l'aniline, d'après la méthode décrite pour le dérivé bromé correspondant (voir plus haut). Rendement: 80%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 8-iodo-1-naphtanilide forme de petites aiguilles presque incolores, fondant à 171,5°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

3,741 mgr. subst. ont donné 0,125 cm³ N₂ (20,5°, 767 mm.)

C₁₇H₁₂ONI Calculé N 3,77 Trouvé N 3,92%

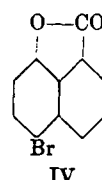
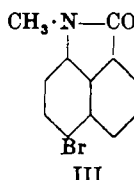
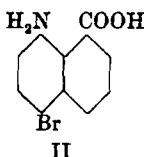
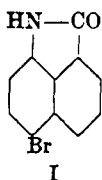
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Quelques produits de transformation du bromo-naphtostyrile

par Henri Goldstein et Pierre Francey.

(7. X. 32.)

Le bromo-naphtostyrile (I) a été obtenu par *Ekstrand*¹⁾ par nitration de l'acide 5-bromo-1-naphtoiïque, réduction du dérivé nitré et élimination d'une molécule d'eau; l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoiïque (II), qui se forme intermédiairement, n'a pas été étudié.



Le composé s'obtient plus facilement, d'après les brevets de l'*I. G. Farbenindustrie A.-G.*²⁾, par bromuration du naphtostyrile.

Par saponification du bromo-naphtostyrile avec un alcali, on obtient le sel correspondant de l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoiïque³⁾; en traitant la solution alcaline de l'acide aminé par le sulfate de méthyle en excès, nous espérons obtenir un dérivé di- ou triméthylé de cet acide; mais nous avons isolé uniquement le N-méthyl-bromo-naphtostyrile (III).

D'autre part, en diazotant l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoiïque et chauffant le diazoïque en solution acide, nous avons obtenu le composé IV; il s'agit de la lactone de l'acide 5-bromo-8-oxy-1-naphtoiïque (V). Ce résultat nous a permis de préciser la constitution de la bromo-naphtolactone d'*Ekstrand*⁴⁾; en effet, en bromant la naphto-

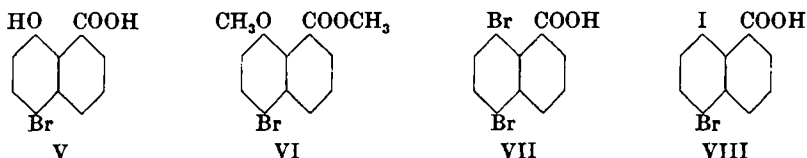
¹⁾ B. 19, 1136 (1886); J. pr. [2] 38, 173 (1888).

²⁾ C. 1929, II, 1219.

³⁾ Cassella, D.R.P. 445390 (1925, 1927); Frdl. 15, 302.

⁴⁾ B. 19, 1139 (1886); J. pr. [2] 38, 281 (1888).

lactone, cet auteur avait obtenu un dérivé monobromé, mais la position de l'atome de brome était restée inconnue; or, nous avons constaté que le composé d'*Ekstrand* est identique à notre lactone et correspond, par conséquent, à la formule IV.



Sous l'action du sulfate de méthyle en excès, en solution alcaline, l'acide 5-bromo-8-oxo-1-naphthoïque se transforme en dérivé diméthylé VI.

En traitant le diazoïque de l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphthoïque par le bromure cuivreux, d'après la réaction de *Sandmeyer*, nous avons obtenu l'acide 5,8-dibromo-1-naphthoïque (VII); de même, sous l'action de l'iodure de potassium, le diazoïque se transforme en acide 5-bromo-8-iodo-1-naphthoïque (VIII).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bromo-naphtostyrile (I).

Nous avons apporté quelques modifications à la méthode de l'*I. G. Farbenindustrie A. G.*¹⁾

Une solution de 8 gr. de naphtostyrile²⁾ dans 60 cm³ d'acide acétique glacial est additionnée à température ordinaire de 7,6 gr. de brome, en solution acétique, en agitant énergiquement; le dérivé bromé précipite. On laisse reposer vingt-quatre heures, puis on essore et lave à l'acide acétique glacial; par addition d'eau aux eaux-mères acétiques, on récupère une petite quantité du produit. Le naphtostyrile non transformé est éliminé par extraction à l'eau bouillante. Rendement: 11,3 gr., soit 95%.

Le bromo-naphtostyrile ainsi obtenu est presque pur (p. de f. 254°) et a été utilisé tel quel pour les préparations suivantes; par cristallisation dans l'alcool, on obtient de petites paillettes jaunes fondant à 257° (*Ekstrand*³⁾ indique la même température).

N-Acétyl-bromonaphtostyrile.

On chauffe deux minutes à l'ébullition 1 gr. de bromo-naphtostyrile, 3 cm³ d'anhydride acétique et 0,5 gr. d'acétate de sodium anhydre. On décompose l'excès d'anhydride par addition d'eau; le dérivé acétylé se dépose. Rendement: 1 gr., soit 90%. On cristallise dans l'alcool.

¹⁾ C. 1929 II, 1219.

²⁾ Aimablement mis à notre disposition par l'*I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Wolfen; le produit technique a été purifié par cristallisation dans un grand volume d'eau bouillante.

³⁾ l. c.

Petits cristaux jaunâtres, fondant à 161,5°, solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther et le chloroforme.

3,376 mgr. subst. ont donné 0,930 mgr. Br (*Schoeller*)
 $C_{13}H_8O_2NBr$ Calculé Br 27,56 Trouvé Br 27,55%

Acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoïque (II).

On chauffe trois heures à l'ébullition 3 gr. de bromo-naphtostyryle avec 3 gr. de soude caustique et 150 cm³ d'eau; on obtient ainsi une solution du sel sodique de l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoïque.

Par addition d'acide chlorhydrique, on met en liberté l'acide aminé sous forme d'un précipité jaune clair. Séché dans le vide à la température ordinaire, il régénère peu à peu le bromo-naphtostyryle; à 250° la transformation est rapide; il en est de même sous l'action de l'alcool chaud; par ébullition avec l'anhydride acétique, on obtient le N-acétyl-bromonaphtostyryle. Nous n'avons pas réussi à cristalliser l'acide libre.

Méthylation de l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoïque.

3 gr. de bromo-naphtostyryle ont été saponifiés comme nous venons de l'indiquer; à la solution du sel sodique de l'acide aminé, nous avons ajouté peu à peu 15 gr. de sulfate de méthyle, en agitant énergiquement; le liquide était maintenu constamment alcalin par addition de soude caustique. Après avoir agité pendant quatre à cinq heures à la température ordinaire, nous avons chauffé cinq minutes à l'ébullition et essoré après refroidissement. Rendement: 1 gr.

Cristallisé dans l'alcool méthylique, le produit de la réaction se présente sous forme d'aiguilles jaune citron, fondant à 139,5°, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, et présentant en solution éthérée une fluorescence verte. D'après les résultats analytiques, il s'agit du *N-méthyl-bromonaphtostyryle (III)*.

5,062 mgr. subst. ont donné 10,150 mgr. CO₂ et 1,420 mgr. H₂O
 3,259 mgr. subst. ont donné 1,004 mgr. Br (*Schoeller*)
 $C_{12}H_8ONBr$ Calculé C 54,96 H 3,07 Br 30,51%
 Trouvé „ 54,69 „ 3,14 „ 30,82%

Bromo-naphtolactone (IV).

On saponifie 3 gr. de bromo-naphtostyryle au moyen de 3 gr. de soude caustique et de 150 cm³ d'eau, en chauffant trois heures à l'ébullition; après addition de 0,85 gr. de nitrite de sodium, la solution est introduite à 0° dans un mélange de 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 40 cm³ d'eau. La diazotation, effectuée avec l'aide d'un agitateur mécanique, dure environ une demi-heure.

Le mélange est alors chauffé au bain-marie; vers 60° il se produit un vif dégagement d'azote et la lactone précipite; on complète la réaction en chauffant une heure à 80° et essore après refroidissement; le produit est traité à froid par l'ammoniaque diluée, afin d'éliminer l'acide libre formé. Rendement: 70%

Par cristallisation dans l'acide acétique glacial, on obtient de petites aiguilles jaunâtres, fondant à 192°, difficilement solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène et le chloroforme.

3,140 mgr. subst. ont donné 1,004 mgr. Br (*Schoeller*)
 $C_{11}H_9O_3Br$ Calculé Br 32,10 Trouvé Br 31,97%

En bromant la naphtholactone, d'après *Ekstrand*¹⁾, nous avons obtenu une bromo-naphtholactone identique (p. de f. 192°; le mélange des deux produits fond à la même température).

Acide 5-bromo-8-oxy-1-naphtoïque (V).

On chauffe un quart d'heure à l'ébullition 3 gr. de bromo-naphtholactone avec 30 cm³ de soude caustique normale; on obtient ainsi une solution du sel sodique de l'acide; après refroidissement, on précipite l'acide libre par addition d'acide chlorhydrique.

Par chauffage à 210°, le composé perd une molécule d'eau et régénère la lactone; par séchage dans le vide, à la température ordinaire, cette transformation ne se produit pas. Tous nos essais de cristallisation ont échoué.

5-Bromo-8-méthoxy-1-naphtoate de méthyle (VI).

3 gr. de bromo-naphtholactone sont saponifiés d'après la méthode que nous venons d'indiquer; la solution du sel sodique est refroidie à 0° et additionnée peu à peu de 10 gr. de sulfate de méthyle; on agite encore pendant quatre heures à la température ordinaire, puis on chauffe à l'ébullition pendant deux minutes. Après refroidissement, le produit est extrait à l'éther. Rendement: 1 gr., soit 35%. On cristallise dans l'alcool méthylique à 50%.

Paillettes et aiguilles jaune clair, fondant à 124°, solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther et le chloroforme; la solution étherée présente une fluorescence verte.

5,025 mgr. subst. ont donné 9,775 mgr. CO₂ et 1,710 mgr. H₂O
 3,389 mgr. subst. ont donné 0,928 mgr. Br (*Schoeller*)
 $C_{13}H_{11}O_3Br$ Calculé C 52,88 H 3,76 Br 27,09%
 Trouvé „ 53,05 „ 3,81 „ 27,42%

Acide 5,8-dibromo-1-naphtoïque (VII).

On saponifie 3 gr. de bromo-naphthostyryle et diazote l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoïque d'après la méthode décrite plus haut (voir la préparation de la bromo-naphtholactone).

¹⁾ B. 19, 1139 (1886); J. pr. [2] 33, 281 (1888). Nous avons effectué la bromuration à la température ordinaire, en utilisant comme dissolvant l'acide acétique glacial.

D'autre part, on prépare une solution de bromure cuivreux au moyen de 3 cm³ de brome, 9 gr. de poudre de cuivre, puis 15 gr. de bromure de sodium et finalement 8 cm³ d'acide sulfurique concentré et 8 cm³ d'eau, en chauffant à l'ébullition¹⁾. On ajoute un mélange de 12 cm³ d'acide sulfurique concentré et de 24 cm³ d'eau et on refroidit à 0°.

On introduit la solution diazoïque dans le bromure cuivreux en agitant énergiquement; il se produit un vif dégagement d'azote; le mélange est agité une heure à température ordinaire, puis chauffé peu à peu au bain-marie, finalement à 80° jusqu'à ce que le dégagement d'azote soit terminé. Après refroidissement, le précipité est essoré, lavé à l'eau et dissous dans la soude caustique diluée; on filtre et précipite le produit par l'acide acétique. Rendement: 50%. On cristallise dans l'acide acétique glacial.

Cristaux brunâtres, fondant à 227,5°, solubles dans l'alcool, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial.

3,375 mgr. subst. ont donné 1,629 mgr. Br (*Schoeller*)
 $C_{11}H_4O_2Br_2$ Calculé Br 48,44 Trouvé Br 48,27%

Ether méthylique.

Obtenu en traitant le sel d'argent de l'acide dibromé par l'iodure de méthyle, d'après la méthode décrite pour l'acide 8-iodo-1-naphtoïque²⁾. Rendement: 95%.

Le 5,8-dibromo-1-naphtoate de méthyle cristallise dans l'alcool méthylique à 80% en aiguilles légèrement orangées, fondant à 73°, très solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther et le chloroforme.

4,955 mgr. subst. ont donné 7,575 mgr. CO₂ et 1,070 mgr. H₂O
 $C_{12}H_8O_2Br_2$ Calculé C 41,87 H 2,35%
 Trouvé „ 41,69 „ 2,42%

Ether éthylique.

Obtenu à partir de 5,8-dibromo-1-naphtoate d'argent et d'iodure d'éthyle, d'après la méthode indiquée pour l'éther méthylique. Rendement: 95%. On cristallise dans l'alcool éthylique à 80%.

Aiguilles jaunâtres, fondant à 74°, très solubles dans les dissolvants usuels.

4,625 mgr subst. ont donné 7,385 mgr. CO₂ et 1,170 mgr. H₂O
 $C_{13}H_{10}O_2Br_2$ Calculé C 43,58 H 2,82%
 Trouvé „ 43,55 „ 2,84%

Chlorure.

L'acide 5,8-dibromo-1-naphtoïque est mélangé intimement avec un poids égal de pentachlorure de phosphore et chauffé au bain-marie. Après refroidissement, on broie avec de l'eau glacée et essore. Rendement: 95%.

Le produit brut est rouge-brun; il réagit lentement avec l'eau à la température ordinaire.

¹⁾ Le mode opératoire est décrit dans la communication précédente (préparation de l'acide 8-bromo-1-naphtoïque).

²⁾ Voir la communication précédente.

Anilide.

On chauffe un quart d'heure au bain-marie 1 gr. de chlorure avec 3 cm³ d'aniline, élimine l'excès d'aniline par l'acide chlorhydrique dilué et lave avec de la soude caustique diluée. Rendement: 80%. On cristallise dans l'alcool à 60%.

La 5,8-dibromo-1-naphtanilide forme des cristaux incolores, fondant à 212°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme.

3,501 mgr. subst. ont donné 0,099 cm³ N₂ (24°, 753 mm.)

C₁₇H₁₁ONBr₂ Calculé N 3,46 Trouvé N 3,22%

Acide 5-bromo-8-iodo-1-naphtoïque (VIII).

On saponifie 3 gr. de bromo-naphtostyryle et diazote l'acide 5-bromo-8-amino-1-naphtoïque d'après la méthode décrite plus haut (voir la préparation de la bromo-naphtolactone). La solution diazoïque est introduite à 0° dans un mélange de 10 gr. d'iodure de potassium, 40 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide sulfurique concentré, en agitant énergiquement. On agite pendant deux heures à température ordinaire, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement d'azote soit terminé; l'acide iodé forme un dépôt noir, que l'on essore après refroidissement. On dissout dans la soude caustique très diluée, en opérant à froid, afin de ne pas saponifier la bromo-naphtolactone qui aurait pu se former; après filtration, on précipite par l'acide acétique. Rendement: 55%.

En recristallisant plusieurs fois dans l'acide acétique glacial, on obtient de longues aiguilles brunâtres, fondant à 250°, facilement solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme.

3,301 mgr. subst. ont donné 1,816 mgr. d'halogène (*Schoeller*)

C₁₁H₆O₂BrI Calculé Br + I 54,88 Trouvé Br + I 55,01%

Ether méthylique.

Obtenu en traitant le sel d'argent de l'acide par l'iodure de méthyle, d'après la méthode précédemment décrite. Rendement: 95%. On cristallise dans l'alcool méthylique à 60%.

Le 5-bromo-8-iodo-1-naphtoate de méthyle forme des aiguilles brunâtres, fondant à 122°, solubles dans les dissolvants usuels.

4,970 mgr. subst. ont donné 6,715 mgr. CO₂ et 0,960 mgr. H₂O

C₁₃H₈O₄BrI Calculé C 36,84 H 2,06%

Trouvé „ 36,85 „ 2,16%

Ether éthylique.

Le 5-bromo-8-iodo-1-naphtoate d'argent a été traité par l'iodure d'éthyle. Rendement: 85%.

Par recristallisation dans l'alcool à 70%, on obtient des aiguilles brunâtres, fondant à 89,5°, solubles dans les dissolvants usuels.

4,939 mgr. subst. ont donné 6,975 mgr. CO₂ et 1,06 mgr. H₂O

C₁₃H₁₀O₂BrI Calculé C 38,53 H 2,40%

Trouvé „ 38,52 „ 2,40%

Chlorure.

On mélange l'acide 5-bromo-8-iodo-1-naphtoiq̄ue avec un poids égal de pentachlorure de phosphore et chauffe sur une petite flamme, afin d'amorcer la réaction; on termine par un chauffage d'un quart d'heure au bain-marie, puis on laisse refroidir, broie avec de l'eau glacée et essore. Rendement: 90%.

Le produit brut est brun-rouge; il réagit lentement avec l'eau à la température ordinaire.

Amide.

On introduit, par petites portions, 1 gr. de chlorure dans 5 cm³ d'ammoniaque concentrée, en broyant soigneusement le mélange, puis on chauffe un quart d'heure au bain-marie. Le lendemain, on ajoute de l'eau et essore. Rendement: 75%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 5-bromo-8-iodo-1-naphtamide forme des aiguilles incolores, fondant à 230°, tres solubles dans les dissolvants usuels.

3,831 mgr. subst. ont donné 0,120 cm³ N₂ (23,5°, 741 mm.)

C₁₁H₇ONBrI Calculé N 3,73 Trouvé N 3,52%

Anilide.

Obtendue de la même façon que l'anilide de l'acide dibromé (voir plus haut). Rendement: 85%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 5-bromo-8-iodo-1-naphtanilide forme des aiguilles incolores, fondant à 190,5°, solubles dans les dissolvants usuels.

3,869 mgr. subst. ont donné 0,097 cm³ N₂ (24°, 753 mm.)

C₁₇H₁₁ONBrI Calculé N 3,20 Trouvé N 2,86%

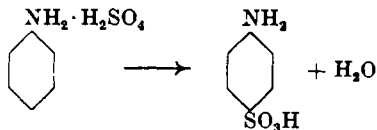
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Zur Kenntnis der Sulfuration aromatischer Amine nach dem sogenannten „Backprozess“

von W. Huber.

(11. V. 32.)

Unter „Backprozess“ versteht man die Gewinnung von Aminosulfosäuren durch Erhitzen der trockenen sauren schwefelsauren Salze der Basen auf erhöhte Temperatur, wobei unter Wasseraustritt die Aminosulfosäure gebildet wird, z. B.:



ein Sulfurationsverfahren, das in der Technik, wie allgemein bekannt, zur Herstellung wichtiger Farbstoffkomponenten, z. B. Naphtionsäure, Sulfanilsäure usw. dient, da es zu Sulfosäuren

Chlorure.

On mélange l'acide 5-bromo-8-iodo-1-naphtoiq̄ue avec un poids égal de pentachlorure de phosphore et chauffe sur une petite flamme, afin d'amorcer la réaction; on termine par un chauffage d'un quart d'heure au bain-marie, puis on laisse refroidir, broie avec de l'eau glacée et essore. Rendement: 90%.

Le produit brut est brun-rouge; il réagit lentement avec l'eau à la température ordinaire.

Amide.

On introduit, par petites portions, 1 gr. de chlorure dans 5 cm³ d'ammoniaque concentrée, en broyant soigneusement le mélange, puis on chauffe un quart d'heure au bain-marie. Le lendemain, on ajoute de l'eau et essore. Rendement: 75%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 5-bromo-8-iodo-1-naphtamide forme des aiguilles incolores, fondant à 230°, tres solubles dans les dissolvants usuels.

3,831 mgr. subst. ont donné 0,120 cm³ N₂ (23,5°, 741 mm.)

C₁₁H₇ONBrI Calculé N 3,73 Trouvé N 3,52%

Anilide.

Obtendue de la même façon que l'anilide de l'acide dibromé (voir plus haut). Rendement: 85%. On cristallise dans l'alcool à 80%.

La 5-bromo-8-iodo-1-naphtanilide forme des aiguilles incolores, fondant à 190,5°, solubles dans les dissolvants usuels.

3,869 mgr. subst. ont donné 0,097 cm³ N₂ (24°, 753 mm.)

C₁₇H₁₁ONBrI Calculé N 3,20 Trouvé N 2,86%

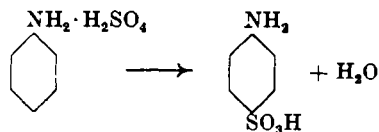
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Zur Kenntnis der Sulfuration aromatischer Amine nach dem sogenannten „Backprozess“

von W. Huber.

(11. V. 32.)

Unter „Backprozess“ versteht man die Gewinnung von Aminosulfosäuren durch Erhitzen der trockenen sauren schwefelsauren Salze der Basen auf erhöhte Temperatur, wobei unter Wasseraustritt die Aminosulfosäure gebildet wird, z. B.:



ein Sulfurationsverfahren, das in der Technik, wie allgemein bekannt, zur Herstellung wichtiger Farbstoffkomponenten, z. B. Naphtionsäure, Sulfanilsäure usw. dient, da es zu Sulfosäuren

anderer Konstitution führt als die Behandlung derselben Amine mit einem Überschuss an Schwefelsäure oder Oleum in flüssigem Zustand. In der Literatur findet man zahlreiche Vorschriften zur Durchführung dieses Backverfahrens für die verschiedensten Amine, die aber bei der experimentellen Nachprüfung meist sehr unbefriedigende Ergebnisse liefern, d. h. uneinheitliche Produkte und meist sehr mangelhafte Sulfurierung der Base. Eine nochmalige Überprüfung des Materials ergab eine Reihe interessanter Resultate, die es wohl wünschenswert erscheinen lassen, an dieser Stelle kurz darüber zu berichten. Zwecks genauerer Orientierung verweise ich auf die Originalarbeit¹⁾.

Vorbedingung für die Erzielung guter Ausbeuten und die Gewinnung einheitlicher Produkte beim Backprozess ist die Anwendung reiner Ausgangsmaterialien, d. h. chemisch reiner Basen und vor allem chemisch reiner saurer Sulfate. Laut Literatur stellt man die sauren Sulfate her entweder durch Mischen der Base, falls diese flüssig oder leicht schmelzbar ist, z. B. Anilin, α -Naphthylamin, mit der äquivalenten Menge konz. Schwefelsäure oder Monohydrat und Erhitzen bis zur homogenen Schmelze oder durch Mahlen der festen Base, z. B. Aminoanthrachinon, Dehydrothio-p-toluidin, mit der äquivalenten Menge Monohydrat, bis ein trockenes Pulver entsteht. Die analytische Untersuchung der so gewonnenen Produkte zeigt, dass nach diesen Vorschriften reine saure Sulfate nicht hergestellt werden können.

Um eine quantitative Umsetzung zu reinen sauren Sulfaten zu erzielen, müssen entweder sowohl die Base als auch die Säure beim Vermischen in molekularer Verteilung aufeinander einwirken können, was sich durch Auflösen in einem indifferenten Medium bewirken lässt, oder, falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, so muss ein indifferentes Lösungsmittel vorhanden sein, welches das beim Mischen der Base mit der Säure an den Berührungsflächen sich bildende saure Sulfat sofort zu lösen vermag und so Einschlüsse nicht umgesetzter Base im sauren Sulfat verhindert.

Beide Bedingungen werden bei den soeben genannten Literaturvorschriften nicht erfüllt. Beim Mischen oder Mahlen der Basen mit konz. Schwefelsäure treten, da konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur kein Lösungsvermögen für saures Sulfat besitzt, immer Einschlüsse von Base im sauren Sulfat auf. Man erhält ein Gemenge von saurem Sulfat, nicht umgesetzter Base und freier Schwefelsäure. Erhitzen zum Schmelzen zwecks Homogenisierung kann

¹⁾ *Wilhelm Huber*, Diss. Eidgen. Techn. Hochschule 1931: Zur Kenntnis der Sulfurierung aromatischer Amine nach dem sog. Backprozess. Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *H. E. Fierz-David* für das allzeit rege Interesse und die jederzeit wohlwollende und liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

diesen Übelstand teilweise beheben, bewirkt aber eine partielle Sulfuration des sauren Sulfates der Base durch die vorhandene freie Schwefelsäure, da die meisten Basen schon bei tiefern Temperaturen als den beim Backprozess üblichen einer Sulfuration durch einen Überschuss an flüssiger Säure zugänglich sind, unter Bildung von Sulfosäuren anderer Konstitution als den beim normalen Backprozess zu erwartenden. Beim Backen der so hergestellten sauren Sulfate erhält man deshalb neben den Hauptprodukten des Backprozesses erhebliche Mengen isomerer Säuren.

Die experimentellen Versuche zeigten, dass Eisessig sowohl für beliebige Basen als auch für Schwefelsäure ein vorzügliches Lösungsvermögen besitzt, wodurch eine quantitative molekulare Umsetzung zu sauren Sulfaten ermöglicht wird. Löst man z. B. die Base in der nötigen Menge Eisessig, lässt diese Lösung unter Rühren in die berechnete Menge konz. Schwefelsäure einfließen und entfernt den Eisessig im Vakuum, so erhält man quantitativ das reine saure Sulfat. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Basen mit hohem Schmelzpunkt, z. B. Aminoanthrachinone, Dehydrothio-p-toluidin, β -Naphthylamin, die schwer lösliche, unerschmelzbare saure Sulfate bilden. Flüssige oder tief schmelzende Basen wie Anilin, Toluidine, Xylidine, α -Naphthylamin bilden gewöhnlich in Wasser leicht lösliche saure Sulfate. Hier verwendet man deshalb zweckmässig die berechnete Menge verdünnte, etwa 70-proz. Schwefelsäure und lässt die Base bei einer Temperatur von ca. 90—120° unter Rühren in die Säure tropfen, wobei das sich bildende saure Sulfat fortwährend in Lösung geht und am Schluss eine wasserklare, völlig homogene Schmelze resultiert, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das vorhandene Wasser verhindert eine Sulfuration beim Erhitzen und lässt sich im Vakuum leicht entfernen, wodurch man die reinen, krystallwasserfreien sauren Sulfate erhält.

Reine saure Sulfate der Amine der Benzol- und Naphtalinreihe sind bisher wenig beschrieben worden. *E. Hitzel*¹⁾ stellte durch sorgfältiges Überschieben der wässrigen Lösung von neutralem Anilin-, o-Toluidin- und p-Toluidin-sulfat mit konz. Schwefelsäure bei 0° die entsprechenden krystallwasserhaltigen sauren Sulfate her. Über die reinen krystallwasserfreien sauren Sulfate konnte keine Publikation aufgefunden werden. Sie krystallisieren ganz ähnlich den von *Hitzel* beschriebenen in Blättern, Prismen oder Nadeln, sind hygroskopisch und besitzen eine charakteristische Schmelztemperatur. (Siehe Tabelle III im exp. Teil.)

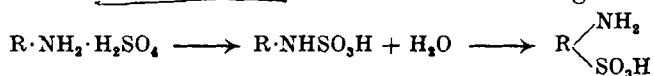
Die Umsetzung der sauren Sulfate zu den Aminosäuren durch Erhitzen vollzieht sich unter Wasserabspaltung. Diese Reaktion ist reversibel, d. h. es tritt auch teilweise bei der Backtemperatur eine

¹⁾ *E. Hitzel*, C. r. 118, 1335 (1894); Bl. [3] 11, 1054 (1894).

hydrolytische Spaltung von Sulfosäure durch Wasser zu saurem Sulfat und Schwefelsäure ein. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist deshalb eine möglichst quantitative Entfernung des Reaktionswassers nötig, was zweckmässig, wie jetzt in der Technik allgemein üblich, durch Evakuieren des Backofens erreicht wird. Für die vorliegenden Versuche wurde ein kleiner Spezial-Backapparat konstruiert, der sich vorzüglich bewährt hat. (Siehe Abbildung und Beschreibung im exp. Teil.)

Zusätze zum Backgut, wie z. B. Oxalsäure, die durch ihre Gasentwicklung bei der Erhitzung eine Porösität des Backgutes und damit eine bessere Umsetzung bewirken sollen, sind, da sie neben Kohlendioxyd auch Wasserdampf entwickeln, direkt schädlich, da sie die hydrolytische Spaltung der Sulfosäure begünstigen und eine quantitative Umsetzung verunmöglichen. Das sich bildende überschüssige Wasser bewirkt auch eine teilweise Spaltung von saurem Sulfat, die freigesetzte Base destilliert mit dem Wasserdampf ab und die zurückbleibende Schwefelsäure sulfuriert noch vorhandenes saures Sulfat zur isomeren Säure.

Ganz allgemein wird beim Backprozess ein Verlauf der Reaktion über die Sulfaminsäure als Zwischenstufe angenommen:



eine Theorie, die erstmals von *Traube*¹⁾ vertreten wurde, als er entdeckte, dass durch Backen von sulfaminsauren Salzen dieselben Sulfosäuren erhalten werden wie aus den sauren Sulfaten, eine Tatsache, die ich durch eigene Versuche bestätigen konnte. Ein Nachweis und eine Isolierung von Sulfaminsäure im Backgut gelang indessen nicht, was bei der Unbeständigkeit von Sulfaminsäuren in saurem Medium vorauszusehen war. Sulfaminsäuren sind als Alkalisalze oder in neutraler Lösung beständig und isolierbar, werden aber durch Mineralsäure bei höherer Temperatur augenblicklich zerlegt und können deshalb in der stark sauren Schmelze der sauren Sulfate beim Backprozess nicht in fassbarer Menge erhalten bleiben. Übereinstimmend mit den Resultaten bei der Umlagerung von Sulfaminsäuren bei hohen Temperaturen werden auch beim Backprozess bei Aminen der Benzolreihe bei unbesetzter p-Stellung immer die p-Amino-sulfosäuren, bei besetzter p-Stellung die o-Sulfosäuren gebildet. Demzufolge erhält man beim Backen von m-Toluidin (1-Methyl-3-aminobenzol) ebenfalls die p-Aminosulfosäure (1-Methyl-3-amino-6-sulfonsäure), entgegen den Angaben von *Richter* und *Beilstein* (III. Aufl.), wonach die 2-Sulfosäure entstehen soll.

Zwecks Untersuchung der beim Backen erhaltenen Rohsäuren auf Isomere wurden auch die entsprechenden isomeren Amino-

¹⁾ *Traube*, B. 23, 1656 (1890); 24, 360 (1891).

sulfosäuren in chemisch reinem Zustand hergestellt, was beim Anilin und den Toluidinen am vorteilhaftesten durch Sulfuration und Reduktion von Nitrobenzol resp. Nitrotoluol geschieht, und dabei festgestellt, dass entgegen den Literaturangaben¹⁾ die Sulfuration von m-Nitrotoluol nicht einheitlich, sondern zu ca. 75% in m- und 25% in p-Stellung verläuft, d. h. es entstehen nach der Reduktion die 1-Methyl-3-amino-benzol-5-sulfosäure und die 1-Methyl-3-amino-benzol-6-sulfosäure. Die Konstitution der beiden Säuren wurde durch Überführung in Verbindungen mit bekannter Stellung der Substituenten einwandfrei bewiesen. Die m-Säuren der Toluidine und Xylidine können auch durch Sulfuration mit Oleum bei tiefer Temperatur neben den p-Säuren erhalten werden, wobei auch beim p-Xylidin (2-Amino-1,4-dimethyl-benzol) die m-Säure neben der p-Säure erhalten wird, entgegen den Literaturangaben²⁾, wonach einheitlich p-Säure entstehen soll.

Experimenteller Teil.

Darstellung der sauren Sulfate.

Vorbedingung zur Erzielung guter Resultate ist die Verwendung chemisch reiner Basen.

Darstellung der sauren Sulfate mit 70-proz. Schwefelsäure ohne Verdünnungsmittel.

Beispiel: Saures m-Xylidinsulfat. In einem mit Rührer, Quecksilberschluss, Thermometer und Tropftrichter versehenen Rundkolben werden 140 g 70-proz. Schwefelsäure (1 Mol) gebracht und mittels Ölbad auf 70° erwärmt. Unter intensivem Rühren lässt man 121 g (1 Mol) frisch destilliertes m-Xylidin im Verlauf von ca. 30 Minuten zutropfen. Jeder Tropfen erzeugt eine weisse Fällung von saurem Sulfat, die sich sofort wieder auflöst. Die Temperatur steigt auf ca. 95°. Nach Beendigung des Eintropfens rührt man noch ca. 5 Minuten unter Beibehalten der Temperatur. Es entsteht eine vollkommen durchsichtige, wasserklare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Eine Probe erstarrt beim Abkühlen zu einer schneeweissen, strahlig krystallinen Masse. Man lässt etwas erkalten, entfernt den Rührer, evakuiert den Kolben auf 12 mm und trocknet während 15 Stunden bei 90—100°. Man erhält in fast theoretischer Ausbeute ein rein weisses, strahlig krystallisiertes, wasserfreies, saures Sulfat. Smp. ca. 135°.

Genau in derselben Weise werden die reinen wasserfreien, sauren Sulfate von Anilin, o-, m- und p-Toluidin, p-Xylidin und α -Naphthylamin hergestellt. Über die speziellen Versuchsbedingungen gibt Tabelle I Aufschluss. p-Toluidin wird fein pulverisiert, in kleinen Portionen mit dem Spatel eingetragen, ebenso α -Naphthylamin.

¹⁾ Van Dorssen, R. 29, 379 (1910), und Beilstein 4. Aufl., II, 116.

²⁾ Nötling, Witt und Forel, B. 10, 2664 (1877).

Noch vorteilhafter löst man α -Naphthylamin in ca. 20% seines Gewichtes an heissem Benzol und lässt die ca. 50° heisse Lösung aus einem Tropftrichter zutropfen, wodurch jede Klumpenbildung von ungelöster Base vermieden und eine völlig homogene Schmelze gewährleistet wird. Das Benzol destilliert fortlaufend am absteigenden Kühler ab. Man kann p-Toluidin oder α -Naphthylamin auch in geschmolzenem Zustand zutropfen, doch ist das experimentell nicht leicht auszuführen.

Tabelle I.

Übersicht über die Herstellung der sauren Sulfate mit 70-proz. Schwefelsäure.

Base	Zeit zum Eintragen der Base	Vorwärmen d. H_2SO_4 auf	Endtemperatur der Schmelze	Aussehen der Schmelze, wasserhaltiges saures Sulfat	Trocknen des wasserhaltigen sauren Sulfats bei 12 mm	
					Temp.	Zeit
Anilin	45 Min.	90°	100°	fast farblose klare Flüssigkeit	90–100°	20 Stdn.
2-Toluidin	45 Min.	90°	105°	schwach gelbe klare Flüssigkeit	100°	19 Stdn.
3-Toluidin	45 Min.	50°	75°	schwach gelbe klare Flüssigkeit	95–100°	17 Stdn.
4-Toluidin	40 Min.	100–110°	110°	schwach braune klare Flüssigkeit	100°	15 Stdn.
1,3,4-Xylidin	30 Min.	70°	95°	schwach gelbe klare Flüssigkeit	90–100°	15 Stdn.
1,4,2-Xylidin	20 Min.	125°	125°	hellgelbe klare Flüssigkeit	100°	15 Stdn.
1-Naphthylamin	30 Min.	120–125°	125°	schwach rötliche klare Flüssigkeit	120°	18 Stdn.

Darstellung der sauren Sulfate mit Eisessig als Verdünnungsmittel.

Beispiel: Saures Sulfat des Dehydrothio-p-toluidins. 24 g Dehydrothio-p-toluidin (0,1 Mol) werden in 250 cm³ Eisessig kochend gelöst und die noch heisse Lösung in die berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure (0,1 Mol) unter kräftigem Rühren eingegossen. Es entsteht ein eigelber Brei von saurem Sulfat. Man rührt noch ca. 2 Stunden zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung, destilliert den Eisessig im Vakuum ab und trocknet 4 Stunden bei 90° und 12 mm. Produkt: eigelbes, krystallines Pulver.

Das Auflösen der Base in Eisessig nimmt man zweckmässig in einem Rundkolben vor, der durch einen Glasheber mit einem zweiten Kolben in Verbindung steht; letzterer enthält die nötige Menge Schwefelsäure und ist mit einem absteigenden Kühler versehen. Man kocht die Base kurz auf, gerade bis zur völligen Lösung, verschliesst den Kolben und presst die Lösung mit einem Druckschlauch durch Hineinblasen in einem Strahle ohne merkliche Abkühlung und Verluste in die stark bewegte Schwefelsäure hinüber. Man erhält so ein äusserst fein verteiltes saures Sulfat, wodurch eine möglichst quantitative

Umsetzung erzielt wird, trotzdem keine völlige Lösung des sauren Sulfates erreicht wird. Etwas Eisessig destilliert beim Mischen am absteigenden Kühler ab, der Rest wird, wie schon erwähnt, im Vakuum entfernt. Bei vorsichtigem Arbeiten und gutem Kühlen lässt sich die verwendete Menge Eisessig fast quantitativ zurückgewinnen.

Tabelle II.

Übersicht über die Herstellung von sauren Sulfaten mit Eisessig als Verdünnungsmittel.

Base	Konz. der H_2SO_4	Eisessig pro 0,1 Mol Base	Aussehen der Mischung	homogen, Rühren bei 50°	Abdest. d. Eisessigs und Trocknen bei 12 mm	
					Temp.	Zeit
2-Naphthylamin	96%	75 cm ³	weisser Brei	2 Stdn.	80°	4 Stdn.
Dehydrothio-p-toluidin	96%	250 cm ³	eigelber Brei	2 Stdn.	90°	4 Stdn.
1-Amino-anthrachinon	96%	375 cm ³	ziegelroter Brei	4-5 Stdn.	80°	4-5 Stdn.
Benzidin	96%	400 cm ³	grauweisser Brei	2 Stdn.	80°	4 Stdn.

Eigenschaften der sauren Sulfate.

Die wasserfreien sauren Sulfate des Anilins, der Toluidine, der Xylidine und Naphthylamine sind weisse, krystallisierte Substanzen, teils blätterig, teils prismatisch oder nadelig, und besitzen einen charakteristischen Schmelzbereich. Ein scharfer Schmelzpunkt lässt sich infolge der Hygroskopizität der Substanzen kaum erreichen, hingegen tritt für alle das Schmelzen immer im selben Intervall auf und ist deutlich von Substanz zu Substanz verschieden. Die Schwankungen betragen 3° bis höchstens 10° je nach Trocknung und Alter des Produktes. Die in der vorstehenden Tabelle unter Schmelzpunkt verzeichneten Zahlen entsprechen der Temperatur, bei der völliges Schmelzen zu klarer Flüssigkeit eintritt. Alle vorstehend erwähnten sauren Sulfate sind sehr leicht löslich in Eisessig (saures m-Toluidinsulfat z. B. ca. 40 g in 25 cm³ bei Kochtemperatur) und absolutem Alkohol. Die konzentrierten Lösungen krystallisieren beim Erkalten teils in Blättern, teils in Nadeln oder Prismen (siehe Tabelle III). Grobkrystallin können sie erhalten werden durch ca. einstündiges Erhitzen auf Schmelztemperatur im Vakuum und langsames Abkühlenlassen im Ölbad auf Zimmertemperatur. Saures m-Xylidinsulfat erhält man so z. B. in grossen, schwach rötlich gefärbten Drusen von langen asbestartigen Nadeln vom Smp. ca. 135°.

Tabelle III.
Charakteristische Daten einiger wasserfreier saurer Sulfate.

Base	Aussehen	Smp.	Krystalle aus Eisessig oder abs. Alkohol
Anilin	weiss blättrig	ca. 160°	Blätter
2-Toluidin	weiss nadelig	ca. 145°	Prismen
3-Toluidin	weiss prismatisch	ca. 120°	lanzettförmige Nadeln
4-Toluidin	weiss blättrig	ca. 175°	Blätter
1,3,4-Xylidin	weisse Drusen von radialen Nadeln	ca. 135°	Büschel von Nadeln
1,4,2-Xylidin	weiss nadelig	ca. 160°	Nadeln
1-Naphthylamin	weiss prismatisch	ca. 170°	Prismen
2-Naphthylamin	weiss blättrig	ca. 205°	Blätter oder Tafeln
1-Aminoanthrachinon	fleischfarbenes Pulver	—	—
2-Aminoanthrachinon	grauweisses Pulver	—	—
Dehydrothio-p-toluidin	eigelbes Pulver	—	—

Analyse der sauren Sulfate.

Die Analyse der sauren Sulfate kann durch Titration der wässrigen Lösungen mit n-Nitrit erfolgen. Genauer und zuverlässiger ist die gravimetrische Bestimmung der Schwefelsäure mit Bariumchlorid als Sulfat. Die Differenz zu 100% ergibt den Wassergehalt. Die wässrigen sauren Sulfate enthalten je nach Temperatur bei der Darstellung (siehe Tabelle I) 7—18% Wasser, die getrockneten sind praktisch wasserfrei.

Überführen der sauren Sulfate in die Sulfo Säuren durch den Backprozess.

Laboratoriums-Vakuumbackapparat.

Die Backversuche wurden in dem in Fig. 1 im Durchschnitt skizzierten Vakuumbackapparat durchgeführt, der eigens für diesen Zweck konstruiert wurde.

Der kreisrunde Apparat besteht aus zwei je aus einem Stück Flusseisen herausgedrehten Teilen, Deckel und Bodenstück, die an der Peripherie durch sechs in den Flansch eingelassene Schrauben zusammengehalten werden. Die Dichtung erfolgt durch eine in das Bodenstück eingefügte Bleipackung, in die ein entsprechender im Deckelstück ausgesparter Eisenring eingreift. Sie gestattet mit Leichtigkeit ein Vakuum von 12—15 mm zu erreichen. Zur Aufnahme des Backgutes dient zur Vermeidung einer Verunreinigung mit Eisen eine emaillierte Eisenschale von 60 mm Radius und 20 mm Tiefe und einem Fassungsvermögen von etwa 100 g saurem Sulfat. Das Deckelstück besitzt zum Schutz gegen eventuellen Angriff durch Säure eine aufgenietete Platte aus V₂A-Stahl. Zur Aufnahme des Thermometers für die Messung der Temperatur im Innern des Apparates dient in der bei Laboratoriumsautoklaven üblichen Weise das einseitig geschlossene Rohr I, das bis ins Backgut hinunterreicht. Man gibt einige Tropfen Öl hinein. Im Deckenflansch befindet sich eine Öffnung für ein zweites Thermometer zur Messung der Ölbadtemperatur. Rohr II vermittelt den Anschluss zum Vakuum, zweckmässig bestehend aus Reagensglas mit Ansatz als Vorlage, Calciumchloridrohr, Wulff'scher

Flasche und Wasserstrahlpumpe. Der ganze Apparat befindet sich in einem kupfernen Ölbad. Von aussen wird gut mit Asbest verkleidet. Bei richtiger Isolierung erreicht man mit einer Bunsenflamme von 4–6 cm Höhe mühelos eine konstante Temperatur von 180°. Die Temperaturdifferenz zwischen Ölbad und Backgut beträgt bei Verwendung von frischem Öl ca. 3°, bei altem Öl zirka das Doppelte.

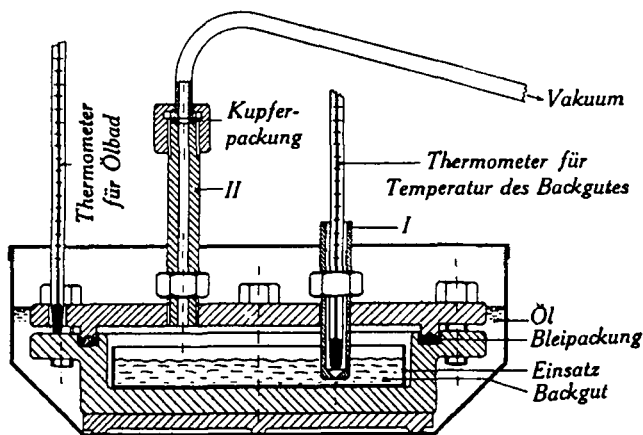


Fig. 1.

Durchschnitt durch einen Vakuum-Backapparat. Maßstab 1 : 3.

Beispiele (Tabelle IV):

Backen von saurem m-Xylidinsulfat.

75 g fein pulverisiertes, wasserfreies Sulfat werden in den Backapparat eingeschüttet, evakuiert und während 4 Stunden langsam auf 180° Innentemperatur aufgeheizt. Man bäckt 7½ Stunden bei dieser Temperatur.

Produkt: graubrauner, kristalliner Kuchen von hellem Klang wie Klinker, ohne Trübung mit schwach gelber Färbung in verdünntem Ammoniak oder Soda löslich. Ausbeute: ca. 67,7 g Backgut (Theorie: 68,8 g) = 98,4%. Unverändertes saures Sulfat ca. 1,7 g = 2,4%, Sulfosäure ca. 66,0 g = 96%.

Backen von saurem α-Naphthylaminsulfat.

75 g fein pulverisiertes saures Sulfat werden 8 Stunden bei 14 mm und 180° gebacken. Kein Kondensat in der Vorlage.

Produkt: hellgrau, fast pulverig, kaum gesintert. Löst sich mit schwach gelbbrauner Farbe ohne wesentliche Trübung in heisser verdünnter Soda oder Ammoniak. Ausbeute: ca. 68,5 g Backgut (Theorie 69,4 g) = 98,6%. Unverändertes saures Sulfat ca. 3,1 g = 4,4%, Sulfosäure ca. 64,75 g = 93,3%, Zersetzungsprodukte ca. 0,65 g = 0,9%. 1,5-Säure ist nicht nachweisbar.

Backen des sauren Sulfats von 1-Aminoanthrachinon.

10 g saures Sulfat werden 3 Stunden im Vakuum bei 200° gebacken. Produkt: graubraunes Pulver. Ausbeute: ca. 9,2 g Natriumsalz = 8,55 g Säure = 90,3%. Aufarbeitung des Backgutes: Man löst in ca. 300 cm³ Wasser kochend, filtriert die dunkelrote Lösung vom Ungelösten ab (ca. 0,6 g = 6,4%) und fällt mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung. Man erhält ca. 9,2 g schön orange gefärbtes 1-aminoanthrachinon-2-sulfosaures Natrium.

Tabelle IV. Backversuche.

Base	Zeit zum Aufheizen	Backtemp. und Vakuum	Backdauer	Kondensat in der Vorlage	Aussehen des Backgutes	Ausbeute		Unverändertes saures Sulfat und zersetzte Produkte
						Backgut	Saure	
Anilin	2 Stdn.	180—190° 12 mm	8 Stdn.	keines	feinporiger, gesinteter schwach grauer Kuchen	98,9%	97,9%	ca. 1%
2-Toluidin	2 Stdn.	180° 12 mm	7 Stdn.	keines	grobporiger, schwach brauner Kuchen	98,3%	96,3%	ca. 2,0%
3-Toluidin	2 Stdn.	180° 15 mm	9 Stdn.	keines	grobporiger, schwach brauner Kuchen	98,2%	96,3%	ca. 1,9%
4-Toluidin	5 Stdn.	179° 12 mm	6 Stdn.	keines	poröser, fast weißer Kuchen	97,2%	96,2%	ca. 1,0%
1,3,4-Xylidin	4 Stdn.	180° 13 mm	7½ Stdn.	keines	schwach brauner kryst. Kuchen	98,4%	96,0%	ca. 2,4%
1,4,2-Xylidin	3½ Stdn.	180° 15 mm	7 Stdn.	keines	poröser schwach brauner Kuchen	99,2%	96,4%	ca. 2,8%
1-Naphthylamin	2½ Stdn.	175—180° 14 mm	8 Stdn.	keines	fast weißer, schwach gesinteter poröser Kuchen	98,7%	93,3%	ca. 4,4% (0,9% Zersetztes)
2-Naphthylamin	3 Stdn.	220—230° 12 mm	9 Stdn.	keines	dunkelbraunes Pulver	94,8%	80,0%	ca. 4,9% (0,9% Zersetztes)
Dehydrothio-p-toluidin	3 Stdn.	210—220° 14 mm	6 Stdn.	keines	hell olivgrünes Pulver	97,6%	92% (umgefällt)	ca. 5,9% (Zersetztes und wenig Base)
1-Amino-anthracinon	2½ Stdn.	200° 13 mm	3-4 Stdn.	etwas sublimierte Base	graubraunes Pulver	97,1%	90,3%	ca. 6,3%

Aufarbeitung und Analyse des Backgutes.

Die Aufarbeitung des rohen Backgutes auf reine Säuren erfolgt in üblicher Weise über die Alkali- oder Erdalkalisalze. Leicht lösliche Rohsäuren (Toluidine, m-Xylidin) löst man zweckmässig in soviel kochendem Wasser, dass gerade vollständige Lösung eintritt, neutralisiert mit Kreide oder Bariumcarbonat, bläst die nicht umgesetzte Base mit Wasserdampf ab, entfärbt mit Blutkohle, fällt das Calcium- oder Bariumion mit Schwefelsäure aus und filtriert heiss vom Sulfat ab. Das Filtrat wird soweit eingengt, bis an der Oberfläche Krystallisation eintritt, worauf man erkalten lässt. Die im Backgut enthaltene Säure lässt sich so quantitativ und rein gewinnen, was bei Aufarbeitung mit Soda bei der Leichtlöslichkeit, z. B. von o-Toluidin-5-sulfosäure, nicht möglich ist. Zudem entfernt man mit dem Barium- resp. Calciumsulfat auch die vom unveränderten sauren Sulfat stammende Schwefelsäure, während sie bei der Aufarbeitung mit Soda als Natriumsulfat in Lösung verbleibt und die Sulfosäure verunreinigt. Schwerlösliche Rohsäuren (Naphthylamine, Dehydrothio-p-toluidin) neutralisiert man mit Kreide, Kalk oder Soda, treibt die Base ab, entfärbt mit Kohle und fällt mit konz. Salzsäure.

Die Analyse des Backgutes erfolgt am zweckmässigsten und raschesten mit n. Nitritlösung in üblicher Weise (siehe *H. E. Fierz-David*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, III. Aufl. S. 250). Man benötigt 0,01 Mol für jede Titration. Eine erste Probe wird direkt titriert und ergibt den Gesamtstickstoff (Aminosulfosäure + saures Sulfat). Eine zweite Probe wird alkalisch gelöst, gekocht bis zum Verschwinden des Basengeruches (2—3 Stunden) und nun titriert. Man erhält den Gehalt an Aminosulfosäure im Backgut. Der Gehalt an saurem Sulfat ergibt sich aus der Differenz. Direkt lässt sich das saure Sulfat als Bariumsulfat bestimmen, indem man aus einer in Wasser gelösten Probe die dem sauren Sulfat entstammende Schwefelsäure mit Bariumchlorid fällt.

Zusammenfassung.

Bei einer sachgemässen Durchführung des Backprozesses lässt sich die Ausbeute beträchtlich steigern und die Bildung von Isomeren auf ein Mindestmass beschränken.

Die Bildung von Isomeren ist in erster Linie auf die Anwesenheit freier konz. Schwefelsäure bei der Herstellung der sauren Sulfate oder im Backgut zurückzuführen. Die Herstellung der sauren Sulfate durch Mischen der Basen mit der berechneten Menge konz. Schwefelsäure unter Erhitzen bis zu homogener Schmelze ist daher ungeeignet.

Zur Verhinderung einer Sulfuration vor dem Backprozess müssen deshalb die sauren Sulfate mit verdünnter Säure oder in Lösung mit konz. Säure dargestellt werden, unter Vermeidung einer zu hohen Temperatur.

Die reinen sauren Sulfate sind einheitliche Substanzen mit bestimmten chemischen Eigenschaften.

Die Anwendung von Oxalsäure beim Backprozess ist unzulässig, da sie eine hydrolytische Spaltung der Säure unter Freisetzung von Schwefelsäure bewirkt, was Anlass zur Bildung von Isomeren gibt.

Die Endprodukte des Backprozesses stimmen in allen untersuchten Fällen mit den durch Umlagerung von Sulfaminsäuren bei hohen Temperaturen erhaltenen überein. Ein Verlauf der Reaktion über die Sulfaminsäuren scheint daher festzustehen.

Organisch-technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich,
Vorstand Prof. Dr. H. E. Fierz-David.

Ricerche sulla riduzione della anidride carbonica per via fotochimica

di M. Reggiani.

(12. X. 32.)

È noto come per sensibilizzazione fotolitica s'intenda quel fenomeno, per cui un composto chimico, atto ad assorbire le radiazioni luminose, sia capace di rendere sensibile alla luce un sistema, con cui sia posto a contatto e di per se stesso indifferente, dando luogo a reazioni, che prendono il nome di reazioni fotochimiche.

Un tale composto è chiamato sensibilizzatore ed alla fine della reazione risulta inalterato.

Il meccanismo del fenomeno è stato spiegato con diverse teorie, di cui le più recenti di *J. Franck*¹⁾, *Cario*²⁾, *Winther*³⁾, *Schanz*⁴⁾, sono state raccolte e discusse in una relazione da *A. Berthoud*⁵⁾.

Ognuna di queste teorie riesce a spiegare il fenomeno fotolitico solo in casi particolari, risultando insufficiente ad una sua interpretazione in senso generale. Una teoria completa è stata emessa da *E. Baur* nel 1918⁶⁾.

E. Baur basandosi sulle esperienze di *G. Trümpler*⁷⁾ riguardanti l'effetto *Becquerel* col solfato di uranile, e di *E. Hatt*⁸⁾ sulla decomposizione del formiato di uranile, secondo le quali l'azione della luce darebbe luogo contemporaneamente a ioni U^{III} e a ioni U^{VIII} ,

¹⁾ Z. Physik. **9**, 259 (1922).

²⁾ Z. Physik. **10**, 185 (1922).

³⁾ Z. wiss. Phot. **21**, 185 (1921).

⁴⁾ Pflüger's Arch. ges. Physiol. **190**, 311 (1921).

⁵⁾ Z. Physik. **23**, 97 (1926).

⁷⁾ Z. physikal. Ch. **90**, 385 (1915).

⁶⁾ Helv. **1**, 186 (1918).

⁸⁾ Z. physikal. Ch. **92**, 513 (1917).

Die Anwendung von Oxalsäure beim Backprozess ist unzulässig, da sie eine hydrolytische Spaltung der Säure unter Freisetzung von Schwefelsäure bewirkt, was Anlass zur Bildung von Isomeren gibt.

Die Endprodukte des Backprozesses stimmen in allen untersuchten Fällen mit den durch Umlagerung von Sulfaminsäuren bei hohen Temperaturen erhaltenen überein. Ein Verlauf der Reaktion über die Sulfaminsäuren scheint daher festzustehen.

Organisch-technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich,
Vorstand Prof. Dr. H. E. Fierz-David.

Ricerche sulla riduzione della anidride carbonica per via fotochimica

di M. Reggiani.

(12. X. 32.)

È noto come per sensibilizzazione fotolitica s'intenda quel fenomeno, per cui un composto chimico, atto ad assorbire le radiazioni luminose, sia capace di rendere sensibile alla luce un sistema, con cui sia posto a contatto e di per se stesso indifferente, dando luogo a reazioni, che prendono il nome di reazioni fotochimiche.

Un tale composto è chiamato sensibilizzatore ed alla fine della reazione risulta inalterato.

Il meccanismo del fenomeno è stato spiegato con diverse teorie, di cui le più recenti di *J. Franck*¹⁾, *Cario*²⁾, *Winther*³⁾, *Schanz*⁴⁾, sono state raccolte e discusse in una relazione da *A. Berthoud*⁵⁾.

Ognuna di queste teorie riesce a spiegare il fenomeno fotolitico solo in casi particolari, risultando insufficiente ad una sua interpretazione in senso generale. Una teoria completa è stata emessa da *E. Baur* nel 1918⁶⁾.

E. Baur basandosi sulle esperienze di *G. Trümpler*⁷⁾ riguardanti l'effetto *Becquerel* col solfato di uranile, e di *E. Hatt*⁸⁾ sulla decomposizione del formiato di uranile, secondo le quali l'azione della luce darebbe luogo contemporaneamente a ioni U^{III} e a ioni U^{VIII} ,

¹⁾ Z. Physik. **9**, 259 (1922).

²⁾ Z. Physik. **10**, 185 (1922).

³⁾ Z. wiss. Phot. **21**, 185 (1921).

⁴⁾ Pflüger's Arch. ges. Physiol. **190**, 311 (1921).

⁵⁾ Z. Physik. **23**, 97 (1926).

⁷⁾ Z. physikal. Ch. **90**, 385 (1915).

⁶⁾ Helv. **1**, 186 (1918).

⁸⁾ Z. physikal. Ch. **92**, 513 (1917).

ammette che il sensibilizzatore per azione di un quanto di luce subisca una polarizzazione fotochimica, secondo cui la sostanza sarebbe capace di una elettrolisi molecolare.

L'elettrone di valenza che è stato portato ad un livello di energia più alto, ritornerebbe al proprio livello di energia non già per un cammino diretto, secondo il quale l'energia assorbita verrebbe emessa sotto forma di fluorescenza, ma bensì seguendo un cammino indiretto in cui detta energia viene spesa in un fenomeno elettrolitico.

Lo stato di polarizzazione in cui si trova il sensibilizzatore viene indicato secondo la teoria di *Baur*:

$$S \begin{cases} \oplus \\ \ominus \end{cases}$$

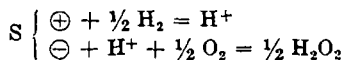
che esprime come il sensibilizzatore *S* in condizioni fototropiche rappresenta un sistema di ossido-riduzione.

Un sistema fotochimico perciò è completamente costituito quando siano presenti i depolarizzatori anodico e catodico, espresso cioè dalla notazione:

$$S \begin{cases} \oplus + \text{depolarizzatore anodico} = \text{prodotto di ossidazione} \\ \ominus + \text{depolarizzatore catodico} = \text{prodotto di riduzione} \end{cases}$$

La teoria dianzi descritta ha ricevuto molteplici conferme nei numerosi lavori eseguiti da *Baur* e collaboratori¹⁾.

Lo studio fatto da *Böhi*²⁾ riguardante la fotolisi del gas tonante usando come sensibilizzatore l'ossido di zinco, venne ulteriormente ripreso da *Allisson*³⁾, il quale sostituì all'ossido di zinco sensibilizzatori organici (sostanze coloranti). Come risultato in ambedue queste ricerche si è ottenuta la riduzione dell'ossigeno a perossido di idrogeno secondo lo schema:



Usando sostanze coloranti come sensibilizzatori è necessario attivare l'idrogeno con nero di platino. La riduzione fotolitica dell'ossigeno decorre in modo affatto simile alla riduzione elettrolitica; il suo meccanismo sarebbe perciò: l'idrogeno agendo da depolarizzatore anodico si trasforma in idrogeno ione atto a captare l'ossigeno sotto l'azione del catodo.

Sulla base di questi risultati si è intrappresa una serie di esperienze sul decorso della fotolisi, quando all'ossigeno fosse stata sostituita l'anidride carbonica, con formazione perciò di un qualunque

¹⁾ *E. Baur*, loc. cit. e *Z. physikal. Ch.* **131**, 143 (1927); *E. Baur* e *A. Rebmann*, *Helv.* **5**, 221 (1922); *A. Perret*, *J. chim. phys.* **23**, 97 (1926); *K. Burgherr*, *Z. wiss. Phot.* **24**, 393 (1927); *V. Sihvonen*, *Z. wiss. Phot.* **25**, 1 (1927); *P. Büchi*, *Z. physikal. Ch.* **111**, 269 (1924); *C. Neuweiler*, *Z. wiss. Phot.* **25**, 1 (1928); *J. Böhi*, *Helv.* **12**, 5 (1929); *F. Allisson*, *Helv.* **13**, 788 (1930).

²⁾ *Helv.* **12**, 1 (1929).

³⁾ *Helv.* **13**, 788 (1930).

suo prodotto di riduzione (aldeide formica, acido formico, ossido di carbonio).

Già *Baur e Büchi*¹⁾ riprendendo in esame le esperienze eseguite da *E. C. C. Baly*²⁾ furono condotti a concludere che le tracce di aldeide formica ottenute erano dovute non già alla riduzione dell'anidride carbonica, ma, come nel caso del verde malachite, ad una decomposizione del sensibilizzatore; il che fu poi ulteriormente confermato da *Burk*³⁾.

In recenti esperienze *N. R. Dhar* e suoi collaboratori hanno ottenuto come risultato la riduzione dell'anidride carbonica ad aldeide formica, ed in certi casi anche a zuccheri⁴⁾, per azione della luce solare su soluzioni di sensibilizzatori, sia organici che inorganici, in atmosfera di anidride carbonica.

Sono state riprese in esame anche alcune delle esperienze già eseguite da *Rajvanshi* e *Dhar* come in seguito verrà riferito.

PARTE SPERIMENTALE.

Esperienze alla luce artificiale. L'apparecchio usato è in tutto simile a quello costruito da *Allisson* per la fotolisi del gas tonante⁵⁾. La sorgente luminosa era una lampada Osrarn-Nitra da 3000 candele, tenuta ad una distanza di 30 cm. dai recipienti contenenti i sistemi in esame. Anche qui i recipienti erano bottiglie della capacità di 225 cm³, chiuse mediante un tappo a smeriglio cui era applicato un tubo capillare con rubinetto. Prima di intraprendere l'esperienza il recipiente veniva evacuato dall'aria a mezzo di una pompa ad acqua, saturato poi il liquido in anidride carbonica si applicava di nuovo la pompa e si ristabiliva il vuoto, ripetendo questo due o tre volte si aveva l'asportazione praticamente completa dell'ossigeno atmosferico. I recipienti prima dell'impiego venivano lavati con acido cloridrico indi con miscela cromica e poi ripetutamente con acqua.

L'idrogeno usato veniva purificato dall'ossigeno per passaggio sopra palladio portato al color rosso, l'azoto invece veniva lavato per gorgogliamento attraverso una colonna alta 60 cm. contenente una soluzione di idrosolfito di sodio.

Analisi. L'aldeide formica veniva saggiata sui liquidi a mezzo del reattivo con fucsina preparato secondo le indicazioni di *Guyon*⁶⁾. L'acido formico veniva saggiato colla reazione di *Fenton* e *Sisson*⁷⁾ consistente nella riduzione dell'acido formico ad aldeide formica mediante magnesio metallico (nastro) ed acido cloridrico, col reattivo di *Guyon* si cercava poi nel liquido ridotto la formaldeide.

Prima di eseguire la riduzione era necessario di lavare il nastro di magnesio prima in acido cloridrico quindi in acqua, onde togliere lo strato carbonatato, che, come si è trovato può indurre in forti errori, la presenza di carbonati e di anidride carbonica non disturba affatto.

L'ossido di carbonio fu cercato colla prova del sangue⁸⁾.

¹⁾ Helv. 6, 959 (1923); *E. Baur*, Z. physikal. Ch. 131, 143 (1927).

²⁾ Soc. 119, 1025—1035 (1921).

³⁾ Am. Soc. 49, 1819 (1927).

⁴⁾ J. phys. Ch. 36, 567 (1932); veder inoltre: Photochemical.

⁵⁾ Helv. 13, 788 (1930).

⁶⁾ *Mayer*, Analyse Organ. Verbindungen, Ediz. 1922, pag. 875.

⁷⁾ *Mayer*, Analyse Organ. Verbindungen, Ediz. 1922, pag. 569.

⁸⁾ *Abderhalden*: Biologische Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2 (I. Hälfte) 1928.

*Rajvanshi e Dhar*¹⁾ riportano come nelle loro esperienze la formaldeide fosse ottenuta per azione della luce solare attraverso il vetro del recipiente, che non lasciava passare le radiazioni di lunghezza d'onda inferiore ai 3400 Å, ci si sarebbe dovuto perciò attendere la formazione di aldeide formica anche alla luce prodotta da una lampada elettrica molto potente.

Si eseguirono all'uopo esperienze con soluzioni di sostanze coloranti in atmosfera di anidride carbonica, variando la durata dell'esposizione alla luce da 20 a 48 ore; ripetute prove i cui sistemi sono riportati nella tabella I, hanno dato risultati negativi.

Pensando che l'esito nullo fosse dovuto all'immediata ossidazione del prodotto di depolarizzazione catodica (la facile ossidabilità fotolitica dell'acido formico è stata messa in evidenza già da *Hatt*²⁾ da parte dell'anodo, si cercò di annullare l'azione di questo mediante aggiunta di una sostanza più facilmente ossidabile, che funzionasse da depolarizzatore anodico.

I depolarizzatori usati furono:

Idrogeno attivato da nero di platino
Solfuro di sodio
Polvere di zinco
Lega di Devarda
Pirogallolo
Idrochinone
Acqua di benzidina

Nel caso del pirogallolo il depolarizzatore s'introduceva nelle bottiglie racchiuso in una piccola bolla di vetro, che veniva frantumata quando fosse stato tolto tutto l'ossigeno atmosferico, e ciò per evitare l'ossidazione del pirogallolo stesso.

Con simili depolarizzatori si ottenevano ambienti alquanto riducenti, così col solfuro di sodio molti coloranti che al buio resistevano alla sua azione di riduttore, alla luce venivano decolorati dopo un tempo più o meno lungo.

Si fecero pure alcune esperienze circa la riduzione dell'anidride carbonica combinata nei bicarbonati, esse pure sono accennate nella tabella I.

Tabella I.

Sensibilizzatore	Conc. sens.	Depol. anod.	Depol. catod.
Eosina	1:50000	—	CO ₂
„	„	H ₂ con Pt	CO ₂
„	„	Na ₂ S	CO ₂
„	„	Na ₂ S—Pt	CO ₂
„	„	Zn	KHCO ₃
„	„	H ₂ —Pt	KHCO ₃
„	„	H ₂ —Pt	Ca(HCO ₃) ₂
„	1:200000	—	CO ₂

¹⁾ J. phys. Ch. 36, 567 (1932).

²⁾ Z. physikal. Ch. 92, 513 (1917).

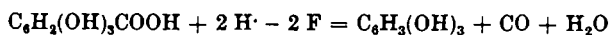
Tabella I (seguito).

Sensibilizzatore	Conc. sens.	Depol. anod.	Depol. catod.
Solfato di chinina	1:25000	—	CO ₂
„	„	H ₂ —Pt	CO ₂
„	„	Zn	CO ₂
„	„	Devarda	CO ₂
Bleu di metilene	1:50000	—	CO ₂
„	„	pirogallolo	CO ₂
„	„	idrochinone	CO ₂
„	„	H ₂ —Pt	Ca(HCO ₃) ₂
„	1:100000	—	CO ₂
„	1:200000	—	CO ₂
Rodamina	1:200000	—	CO ₂
„	„	Na ₂ S	CO ₂
Metilorange	1:50000	—	CO ₂
„	„	Na ₂ S	CO ₂
Violetto di Lauth	1:50000	pirogallolo	CO ₂
„	„	ac. gallico	Ca(HCO ₃) ₂
„	„	idrochinone	CO ₂
Sale amino G	1:5000	H ₂ —Pt	CO ₂
„	„	pirogallolo	CO ₂

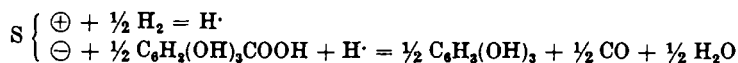
Le prove eseguite per la ricerca dell'aldeide formica, acido formico, ossido di carbonio, risultarono in tutte le esperienze negative.

Le ricerche eseguite da *Somlo*¹⁾ sulla riducibilità del gruppo carbossilico per via elettrolitica hanno portato a risultati positivi specialmente in quei casi in cui esso gruppo non è legato in modo molto stabile, e cioè nell'acido gallico e pirogallico.

La riduzione era eseguita usando catodi di piombo convenientemente preparati ed un'intensità di corrente di 0,1 Amp./cm² e decorreva secondo la reazione:



Si è allora sperimentato onde vedere se la stessa riduzione si potesse avere per via fotochimica con un sistema così costituito:



All'ossido di carbonio potevano poi sostituirsi altri prodotti di riduzione. Quando nelle presenti esperienze si usava come depolarizza-

¹⁾ Z. El. Ch. 35, 769 (1929).

tore anodico l'idrogeno attivato da nero di platino, quest'ultimo s'introduceva nella bottiglia racchiuso in una piccola bolla di vetro, che, come nel caso del pirogallolo, si frantumava quando il recipiente fosse stato evacuato completamente dall'aria, e ciò per evitare l'azione dell'ossigeno atmosferico. Sono state ripetute inoltre le esperienze di *Neuweiler*¹⁾ colla gallocianina attivata da rodamina B in presenza di acqua di benzidina, usata come depolarizzatore anodico: A reazione avvenuta, oltre alla formaldeide, già esclusa da *Neuweiler*, si è ricercato l'acido formico e l'ossido di carbonio, come possibili prodotti di riduzione; ma tutte queste prove diedero risultati negativi.

L'esperienze eseguite sono riportate nelle tabella II.

Tabella II.

Sensibilizzatore	Conc. sens.	Depol. anod.	Depol. catod.
Eosina	1:50000	—	ac. gallico
"	"	H ₂ -Pt	ac. gallico
Solfato di chinina	1:12500	—	ac. gallico
"	"	H ₂	ac. gallico
"	"	H ₂ -Pt	ac. gallico
"	"	H ₂	ac. pirogallico
"	"	H ₂ -Pt	ac. pirogallico
"	1:8250	—	ac. pirogallico
"	"	H ₂ -Pt	ac. pirogallico
"	1:6000	—	ac. gallico
"	"	H ₂ -Pt	ac. gallico
Bleu di metilene	1:50000	—	ac. gallico
"	"	H ₂ -Pt	ac. gallico
Fluorescina	1:12500	H ₂ -Pt	ac. gallico
Rodamina	1:100000	H ₂ -Pt	gallocianina
"	"	acq. benzidina	gallocianina
"	"	glucosio	gallocianina
"	"	H ₂ -Pt	ac. gallico
"	"	H ₂	ac. gallico

Esperienze alla luce solare. Riuscite vane tutte le ricerche sulla fotolisi in questione a mezzo della luce artificiale, si ripresero in esame alcuni sistemi prima sperimentati sottoponendoli alle radiazioni solari, con special riguardo a quelli con sensibilizzatore organico già studiati da *Rajvanshi* e *Dhar*.

L'esperienze venivano condotte in bottiglie di vetro comune chiuse con tappo a smeriglio munito di tubo capillare con rubinetto. Qualora nella bottiglia fosse contenuto del platino da doversi tenere

¹⁾ Z. wiss. Phot. 25, 187 (1928).

in sospensione, si applicavano, mediante pinze, due bottiglie contemporaneamente alle estremità di un'asta girevole, in un piano verticale, attorno al proprio punto di mezzo. Nel moto di rotazione or l'una or l'altra bottiglia veniva tuffata in un bagno d'acqua che funzionava da refrigerante.

La durata dell'esposizione si aggirava dalle 4 alla 8 ore.

Furono eseguite esperienze prima con sistemi binari (sensibilizzatore ed anidride carbonica), quindi con sistemi ternari (sensibilizzatore, anidride carbonica e depolarizzatore anodico) e si cerco inoltre se fosse possibile in queste condizioni la riduzione del gruppo carbossilico (ac. gallico).

L'esperienze hanno tutte portato a risultati negativi e sono riassunte nella tabella III.

Tabella III.

Sensibilizzatore	Conc. sens.	Depol. anod.	Depol. catod.
Bleu di metilene	1:50000	—	CO ₂
„	„	pirogallolo	CO ₂
„	„	ac. gallico	CO ₂
„	1:100000	—	CO ₂
Metilorange	1:50000	—	CO ₂
Violetto di Lauth	1:50000	—	CO ₂
„	„	pirogallolo	CO ₂
„	„	—	ac. gallico
„	„	H ₂ —Pt	ac. gallico

Riassumendo il risultato generale delle presenti esperienze si è portati a concludere, come non sia ancora possibile la riduzione dell'anidride carbonica (o carbonati) per mezzo della fotolisi sensibilizzata neppure quando le condizioni sperimentali siano rese il più favorevoli possibile a mezzo sia d'idrogeno che di un altro equivalente mezzo di riduzione (solfuro di sodio, polifenoli).

La sostituzione dello ione carbonico libero con un acido aromatico (ac. gallico, ac. pirogallico) oppure a mezzo di un acido organico a carattere colorante (gallocianina) non ha avuto alcun effetto.

Nel giudicare il risultato negativo di queste ricerche sperimentali, bisogna tener presente che difficoltà simili s'incontrano per la separazione d'idrogeno per via fotolitica. È da ritenersi che la causa sia in ambedue i casi la stessa, essa consiste nella facile inversione del processo all'anodo del sensibilizzatore. Per eliminare detta causa saranno necessarie speciali condizioni strutturali del sistema fotolitico, che per il momento a noi mancano.

CONCLUSIONE.

1. Sono state eseguite ricerche sulla riduzione fotochimica dell'anidride carbonica, usando sensibilizzatori organici (sostanze coloranti), sia alla luce solare che artificiale.

2. Nelle condizioni sopra descritte si è sperimentato inoltre circa una possibile riduzione del gruppo carbossilico negli acidi organici aromatici a mezzo della fotolisi sensibilizzata.

3. Si sono riprese in esame alcune esperienze già eseguite da *Rajvanski* e *Dhar*.

4. La ricerca di un qualsiasi prodotto di riduzione dell'anidride carbonica nelle soluzioni dopo esposizione alla luce, ha avuto sempre risultato negativo.

Le presenti ricerche sono state eseguite dietro proposta e sotto la guida del Prof. *E. Baur*. È mio gradito dovere porgere i miei ringraziamenti al Prof. *E. Baur*, per la benevolenza usatami larga di illuminati consigli.

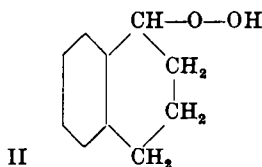
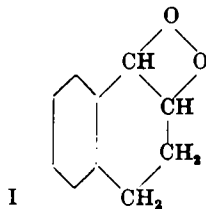
Zurigo, Laboratorio di Chimica-fisica del Politecnico federale.

Über ein Tetralin-peroxyd

von *Max Hartmann* und *Max Seiberth*.

(13. X. 32.)

Bei der Vakuumdestillation grösserer Mengen von Tetralin haben wir verschiedentlich heftige explosionsartige Zersetzungen der Destillationsrückstände erlebt. Wenn auch diese Verpuffungen nicht so gefährlich sind wie die Explosionen des Äther-peroxyds, so scheint uns doch eine Warnung vor der Vakuumdestillation von lange gestandenem Tetralin angebracht. Wir haben uns bemüht, die Ursache dieser Zersetzung aufzufinden, und es ist uns gelungen, die unbeständige Substanz in krystallisiertem Zustand abzuscheiden. Unsere Vermutung, dass es sich auch hier um ein Peroxyd handle, hat sich bestätigt. Die Substanz setzt aus Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit. Man kann sie leicht und in beliebiger Menge in schönen Krystallen erhalten, wenn man die Destillationsrückstände von oxydiertem Tetralin abkühlt. Wir neigten anfangs dazu, der Substanz die Formel I zuzu-



CONCLUSIONE.

1. Sono state eseguite ricerche sulla riduzione fotochimica dell'anidride carbonica, usando sensibilizzatori organici (sostanze coloranti), sia alla luce solare che artificiale.

2. Nelle condizioni sopra descritte si è sperimentato inoltre circa una possibile riduzione del gruppo carbossilico negli acidi organici aromatici a mezzo della fotolisi sensibilizzata.

3. Si sono riprese in esame alcune esperienze già eseguite da *Rajvanski* e *Dhar*.

4. La ricerca di un qualsiasi prodotto di riduzione dell'anidride carbonica nelle soluzioni dopo esposizione alla luce, ha avuto sempre risultato negativo.

Le presenti ricerche sono state eseguite dietro proposta e sotto la guida del Prof. *E. Baur*. È mio gradito dovere porgere i miei ringraziamenti al Prof. *E. Baur*, per la benevolenza usatami larga di illuminati consigli.

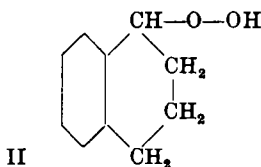
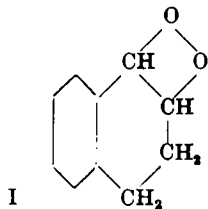
Zurigo, Laboratorio di Chimica-fisica del Politecnico federale.

Über ein Tetralin-peroxyd

von **Max Hartmann** und **Max Seiberth**.

(13. X. 32.)

Bei der Vakuumdestillation grösserer Mengen von Tetralin haben wir verschiedentlich heftige explosionsartige Zersetzungen der Destillationsrückstände erlebt. Wenn auch diese Verpuffungen nicht so gefährlich sind wie die Explosionen des Äther-peroxyds, so scheint uns doch eine Warnung vor der Vakuumdestillation von lange gestandenem Tetralin angebracht. Wir haben uns bemüht, die Ursache dieser Zersetzung aufzufinden, und es ist uns gelungen, die unbeständige Substanz in krystallisiertem Zustand abzuscheiden. Unsere Vermutung, dass es sich auch hier um ein Peroxyd handle, hat sich bestätigt. Die Substanz setzt aus Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit. Man kann sie leicht und in beliebiger Menge in schönen Krystallen erhalten, wenn man die Destillationsrückstände von oxydiertem Tetralin abkühlt. Wir neigten anfangs dazu, der Substanz die Formel I zuzu-



schreiben, in der Meinung, dass sie vielleicht aus im Tetralin vorhandenen Dihydro-naphtalin durch Sauerstoffanlagerung an die Doppelbindung entstanden sein könnte.

Es gelang uns aber nicht, aus 1,2-Dihydro-naphtalin oder aus 1,4-Dihydro-naphtalin durch Sauerstoffeinwirkung zu derselben Substanz zu gelangen, wiewohl auch hier Sauerstoffaufnahme erfolgte. Hingegen kann man auch aus völlig reinem Tetrahydro-naphtalin durch Stehenlassen an der Luft oder durch Durchleiten von Sauerstoff oder Luft stets wieder neue Mengen des Peroxyds abscheiden. Beweisend für Formel II ist das Verhalten gegen Reduktionsmittel. Mit Zink erhält man nur α -Tetralol, kein Dioxy-tetralin. Durch Ferrosulfat wird die Substanz in α -Tetralon übergeführt. Mit Natriumbisulfid erhält man ein weisses Natriumsalz einer Sulfosäure, das beim Ansäuern Dihydro-naphtalin liefert. Das Tetralin-peroxyd löst sich in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung beim vorsichtigen Ansäuern wieder unverändert abgeschieden.

Die thermische Zersetzung liefert unter Wasserabspaltung ein Gemisch, in welchem Tetralol und Tetralon vorhanden sind.

Die Anwesenheit von Metallen oder Metallverbindungen begünstigt die Entstehung des Peroxyds katalytisch.

Experimentelles.

Darstellung.

Tetralin, das längere Zeit in halbgefüllten Gefässen gestanden hat, wird im Vakuum (2—3 mm) aus einem Wasserbad bei 50—70° abdestilliert. Überhitzung ist vorsichtig zu vermeiden. Es bleibt ein dickflüssiger heller Rückstand, den man in Eis stellt und durch Reiben zur Krystallisation bringt. Die Krystallisation wird durch Petroläther vervollständigt. Man nutsch ab, wäscht mit kaltem Petroläther nach und trocknet im Vakuum. Das Peroxyd lässt sich aus Benzol oder Benzol-Petroläthergemisch umkrystallisieren, wobei man es in grossen Krystallen erhält.

Zur Gewinnung grösserer Mengen leitet man durch frischdestilliertes Tetralin während mehreren Tagen einen fein verteilten Luftstrom. Zweckmässig arbeitet man bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Zinnspänen. Das Lufteinleiten kann bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen oder bei ca. 70—80°. Bei genügender Einwirkung kann man durch Abkühlen und Impfen das Peroxyd direkt zur Krystallisation bringen, andernfalls destilliert man das unangegriffene Tetralin zuerst im Vakuum ab wie oben. Ausbeute ca. 20%.

Das verbleibende Tetralin kann zur nächsten Operation verwendet werden und liefert wieder Peroxyd. Ohne Katalysatoren erhält man etwa die Hälfte der angegebenen Menge. Bei der Verwendung von Katalysatoren darf man die Reaktion nicht zu weit treiben, da sonst Zersetzung unter Wasserabspaltung eintreten kann, namentlich wenn man bei erhöhter Temperatur arbeitet.

Das Peroxyd kann auch isoliert werden, indem man peroxydhaltiges Tetralin mit konzentrierter Natronlauge durchschüttelt, wobei sich ein weisser Brei von festem Natriumsalz abscheidet. Man nutsch ab, wäscht mit Aceton, löst in wenig Wasser und zersetzt mit verdünnter Essigsäure unter Kühlung. Durch Aufnehmen in Äther erhält man das Peroxyd, das man leicht zum Krystallisieren bringt.

Eigenschaften.

Grosse Krystalle vom Smp. 53—54°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Löslich in verdünnten Alkalien, woraus es durch Säuren und durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden wird. In trockenem Zustande lange haltbar. Macht aus Kaliumjodid in Eisessig Jod frei. Diese Reaktion kann zur Bestimmung des Peroxydes dienen. Die Titration des ausgeschiedenen Jods mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung ergab 9,40% aktiven Sauerstoff (ber. 9,75% O).

Nachweis der oxydierenden Eigenschaften mit Leukomethylenblau: Man versetzt 20 cm³ rohe Milch mit 1 cm³ 0,05-proz. Methylenblaulösung und erwärmt auf 38—40°. Nach erfolgter Entfärbung gibt man unter Luftabschluss fein pulverisiertes Tetralin-peroxyd zu. Es tritt nach einiger Zeit Blaufärbung ein, besonders in der Nachbarschaft der Krystalle.

Mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure erfolgt heftige Zersetzung des Peroxyds unter teilweiser Verkohlung. Es zersetzt sich beim raschen Erhitzen auf Temperaturen über 100°, oft unter Feuererscheinung. Beim Abdestillieren von Tetralin unter gewöhnlichem Druck kommt man in die Zersetzungstemperatur des Peroxyds, weshalb man auf diese Weise kein Peroxyd erhält.

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ber. C 73,17	H 7,31%	Mol.-Gew.	164
	Gef. „ 73,72	„ 7,50%	„ in Eisessig	163

Trägt man in eine Lösung von Peroxyd in 50-proz. Essigsäure unter Rühren langsam Zinkstaub ein, so erhält man nach dem Versetzen mit Wasser ein Öl, das durch Destillation gereinigt werden kann und aus α -Tetralol vom Sdp. _{12 mm} 132—133° besteht.

Daraus entsteht mit Phenylisocyanat der Phenylcarbaminsäure-ester vom Smp. 121—122°.

Trägt man pulverisiertes Tetralin-peroxyd unter Rühren in eine Ferrosulfatlösung ein, so erfolgt unter Verflüssigung rasch beinahe vollständige Umwandlung in α -Tetralon. Sdp. _{12 mm} 129°. Oxim Smp. 103°.

Beim Anreiben mit konz. Natriumbisulfatlösung verwandelt sich das krystallisierte Tetralin-peroxyd in ein weisses Krystallpulver, das in Wasser leicht löslich ist. Die wässrige Lösung scheidet beim Ansäuern Dihydro-naphtalin ab, das als solches durch Siedepunkt und Bromanlagerungsprodukt leicht kenntlich ist.

Wissenschaftliche Laboratorien
der Gesellschaft für chem. Industrie in Basel,
Pharmazeut. Abtlg.

**Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten.
Beitrag zur Frage der Potentialbildung**

2. Mitteilung,

von Alfred Schmid, Paul Vögele und Willy Winkelmann.

(13. X. 32.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ hatten wir bereits einige kurze Untersuchungen über die Frage der elektrochemischen Potentialbildung veröffentlicht, die wir im folgenden fortsetzen.

Die Formel

$$\epsilon = \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{C}{c},$$

nach der wir seit *Nernst* das Potential eines Metalls beim Übergang in seine Ionen zu berechnen haben, ist durch ihre Ableitung in ihrer theoretischen Bedeutung und praktischen Anwendbarkeit streng begrenzt. Sie gilt nur für isotherme, reversible Gleichgewichte zwischen definierten Molekel- bzw. Atomkonzentrationen einerseits und endlichen Ionenkonzentrationen andererseits. Sie verliert ihren Sinn, wenn die Konzentration der gleichnamigen Ionen im Elektrolyten Null wird.

Was aber geschieht beim Eintauchen eines Metalls in einen Elektrolyten, der keine gleichnamigen Ionen enthält? Diese Frage ist, was die Höhe des Potentialwertes in Abhängigkeit von eigenionen-armen oder eigenionen-fremden Elektrolyten betrifft, das Thema dieser zweiten Mitteilung.

Die *Nernst'sche* Formel verlangt, dass das Potential stetig zunehme und gegen $-\infty$ konvergiere, wenn man, von einem gleichnamige Ionen enthaltenden Elektrolyten ausgehend, diesen mehr und mehr bis zur Konzentration 0 verdünnt, und zwar derart, dass die Potentiale linear mit den Logarithmen der Konzentration nach negativen Werten hin steigen, für n -wertige Ionen um $\frac{0,058}{n}$ Volt bei Abnahme ihrer Konzentration um eine Zehnerpotenz. Die Potentiale, die sich bei sehr grossen Verdünnungen z. B. durch Zugabe eines Fällungsmittels oder durch Überführung der Ionen in Komplexe ergeben, bezeichnet *Nernst* als anormale Potentiale; für den Grenzfall, dass die Konzentration der gleichnamigen Ionen im ursprünglichen Elektrolyten = 0 ist, nimmt *Nernst* die sich sofort beim Eintauchen des Metalls in den Elektrolyten bildende Ionenwolke als potentialbestimmend an und sagt hierzu folgendes²⁾:

¹⁾ Helv. 13, 304 (1930).

²⁾ W. *Nernst*, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl. 1921, S. 840.

„Taucht man ein Metall in eine Lösung, welche ursprünglich keine Ionen desselben enthielt, so beobachtet man... wechselnde und unsichere Spannungen; es gehen eben Spuren des betreffenden Metalles in mehr oder weniger grossen Mengen, je nach Umständen (z. B. unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft) in Lösung, und diese sozusagen zufällig gelösten Mengen entsprechen natürlich ganz zufälligen Spannungsdifferenzen.“

Anhand der folgenden Messungen wurde nun untersucht, bis zu welchen Konzentrationen die *Nernst'sche* Formel, die nach unseren heutigen Vorstellungen dem Zustand der Lösungen umso genauer entsprechen sollte, mit je grösseren Verdünnungen wir arbeiten, die Beobachtungen wiederzugeben vermag und welches im Grenzfall $c = 0$ die Faktoren sind, welche die Potentiale zu bestimmen scheinen.

Es wurden die Potentiale folgender Systeme gemessen (Figur 1.):

Cu/Cu(NO ₃) ₂ /n.	Calomel-Elektrode
Cu/CuSO ₄ /n.	„ „
Ag/AgNO ₃ /n.	„ „
Pb/Pb(NO ₃) ₂ /n.	„ „

Der Potentialsprung Metall/Elektrolyt, auf die n. Calomel-Elektrode bezogen, wurde unter Zwischenschaltung einer n. Kaliumchlorid-lösung zwischen Elektrolyt und Calomelektrode mittels Kompensationsapparat gemessen für die Konzentrationen n^{-1} , n^{-2} , n^{-3} ... n^{-6} , $n^{-\infty}$ (gewöhnliches destilliertes Wasser des Laboratoriums). Als Null-Instrument wurde ein Zeigergalvanometer von *Hartmann & Braun*, Frankfurt/Main verwendet, dessen Messgrenze durch Mikroskopablesung 10^{-10} Amp. betrug, sodass die Leitfähigkeit des reinen Wassers noch zu sicheren Messungen ausreichte. Bei den so erhaltenen, in Figur 1 zusammengefassten Werten wurde der Potentialsprung der Flüssigkeitskette Elektrolyt/n. KCl-Lösung vernachlässigt, da bei den grossen Verdünnungen die Überführungszahlen sämtlicher

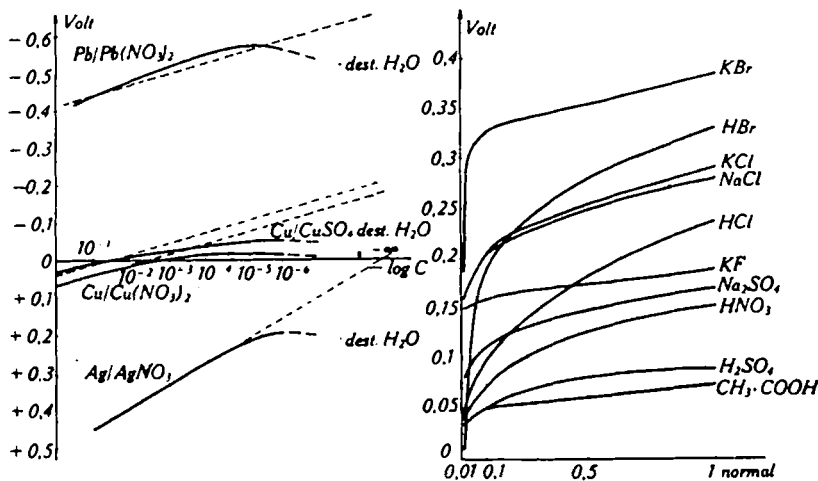


Fig. 1.

Fig. 2.

in Frage kommender Elektrolyte nahe 0,5 sind, sodass diese Flüssigkeitspotentiale die Fehlergrenze nicht überschreiten.

Zur Ausführung der Messungen sei noch bemerkt, dass bei allen Versuchen jeweils sorgfältig gereinigte Metallstäbe verwendet wurden, deren Potentiale sofort nach dem Eintauchen in die Elektrolytlösungen bestimmt wurden.

Die ausgezogenen Kurven verbinden die gemessenen Potentialwerte miteinander, während die gestrichelten Geraden den theoretisch zu erwartenden Verlauf der Potentiale darstellen, wenn man den Wert der 0,1-n. Lösungen als Basis der Berechnung wählt.

Alle 3 Messreihen lassen folgende wichtige Ergebnisse erkennen:

1) Die Potentiale sind bis zu den grössten Verdünnungen des Elektrolyten, selbst noch in reinem Wasser, keineswegs unsicher oder schwankend, sondern gut reproduzierbar.

2) Mit zunehmender Verdünnung des Elektrolyten weichen die Potentiale immer stärker von den aus der *Nernst'schen* Formel berechneten Werten ab, und zwar sind sie bei allen drei Metallen zu wenig negativ.

3) Die Potentiale aller drei Metalle werden bei den höchsten Verdünnungen wieder positiver als in weniger verdünnten Lösungen; die Kurven besitzen ein ausgeprägtes Maximum.

Im einzelnen bemerkt man, dass die Kurve des Silbers am besten bis in verhältnismässig grosse Verdünnungen der theoretischen Geraden folgt, während die Werte für Kupfer, besonders gegenüber Kupfersulfat, schon bei relativ hohen Konzentrationen hinter den theoretischen zurückbleiben. Es liegen hier wohl verschiedene und mit steigender Verdünnung noch zunehmende Dissoziationsgrade der Kupfersalze vor, wodurch nicht nur die verschiedene Lage, sondern auch der von vornherein etwas flache Verlauf der Kurve für Sulfat und Nitrat bedingt sein dürfte, sodass ihr Maximum nicht so deutlich zum Ausdruck kommt. Für die Differenz der Werte der beiden Elektrolyte bei den grössten Verdünnungen aber reicht diese Erklärung nicht mehr aus, wie wir weiter unten sehen werden. — Das Blei hingegen nimmt zuerst einen steileren Verlauf, um dann aber ebenso deutlich nach unten abzubiegen. Dieses Verhalten des Bleies dürfte durch eine mit zunehmender Verdünnung des Elektrolyten auftretende Hydrolyse des Bleisalzes zu erklären sein, wodurch die wirklich vorhandene Konzentration der Blei-ionen mit der Verdünnung geringer wird, als es der aus der abgewogenen Menge berechneten entspricht.

Von diesen Besonderheiten der einzelnen Metalle abgesehen, stehen wir vor der Frage, wie die abnormen und doch exakten Werte der Potentiale bei den höchsten Verdünnungen und vor allem in reinem Wasser zu verstehen sind? Da es schwer sein dürfte, einen Grund für eine Zunahme der Konzentration oder der Aktivität der gleichnamigen Ionen von einer bestimmten, so hohen Verdünnung an zu finden, der man diese Abnahme des Potentials zuschreiben könnte,

da es vor allem sehr gezwungen erscheint, im reinen Wasser in der Adhäsionsschicht eine höhere Konzentration der potentialbestimmenden Ionen anzunehmen, als in einem Falle, wo von vornherein im Elektrolyten schon solche Ionen vorhanden sind — die Ionenwolke um die Elektrode herum müsste Konzentrationen von ca. 10^{-4} bis 10^{-5} -n. erreichen —, sehen wir uns zu dem Schluss gezwungen, dass das Potential bei genügend grossen Verdünnungen nicht mehr durch die Konzentration der gleichnamigen Ionen bestimmt sein kann. Blei, Kupfer und Silber verhalten sich in enorm verdünnten Elektrolyten ähnlich wie etwa Eisen, Nickel, Chrom usw. schon bei gewöhnlichen Verhältnissen, indem sie ein gehemmttes Potential anzunehmen scheinen. Am stärksten ist diese Art „Passivität“ im reinen Wasser ausgeprägt, während sie offenbar durch irgendwelche Elektrolyte, und zwar mit deren Konzentration zunehmend, überwunden wird. Das Maximum der Potentiale tritt da auf, wo die mit zunehmender Konzentration ansteigende „Aktivierungs“-Kurve von der fallenden „osmotischen“ geschnitten wird. Der eine Ast der Gesamtkurve entspricht also den Forderungen der klassischen osmotischen Theorie, während der andere durch die von einer bestimmten, für jedes Metall charakteristischen Konzentration des Elektrolyten an zur Geltung kommenden „Passivität“ bedingt ist.

Es sei jedoch betont, dass wir hier mit den Worten „Potentialhemmung“ oder „Passivität“ nur die Analogie des äusseren Verhaltens der von uns untersuchten Metalle mit anderen, als passiv bekannten Stoffen zum Ausdruck bringen wollen, ohne vorläufig irgend eine theoretische Anschauung aus dem Gebiete der Passivität damit zu verbinden.

Wir haben schon hervorgehoben, dass die Kurve für Kupfernitrat, abgesehen von ihrem tieferliegenden osmotischen Ast, sich von derjenigen des Sulfates durch ein stärkeres Abbiegen unterscheidet. Das würde nach obiger Auffassung besagen, dass die verschiedenen Elektrolyte bzw. Ionen ganz verschieden die „Passivität“ unserer Metalle beeinflussen, und vielleicht lässt sich über die „Umstände“, die *Nernst* für die Höhe der Potentiale in eigenionen-fremden Elektrolyten verantwortlich macht, Bestimmteres aussagen, wenn es sich zeigen lässt, dass, da die allerdings undefinierbare Konzentration der Eigenionen nach dem Obigen nicht mehr massgebend sein kann, im wesentlichen die Potentiale in diesen Fällen durch die Art und die Konzentration der überhaupt vorhandenen Elektrolyte oder Ionen bestimmt werden, und zwar je nach deren spezifisch aktivierenden Eigenschaften, auch bei Metallen, wie z. B. Silber, die bisher nicht als „passiv“ bekannt waren.

Diese Überlegungen gaben daher Anlass zu weiteren Untersuchungen der Ruhepotentiale in Lösungen, die keine Eigenionen ent-

hielten, um den osmotischen Einfluss derselben zu eliminieren und dadurch „die Aktivierungskurven“ der verschiedenen Ionen zu erhalten¹⁾.

In Figur 2 (s. o.) sind die Werte für Kupfer wiedergegeben.

Ganz allgemein besitzen die Konzentrationskurven der verschiedenen gemessenen Elektrolyte alle denselben Charakter: Das Potential des Metalls konvergiert mit abnehmender Konzentration des Elektrolyten ausnahmslos nach edleren Werten hin. Ausser diesem überall im gleichen Sinn wirkenden Einfluss der Konzentration unterscheiden sich die Kurven aber bedeutend in bezug auf die Art der Elektrolyte.

Während die Anionen stark zur Wirkung kommen, tritt ihnen gegenüber der Einfluss der Kationen sehr zurück. Die Kurven der Halogensalze und -säuren steigen am steilsten an, es folgen die der Salpetersäure, der Schwefelsäure und der Sulfate, am flachsten verläuft die Kurve der Essigsäure. Eine Gesetzmässigkeit, unter die man die Wirkung der verschiedenen Ionen zusammenfassen könnte, lässt sich allerdings aus dem vorliegenden Material nicht aufstellen, vor allem deshalb nicht, weil mit zahlreichen Komplikationen zu rechnen ist.

So liegen z. B. wider Erwarten die Potentiale in Bromidlösungen höher als in äquivalenten Lösungen von Chloriden, was z. T. mindestens der Bildung von komplexen Halogeniden zuzuschreiben sein dürfte, wodurch natürlich die wirksam werdenden Ionenarten nicht mehr übersehbar sind.

Ohne auch diese Beobachtungen mit bekannten Theorien über Passivität in Beziehung bringen zu wollen, sei nur hervorgehoben, dass sich unsere Ergebnisse weitgehend mit den bekannten Eigenschaften mancher ausgesprochen passiver Metalle vergleichen lassen, nur dass man dort vielfach den Sulfaten, Nitraten, organischen Säuren usw. passivierende Wirkungen zuschreibt, während sich hier alle Ionen, graduell allerdings stark verschieden, als von aktivierenden Eigenschaften gezeigt haben, wenigstens gegenüber reinem Wasser.

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass schon von zahlreichen Autoren versucht worden ist, den Einfluss von Fremdionen auf elektrochemische Potentiale und überhaupt auf den Verlauf von chemischen Reaktionen zu beobachten und theoretisch zu erfassen, allerdings immer bei gleichzeitigen, endlichen Konzentrationen der Eigenionen²⁾.

¹⁾ Vgl. *W. Winkelmann*, Diss. Basel 1932, S. 49.

²⁾ *G. Poma* und *A. Padroni*, Z. physikal. Ch. **87**, 196 (1914); **88**, 871 (1914); **107**, 329 (1924); *W. A. Arkadjew*, **104**, 192 (1923); *Michaelis* und *Mizutani*, **112**, 68 (1924); *G. Grube* und *G. Schmid*, **119**, 19 (1926); *G. Schmid* und *R. Olsen*, **124**, 97 (1927); *A. Weissberger*, **126**, 127 (1927); *Tomofejew*, *Muchin* und *Gurewitsch*, **115**, 161 (1925); *Isgarichew* und Mitarbeiter, **128**, 230 (1927); **131**, 442 (1928); **140**, 223, 227, 235 (1929); *A. von Küss* und Mitarbeiter, **128**, 171 (1927); **129**, 186 (1927); **134**, 26 (1928).

Diese sogenannten „Neutralsalzwirkungen“ haben sich bezüglich der Konzentration aber in entgegengesetztem Sinne geäußert; es wurde im Widerspruch mit der klassischen Dissoziationstheorie immer ein Edlerwerden der Elektroden mit zunehmender Konzentration der Neutralsalzzusätze beobachtet, und man versuchte, dieses Verhalten durch Dehydratation der Ionen, Steigerung des Binnendruckes der Lösungen usw. zu erklären.

Da wir unter anderen Voraussetzungen gearbeitet haben, indem unsere Untersuchungen jenseits des „osmotischen“ Astes der Potentialkurven einsetzen, stehen unsere Ergebnisse natürlich nicht im Widerspruch zu diesen Neutralsalzwirkungen.

Für die drei untersuchten Metalle: Kupfer, Silber und Blei, die sicher zu den am wenigsten „passiven“ gehören, lassen sich die gewonnenen Ergebnisse in nachfolgender Weise zusammenfassen.

Das Potential dieser Metalle ist entsprechend der osmotischen Theorie abhängig von der Konzentration der gleichnamigen Ionen im Elektrolyten und konvergiert bei deren Abnahme bis zu 0 gegen unendlich negative Werte. In Elektrolyten von unendlicher Verdünnung sind aber die Potentiale dieser Metalle „gehemmt“. Diese „Potentialhemmung“ wird durch Ionen mit deren zunehmender Konzentration und entsprechend deren spezifischen Wirkungen mehr oder weniger stark aufgehoben, sodass bei unendlich kleiner Konzentration der gleichnamigen Ionen und bei gleichzeitiger Anwesenheit fremdioniger Elektrolyte das Potential eines Metalles sehr verschiedene, aber bestimmte und reproduzierbare Werte annehmen kann.

Allgemein wird daher das Potential bestimmt entweder durch die osmotische Gegenwirkung der gleichnamigen Ionen oder durch die aktivierende Wirkung ungleichnamiger Elektrolyte, je nachdem die eine oder andere in dem jeweils gegebenen Falle vorherrscht.

Es ist zu vermuten, dass dies nicht nur für diese drei Metalle gilt. Ob diese Erkenntnisse allgemeiner anwendbar sind und ob sich daraus weitere theoretische und experimentelle Konsequenzen für den Mechanismus des Vorganges der Potentialbildung überhaupt ergeben, soll weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Jedenfalls geht aber auch aus diesen Messungen, in derselben Weise wie aus den Untersuchungen unserer ersten Mitteilung, hervor, dass die Fremdionen des Elektrolyten, besonders die gegenvalenten Ionen, bei der stromliefernden Reaktion eine weit grössere Rolle zu spielen scheinen, als bisher angenommen wurde.

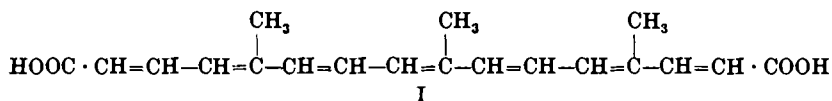
Die Verfolgung und Prüfung dieser Auffassung wird für weitere Versuche begleitend sein.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

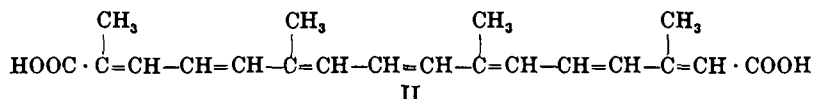
**Pflanzenfarbstoffe XLVI.
Konstitution des Crocetins und Bixins. Synthese des
Perhydro-norbixins¹⁾.**

von P. Karrer, F. Benz, R. Morf, H. Raudnitz, M. Stoll und T. Takahashi²⁾.
(15. X. 32)

Trotzdem der Safranfarbstoff von den bekannten Carotinoidpigmenten das kleinste Molekulargewicht und in gewissem Sinn auch die einfachste Struktur besitzt, bestehen bezüglich seiner Konstitution noch Unsicherheiten. Die von P. Karrer und H. Salomon³⁾ sowie von R. Kuhn, A. Winterstein und W. Wiegand⁴⁾ aufgestellte Konstitutionsformel I



wurde später von R. Kuhn und F. L'Orsa⁵⁾ in ein um eine Methylgruppe reicheres Strukturbild II umgeändert:



Diese neue Formulierung stützt sich einmal auf neue Analysen des Crocetins, des Crocetin-dimethylesters und der Crocetinalkalisalze, welche besser mit der Crocetinformel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ als mit $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ harmonierten, ferner auf eine röntgenographische Molekulargewichtsbestimmung des Crocetin-dimethylesters durch J. Hengstenberg, und schliesslich auf die Beobachtung, dass der oxydative Abbau des Crocetins mit Chromsäure mehr als 3 Mol Essigsäure liefert, was für 4 Methylseitenketten in der Farbstoffmolekel spricht. Da beim Permanganat-Verfahren nur 3 Mol Essigsäure erhalten werden⁶⁾, nehmen Kuhn und Mitarbeiter an, dass die vierte Methylgruppe des

¹⁾ Vorläufige Mitteilung siehe Helv. 15, 1218 (1932).

²⁾ Hr. F. Benz hat die Synthese des Perhydro-norbixins, Hr. Dr. M. Stoll (Genf) die dabei angewandte Elektrolyse ausgeführt. Letzterem möchte ich dafür auch hier herzlich danken. Von Hrn. Dr. R. Morf stammt der Abbau des Perhydro-crocetins, von Hrn. Dr. H. Raudnitz derjenige des Perhydro-norbixins. Hr. Dr. T. Takahashi führte die Oxydation der partiell hydrierten Pigmente Crocetin und Bixin aus. P. Karrer.

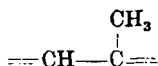
³⁾ Helv. 11, 711 (1928).

⁴⁾ Helv. 11, 716 (1928).

⁵⁾ B. 64, 1732 (1931).

⁶⁾ R. Kuhn, Winterstein, Karlovitz, Helv. 12, 64 (1929). — Eigene Oxydationsversuche gaben Essigsäuremengen, die kaum über 2 Mol hinausgingen.

Crocetins unmittelbar neben einem Carboxyl steht, so dass sie beim Permanganatabbau des Pigmentes Anlass zur Bildung von Brenztraubensäure gibt, die unter den gewählten Versuchsbedingungen fast keine Essigsäure liefert. Diese Auffassung fällt unter die allgemeinere Feststellung von *P. Karrer* und *Wehrli*¹⁾, dass der Permanganatabbau nur solche Methylgruppen glatt erfasst, die in die Atomgruppierung



eingebaut sind, während sie bei anderer Stellung wohl durch die Chromsäure-, dagegen oft nicht durch Permanganat-Oxydation vollständig in Essigsäure übergehen.

Obwohl die Crocetinformel II diesen Versuchsergebnissen in befriedigender Weise Rechnung trägt, war es erwünscht, sie durch neue Untersuchungen zu überprüfen. Die Notwendigkeit hierzu ergab sich einmal aus dem Umstand, dass bisher die Stellung keiner einzigen Methylgruppe im Crocetin bewiesen ist; ferner haben *R. Kuhn* und *A. Winterstein* die Formel II selber neuerdings in Zweifel gezogen, indem sie nach der Aufstellung der „symmetrischen“ Lycopin- und Carotin-Formeln durch den einen von uns²⁾ die naheliegende, aber durch Versuche noch nicht gestützte Vermutung äusserten, dass die Verhältnisse beim Bixin und Crocetin ähnlich liegen, d. h. auch diese Dicarbonsäuren symmetrische Struktur haben könnten³⁾.

Wir haben zunächst nochmals sehr weitgehend gereinigte Präparate von Crocetin und Perhydro-crocetin dargestellt und sie analysieren lassen. Für die Ausführung mehrerer Analysen sind wir Herrn Prof. *Lieb* (Graz) zu Dank verpflichtet. Alle Ergebnisse befinden sich mit der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ in besserer Übereinstimmung als mit $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$, so dass wir die kohlenstoffreichere Crocetinformel für gesichert halten.

Crocetin

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$	Ber. C 73,12	H 7,37%
$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Ber. „ 72,56	„ 7,06%

Gef. C 73,05; 73,02; 73,22; 72,84; 73,14; 73,01 H 7,53; 7,50; 7,70; 7,13; 7,49; 7,40%

Perhydro-crocetin

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$	Ber. C 70,11	H 11,18
	Gef. „ 70,26; 70,23%	„ 11,57; 11,34%

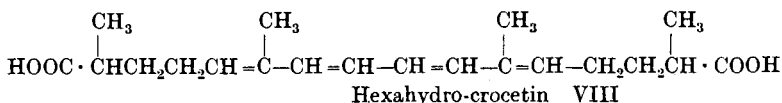
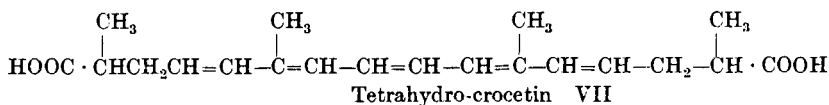
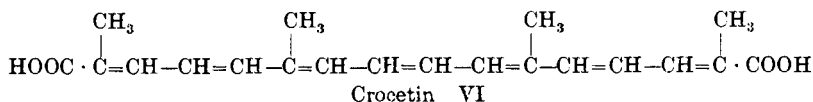
Äquiv.-Gew. $\left(\frac{\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4}{2}\right)$ Ber. 171,1. Mikrotitration (Dr. *Furter*) Gef. 175,4; 175,5%

Hierauf wurde eine grössere Zahl Essigsäurebestimmungen nach der Chromsäuremethode am Crocetin ausgeführt und zum Vergleich

¹⁾ Helv. 13, 1084 (1930).

²⁾ *P. Karrer* und Mitarbeiter, Helv. 13, 1084 (1930).

³⁾ B. 65, 646 (1932).

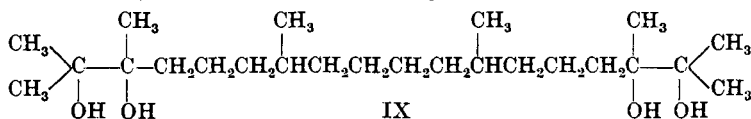


Diese Reduktionsprodukte unterwarfen wir dem Kaliumpermanganatabbau in der Kälte. Es ist leicht ersichtlich, dass hierbei Tetrahydro-norbixin von höheren Dicarbonsäuren nur Bernsteinsäure liefern kann, während aus Hexahydro-norbixin V α -Methylglutarsäure zu erwarten ist. — Tetrahydro-crocecin VII muss dagegen Methyl-bernsteinsäure ergeben, Hexahydro-crocecin VIII α -Methylglutarsäure.

Die Abbauversuche der Reduktionsprodukte haben eindeutige Resultate gezeigt: aus reduziertem Bixin wurde nur Bernsteinsäure, aus reduziertem Crocecin nur Methyl-bernsteinsäure erhalten. Hierdurch ist die ältere Crocecinformel I widerlegt, da sie nicht zur Bildung von Methyl-bernsteinsäure Veranlassung geben kann; im Crocecin muss mindestens eine Methylseitenkette in α - oder β -Stellung zu einem der beiden Carboxyle stehen. Diesem Postulat wird die Crocecinformel VI, aber auch das Bild II gerecht. Es musste daher auf anderem Wege eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten zu treffen gesucht werden.

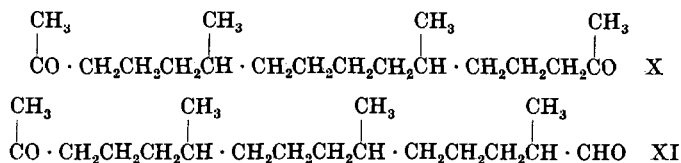
Im Laufe der letzten Jahre haben wir wiederholt versucht, im Perhydro-crocecin (und Perhydro-bixin) die Kohlenstoffkette nach den für solche Zwecke gebräuchlichen Methoden systematisch zu verkürzen; es haben sich aber hierbei stets experimentelle Schwierigkeiten ergeben, die eine Weiterverfolgung jener Verfahren veritelten. Schliesslich ist es dann gelungen, das ausgezeichnete neue Abbauverfahren für Glykole von *Criegee*¹⁾ zum Abbau des Perhydro-crocecin mit Erfolg anzuwenden.

Perhydro-crocecin wurde durch Bromieren in α, α' -Dibrom-perhydro-crocecin verwandelt; in letzterem haben wir die Bromatome gegen Hydroxyl ausgetauscht, hierauf den α, α' -Dioxy-perhydro-crocecin-dimethylester mit Methylmagnesiumsalz in das Glykol IX



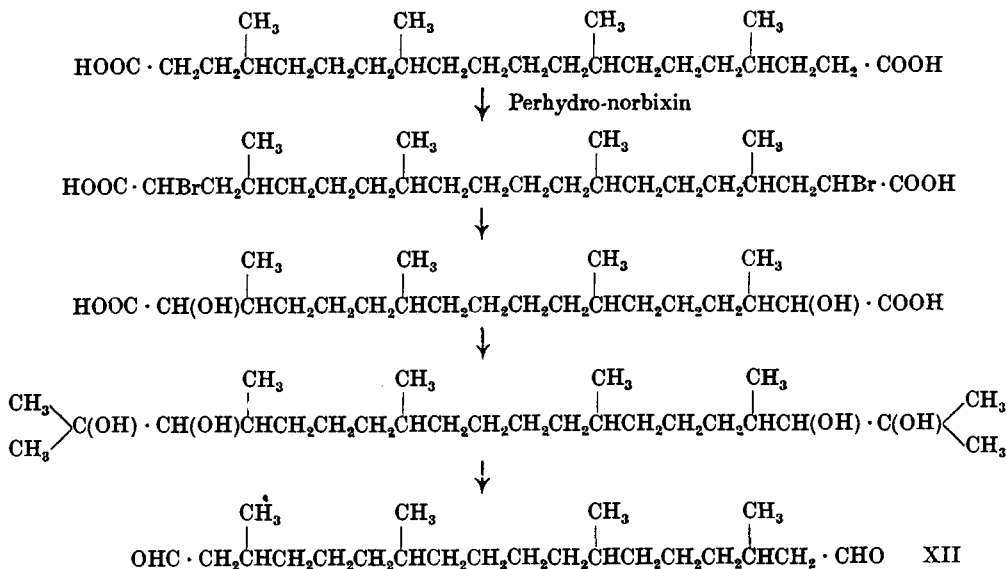
¹⁾ B. 64, 260 (1931).

übergeführt und letzteres mit Bleitetraacetat oxydiert. Wenn das Glykol der Formel IX entspricht, muss es dabei das Diketon X liefern, während ein Glykol, das sich von der Crocetinformel II ableitet, die Bildung des Ketonaldehyds XI veranlassen wird:



In einer Ausbeute von ca. 30% entstand aus dem oxydierten Glykol eine bei 132—135° (0,05 mm) siedende Dicarbonylverbindung, deren Analyse auf die Formel C₁₈H₃₄O₂ stimmte. Sie besitzt schwachen, terpenartigen Geruch und gibt keine nur für Aldehyde charakteristischen Reaktionen. Fuchsinchweflige Säure wird nicht gerötet, mit 1,4-Dioxynaphthalin in Eisessig erhitzt tritt keine Rotfärbung bzw. keine Bildung eines Farbstoffes ein¹⁾.

Dagegen fallen diese Aldehydreaktionen stark positiv bei einem Dialdehyd aus, welcher aus Perhydro-norbixin auf analoge Weise bereitet worden ist und welchem auf Grund der nachher zu beschreibenden Synthese des Perhydro-norbixins die Konstitutionsformel XII zukommen muss:



Aus dem stark positiven Ausfall der Aldehydreaktionen bei Verbindung XII und dem Fehlen derselben bei der aus Perhydro-

¹⁾ H. Raudnitz und G. Puluj, B. 64, 2214 (1931).

crocetin gewonnenen Dicarbonylverbindung ergibt sich, dass letztere keine Aldehydgruppe enthält, sondern ein Diketon ist. Im Crocetin nehmen somit zwei Methylgruppen die α, α' -Stellungen in der Molekel ein, d. h. die Formel des Crocetins ist symmetrisch und entspricht der Struktur VI.

In dem aus Perhydro-crocetin durch Abbau gewonnenen Diketon X liegt das 6,11-Dimethyl-hexadecan-dion (2,15) vor. Es gibt ein ausgezeichnet krystallisierendes Disemicarbazon vom Smp. 168°.

Der aus Perhydro-norbixin durch Abbau gewonnene Dialdehyd XII ist das 3,7,12,16-Tetramethyl-octadecan-1,18-dial. Er siedet unter 0,3 mm Druck bei 185° und besitzt einen intensiven, etwas an Ozon erinnernden Geruch, wie er höheren aliphatischen Dialdehyden eigen ist. Bei der Oxydation liefert er die zugehörige Dicarbonsäure (3,7,12,16-Tetramethyl-octadecan-1,18-disäure. Sdp._{0.1 mm} 220°), die durch das gut krystallisierte Diamid charakterisiert worden ist (Smp. 127°). Es ist beabsichtigt, diese Dicarbonsäure, die bezüglich ihrer Konstitution zwischen Perhydro-norbixin und Perhydro-crocetin steht, auf dem hier erprobten Weg zu Perhydro-crocetin abzubauen.

Die Konstitution des Bixins liess sich durch Totalsynthese der Verbindung eindeutig aufklären. Als Ausgangsmaterial diente die α, α' -Dimethyl-pimelinsäure, welche schon *Kipping* und *McKenzie*¹⁾, *Zelinski*²⁾ sowie *Perkin jun.*³⁾ und Mitarbeiter dargestellt hatten. Von diesen Synthesen scheint diejenige von *Perkin jun.* und Mitarbeitern am einfachsten durchführbar zu sein und die besten Ausbeuten zu liefern. Sie beruht auf der Kondensation von 2 Mol Mononatriummalonester mit 1 Mol Trimethylenbromid, worauf die Natriumverbindung des entstandenen Tetracarbonsäure-esters mit Alkyljodid alkylirt und das Reaktionsprodukt nach der Verseifung durch Erhitzen auf 200° in α, α' -Dimethyl-pimelinsäure zersetzt wird. Immerhin hielten sich die Ausbeuten auch bei dieser Methode in sehr bescheidenen Grenzen (ca. 20%, berechnet auf angewandtes Trimethylenbromid). Bequemer ist es nach unseren Feststellungen, zur Synthese der Dimethyl-pimelinsäure Trimethylenbromid direkt mit 2 Mol Monomethylmalonester zu kondensieren, wobei sich eine Ausbeute von 60%, ber. auf das angewandte Trimethylenbromid, erzielen lässt.

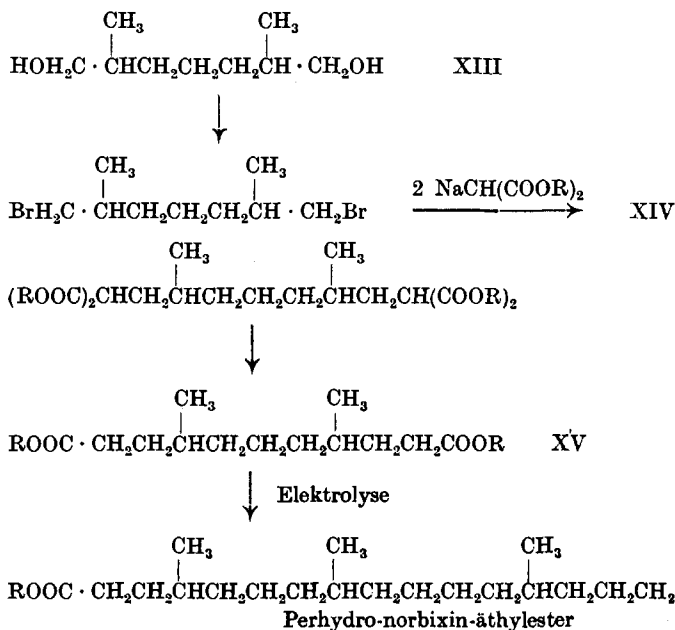
Aus der α, α' -Dimethyl-pimelinsäure wurde durch Reduktion das entsprechende Glykol XIII und aus letzterem das Dibromid XIV dargestellt. Dieses 2,6-Dimethyl-1,7-dibrompropan kondensierten wir mit 2 Mol Malonsäureester und gelangten dadurch über die Tetracarbonsäure zum Ester der 4,8-Dimethyl-undecan-disäure (1,11) XV.

¹⁾ Soc. 59, 569 (1891); 67, 139 (1895).

²⁾ B. 24, 4004 (1891).

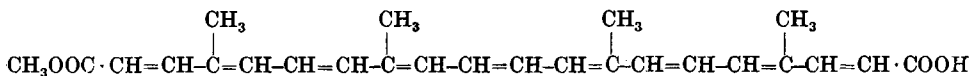
³⁾ Soc. 51, 241 (1887); 59, 829 (1891).

Aus dieser wurde der Halbester dargestellt und letzterer als Natriumsalz der Elektrolyse unterworfen, wobei in einer Ausbeute von ca. 50% der Ester der 4,8,13,17-Tetramethyl-eikosan-disäure (1,20) entstand, welcher sich mit Perhydro-norbixin-äthylester identisch erwies.

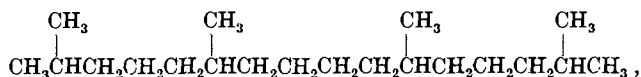


Der synthetische Perhydro-norbixin-diäthylester siedete im Vakuum unter 0,3 mm konstant bei 207°. Er ist ein farbloses, etwas viscoses Öl und gab bei der Analyse genau stimmende Werte. Zur Charakterisierung des erhaltenen Perhydro-norbixins stellten wir über das Dichlorid das Diamid sowie das Di-(2,4,6-tribrom)-anilid her, und verglichen die beiden Derivate mit den entsprechenden Derivaten des aus natürlichem Bixin dargestellten Perhydro-norbixins. Das Diamid des synthetischen Perhydro-norbixins schmolz bei 110,5° und gab mit dem aus dem natürlichen Produkt dargestellten (110,5°) keine Depression. Ebenso hatten die beiden Tribromanilide gleiche Schmelzpunkte (83°, Mischsm̄p. 83°). An der Identität der beiden Verbindungen ist daher nicht zu zweifeln.

Auf Grund dieser Synthese muss auch dem Bixin wie dem Carotin und Lycopin „symmetrische“ Struktur zugeschrieben werden; der Farbstoff aus *Bixa orellana* hat die Formel



Nach dieser neueren Erkenntnis sind einige Formeln von früher beschriebenen Crocetin- und Bixinderivaten abzuändern. So ist Crocetan¹⁾ 2,6,11,15-Tetramethyl-hexadecan



Bixan²⁾ das 4,8,13,17-Tetramethyl-eikosan



und Dibixan³⁾ das 4,8,13,17,22,26,31,35-Octamethyl-octatriacontan.

In entsprechender Weise müssen die Formeln von Dihydro-crocetin, Dihydro-bixin und der Ester der beiden Farbstoffe korrigiert werden.

Es ist vielleicht einigermaßen überraschend, dass bei der Synthese des Perhydro-norbixins die gleiche Verbindung erhalten wird wie bei der katalytischen Reduktion von natürlichem Bixin bzw. Norbixin, da die Verbindung 4 asymmetrische C-Atome, von denen je 2 und 2 gleiche Struktur besitzen, enthält, und daher 6 inaktive Formen möglich sind. Es kann sein, dass das eine dieser Isomeren bei der Bildung bevorzugt wird und daher in beiden Fällen als Hauptreaktionsprodukt auftritt; vielleicht werden aber auch bei beiden Darstellungsmethoden des Perhydro-norbixins neben dem Hauptprodukt kleinere Mengen von Isomeren gebildet, welche aber leichter lösliche oder weniger gut krystallisierende Amide bzw. Tribromanilide bilden, so dass sie bei der Darstellung dieser krystallisierten Derivate verloren gehen. Die Ausbeuten bei der Herstellung der Amide und Tribromanilide sind zwar gut, aber keineswegs quantitativ.

In der Reihe: Perhydro-norbixin-diamid, 3,7,12,16-Tetramethyl-octadecan-1,18-disäure-diamid und Perhydro-crocetin-diamid nehmen die Schmelzpunkte sukzessive zu:

Perhydro-norbixindiamid	Smp. 110,5°
3,7,12,16-Tetramethyl-octadecan-1,18-disäure-diamid	„ 127°
Perhydro-crocetin-diamid	„ 130°

Der hier beim Perhydro-norbixin und beim Perhydro-crocetin angewandte Abbau (über α -Brom-, α -Oxysäure und das mit Alkylmagnesiumsalz daraus gewonnene Glykol) stellt in dieser Kombination eine neue Methode zur Verkürzung von Kohlenstoffketten

¹⁾ P. Karrer und Th. Golde, Helv. 13, 707 (1930).

²⁾ R. Kuhn und L. Ehmann, Helv. 12, 904 (1929).

³⁾ P. Karrer, M. Stoll und Ph. Stevens, Helv. 14, 1194 (1931).

dar, welche vielleicht allgemeinerer Anwendung fähig ist als die bisher üblichen Verfahren. Wir glauben die Methode für ähnliche Fälle warm empfehlen zu können.

Die in dieser Arbeit enthaltenen Mikroanalysen wurden von Dr. W. Fröwis ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Abbau von Perhydro-crocetin zum 6,11-Dimethyl-hexadecan-dion(2,15).

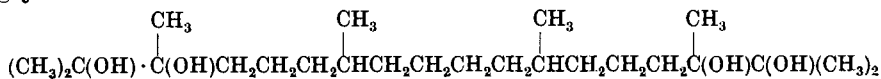
Zwecks Bromierung des Perhydro-crocetins wurden 10 g dieser Substanz mit 0,75 g rotem Phosphor innig vermischt und bei Wasserbadtemperatur tropfenweise mit 6 cm³ wasserfreiem, gereinigtem Brom versetzt, welches aus einem Tropftrichter zufloss. Die Reaktion war anfangs heftig, so dass das die Bromierungsflüssigkeit enthaltende Kölbchen mit Rückflusskühler versehen werden musste. Wir erwärmten bis zum Verschwinden der Bromdämpfe (d. h. ca. 7 Stunden).

Nachher wurde die Reaktionsmasse durch Zugabe von Wasser zersetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand, ein bräunliches, zähflüssiges Öl, besass bedeutend höheren Bromgehalt (47%) als er einem Dibrom-perhydro-crocetin C₂₀H₃₆O₄Br₂ zukommt; das Säurebromid war also offenbar noch nicht völlig hydrolysiert. Wir verkochten daher die Substanz noch mehrmals mit Wasser und gewannen sie in Form eines Öles zurück, dessen Bromgehalt nur noch 3% über dem von der Formel C₂₀H₃₆O₄Br₂ geforderten Wert lag (35% Br gegen theoret. 32%). Auf weitere Reinigung dieses Zwischenproduktes musste wegen der verhältnismässig kleinen Substanzmenge und des hohen Siedepunktes der Verbindung verzichtet werden.

Der Ersatz der Bromatome durch Hydroxylgruppen im α, α' -Dibrom-perhydro-crocetin geschah durch längeres Kochen der schwach alkalischen, wässrigen Lösung. Nach fünfständigem Erhitzen war die Verbindung immer noch nicht ganz bromfrei (1,7% Br). Sie wurde daher noch 3 Stunden in annähernd neutraler Lösung gekocht, hernach durch Ansäuern mit Phosphorsäure aus dem Salz frei gemacht, ausgeäthert und in der ätherischen Lösung mittels Diazomethan verestert. Der Dimethylester des α, α' -Dioxy-perhydro-crocetins siedete unter 0,04 mm bei 165°. Farbloses, viscoses Öl. Ausbeute ca. 8 g.

4,254 mg Subst.	gaben	10,325 mg CO ₂	und	3,940 mg H ₂ O
C ₂₂ H ₄₂ O ₆	Ber.	C 65,62	H	10,52%
	Gef. „	66,19	„	10,36%

Diesen Ester haben wir in eine Methylmagnesiumsalzlösung (bereitet aus 40 g Methyljodid und 7 g Mg) langsam eintropfen lassen. Nachdem die starke Reaktion abgeklungen war, wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden gekocht, hierauf durch Zugabe von verdünnter Salzsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nahmen wir den Rückstand in 2-n. alkoholischer Kalilauge auf und liessen die Lösung 24 Stunden stehen. Dadurch sollte allfällig noch vorhandener Ester verseift und eine Trennung solcher Anteile von dem gebildeten Diglykol



erreicht werden. Nach dem Verdünnen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser ätherten wir sie noch alkalisch aus und verdampften nach dem Trocknen den Ätherextrakt. Das zurückgebliebene Diglykol liess sich auch in sehr gutem Vakuum nicht ohne Zersetzung destillieren und wurde daher im Rohzustand für die weiteren Umsetzungen verwendet.

Zwecks Abbau des Diglykols mit Bleitetraacetat lösten wir 7,5 g desselben in 150 cm³ absolut trockenem Benzol und fügten dazu in 3 Portionen im Abstand von je 15 Minuten 18,5 g trockenes Bleitetraacetat. Unter häufigem Umschütteln wurde die Flüssigkeit 1 Stunde lang auf 45° erwärmt. Jetzt destillierte man zwei Drittel des Benzols am Kühler ab und bestimmte im Destillat das gebildete Aceton mit Jod als Jodoform titrimetrisch; Ausbeute 60% CH₃J, der Theorie.

Nach dem Verdampfen des noch vorhandenen Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in Benzin (Sdp. 30° bis 50°) aufgenommen und das noch vorhandene Bleisalz durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die so angesäuerte Flüssigkeit haben wir zweimal mit Petroläther ausgeschüttelt, die Extrakte gründlich mit Wasser gewaschen, filtriert und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, welches wir im Hochvakuum rektifizierten. Zwischen 135—153° (0,15 mm) ging eine Flüssigkeit über, welche bei der Rektifikation bei 132—135° (0,05 mm Druck) siedete. Die Analyse derselben ergab für ein Diketon C₁₈H₃₄O₂ stimmende Werte. Ausbeute 1,5 g.

5,022 mg Subst.	gaben 14,050 mg CO ₂ und 5,395 mg H ₂ O	
3,381 mg Subst.	gaben 9,505 mg CO ₂ und 3,645 mg H ₂ O	
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Ber. C 76,52	H 12,14%
	Gef. „ 76,30; 76,67	„ 12,01; 12,06%

Das 6,11-Dimethyl-hexadecan-dion-(2,15) färbt fuchsinschweflige Säure nicht, reagiert auch nicht mit 1,4-Dioxynaphthalin.

Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert, ammoniakalische Silbernitratlösung höchstens spurenweise. Der Geruch ist von dem penetranten Geruch höherer Aldehyde völlig verschieden, kann als schwach aromatisch, fruchtähnlich bezeichnet werden.

Zur Charakterisierung des Diketons stellten wir dessen gut kristallisierendes Di-semicarbazon her. 0,5 g Diketon wurden mit 5 cm³ einer alkoholischen Lösung von Semicarbazid übergossen, die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad auf 80° erwärmt und hierauf zur Krystallisation bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach kurzer Zeit schied sich das Di-semicarbazon hübsch kristallisiert aus und wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Smp. 168°.

4,750 mg Subst. gaben 10,500 mg CO₂ und 4,285 mg H₂O

4,255 mg Subst. gaben 0,808 cm³ N₂ (23°, 725 mm)

C₂₀H₄₀O₂N₆ Ber. C 60,5 H 10,15 N 21,21%

Gef. „ 60,29 „ 10,10 „ 20,90%

Bromierung des Perhydro-norbixins.

32 g Perhydro-norbixin wurden mit 1,9 g rotem Phosphor innig vermischt und zu diesem Gemisch 15 cm³ wasserfreies Brom langsam zutropfen gelassen. Da ständig Brom entweicht, wurde nach Verbrauch der theoretischen Menge weiteres Brom in kleinen Portionen zugefügt, bis die Bromwasserstoff-Entwicklung nahezu aufgehört hatte. Dieser Zeitpunkt wurde nach 16-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad erreicht. Hierauf haben wir das α, α' -Dibrom-perhydro-norbixin 10 Stunden mit Wasser unter Rückfluss gekocht, die hochviscose Substanz in Äther aufgenommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung wurde filtriert, neuerdings mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels trocknete man den Rückstand über Phosphor-pentoxyd bei 100°. Da der Bromgehalt des Präparates etwas zu niedrig war, wurde die Bromierung mit der theoretischen Menge Brom sowie die Verkochung wiederholt. Ausbeute 40 g Dibrom-perhydro-norbixin.

α, α' -Dioxy-perhydro-norbixin.

Das Dibrom-perhydro-norbixin liess sich durch Destillation nicht reinigen und wurde daher in rohem Zustand zur Darstellung des α, α' -Dioxy-perhydro-norbixins verwendet. Wir vermischten 40 g allmählich mit einer Lösung von 16 g Kaliumhydroxyd in Wasser und kochten die Mischung 16 Stunden unter Rückfluss. Die alkalische Lösung wurde filtriert, mit Phosphorsäure angesäuert, die Oxysäure mit Äther ausgeschüttelt, gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb die bromfreie Oxysäure als stark viscose Flüssigkeit zurück und wurde wieder über Phosphor-pentoxyd bei 100° getrocknet

Methylierung des α,α' -Dioxy-perhydro-norbixins.

30 g α,α' -Dioxy-perhydro-norbixin wurden in ätherischer Lösung mittelst Diazomethan methyliert (entwickelt aus 44 cm³ Nitroso-methyl-urethan). Hierauf befreite man den gebildeten Ester vom Lösungsmittel, trocknete ihn und destillierte im Hochvakuum. Unter einem Druck von 0,14 mm ging die Verbindung bei 213—216° als nahezu farbloses Öl über. Ausbeute 24 g.

4,723 mg Subst. gaben 11,750 mg CO₂ und 4,730 mg H₂O

C ₂₆ H ₅₀ O ₆	Ber. C 68,06	H 10,99%
	Gef. „ 67,85	„ 11,20%

Umsetzung des α,α' -Dioxy-perhydro-bixin-methylesters mit Methylmagnesiumjodid und Oxydation des entstandenen Diglykols mit Bleitetraacetat.

Zu einer aus 6,3 g Magnesium und 34 g Methyljodid in 200 cm³ Äther bereiteten Methylmagnesiumjodid-Lösung (12 Mol) wurden 7,5 g in Äther gelöster Dioxy-perhydro-bixin-methylester zugetropft. Zum Schluss der Reaktion erwärmte man noch 2 Stunden auf 50° und arbeitete hierauf das Reaktionsprodukt in bekannter Weise auf. Ausbeute 6 g Diglykol.

In gleicher Weise wurde ein Ansatz von 12 g Magnesium, 68,1 g Methyljodid in 400 cm³ Äther mit 16 g Ester ausgeführt. Ausbeute 14 g Diglykol.

Wir lösten 6 g Diglykol in 150 cm³ trockenem Benzol und gaben dazu bei Zimmertemperatur 11,6 g Bleitetraacetat (2 Mol) allmählich unter Rühren hinzu. Hierauf wurde die Mischung bei 45° eine Stunde lang geschüttelt, die Benzollösung auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens am absteigenden Kühler eingedampft, der Rückstand mit Äther verdünnt, durch Filtration von ausgeschiedenen Bleiverbindungen befreit, zur Entfernung der gebildeten Essigsäure mit Wasser wiederholt gewaschen und schliesslich getrocknet. Der Rückstand war ein viscoses, intensiv riechendes Öl, welches unter 0,3 mm bei 185° destillierte. Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit dem charakteristischen starken Geruch der höheren Aldehyde. Die Verbindung rötete fuchsinschweiflige Säure stark und gab auch mit 1,4-Dioxy-naphthalin¹⁾ die für Aldehyde typische Reaktion.

4,945 mg Subst. gaben 14,055 mg CO₂ und 5,620 mg H₂O

C ₂₂ H ₄₂ O ₂	Ber. C 78,03	H 12,51%
	Gef. „ 77,52	„ 12,72%

Nach Eigenschaften und Analyse liegt somit der um 2 C-Atome ärmere, vom Perhydro-norbixin sich ableitende Dialdehyd vor, das 3,7,12,16-Tetramethyl-octadecan-1,18-dial. Zwecks weiterer Identifizierung oxydierten wir 6 g des Dialdehyds mit 7 g Chromsäure

¹⁾ B. 64, 2214 (1931).

in Eisessig zur Dicarbonsäure. Letztere siedete im Hochvakuum von 0,1 mm konstant bei 220° und gab folgende Analysenzahlen:

4,462 mg Subst. gaben	11,635 mg CO ₂	und	4,520 mg H ₂ O
$C_{22}H_{42}O_4$	Ber. C 71,28	H 11,43%	
	Gef. „ 71,12	„ 11,34%	

Zwecks Überführung in das Diamid erwärmt man 0,5 g der vorbeschriebenen 3,7,12,16-Tetramethyl-octadecan-1,18-disäure mit 0,3 cm³ Thionylchlorid $\frac{1}{2}$ Stunde auf 40°, hierauf 2 Stunden auf 100°. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum über Phosphorpenoxyd abdestilliert und das zurückbleibende Säurechlorid unter Rühren mit stark gekühltem konz. Ammoniak übergossen. Das Diamid schied sich flockig aus, wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, getrocknet und wiederholt aus Essigester umkrystallisiert. Es besass den Schmelzpunkt 127°.

4,732 mg Subst. gaben	12,460 mg CO ₂	und	5,040 mg H ₂ O
$C_{22}H_{44}O_2N_2$	Ber. C 71,67	H 12,02%	
	Gef. „ 71,81	„ 11,91%	

Darstellung der α, α' -Dimethyl-pimelinsäure.

Ein mit einem Rührwerk versehener Dreihalskolben wird mit 500 g absolutem Alkohol beschickt. Im Alkohol löst man 40 g Natrium auf und lässt hierauf durch einen Tropftrichter unter ständigem Rühren 316 g Methylmalonsäure-diäthylester (5% Überschuss) einfließen. Nachher erhitzt man die Masse während 2 Stunden im Ölbad zum Sieden, wobei die Umsetzung eintritt. Das Gemisch bildet dann eine klare Lösung. Nach dem Abkühlen wird dieselbe tropfenweise mit der für das angewandte Natrium berechneten Menge Trimethylenbromid (176 g) versetzt, wobei die anfänglich heftig einsetzende Reaktion durch ständiges Kühlen gemildert wird. Schon nach der ersten Zugabe von Trimethylenbromid färbt sich die Lösung infolge Ausscheidung von Natriumbromid, und es ist bei der Zugabe der nachfolgenden Bromidmengen nötig, die dicke Masse heftig zu rühren, damit gute Verteilung erfolgt. Nach 3—5-stündigem weiterem Kochen beträgt die noch nicht umgesetzte Natriummenge ca. 5—10% der ursprünglich angewandten, und bei längerem Kochen (bis 24 Stunden) nimmt sie nur sehr langsam ab. Man unterbricht daher die Reaktion am besten nach 5stündiger Reaktionsdauer und vollendet die Umsetzung im Autoklaven. Es genügt hierbei 2—3stündiges Erhitzen auf 150°. Das Reaktionsgemisch wird hierauf ohne Isolierung des gebildeten Tetraesters verseift. Zu diesem Zwecke kocht man es mit dem $\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge (300 g festes KOH) während 2 Stunden am Rückflusskühler, versetzt hierauf mit Wasser und verdunstet, zwecks Verjagung des Alkohols, die Flüssigkeit im Vakuum grossenteils.

Den Rückstand lösen wir wieder in Wasser auf, schütteln zur Entfernung von neutralen Stoffen die alkalische Flüssigkeit dreimal mit Äther aus und säuern sie hierauf mit Schwefelsäure an (kongosauer). Die freie Tetracarbonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol usw. schwer löslich. Man extrahiert sie daher in einem mit raschlaufendem Rührer versehenen Zirkulationsapparat¹⁾ mittelst Äther. Nach ca. 20 Stunden hinterlässt eine Probe des über der sauren Lösung stehenden Äthers nach dem Verdampfen keinen Rückstand mehr. Man bricht daher die Extraktion ab, trocknet den ätherischen Extrakt mit Calciumchlorid und verdampft den Äther grossenteils. In der konzentrierten Lösung fällt die freie Tetracarbonsäure als weisses, sandiges Pulver aus. Dieses wird ohne weitere Reinigung im Ölbad allmählich auf ca. 200° erhitzt, bis die Kohlendioxyd-Entwicklung aufgehört hat. Dann steigert man die Temperatur noch 2—3 Minuten auf ca. 220°. Die Tetracarbonsäure ist nun vollständig zersetzt, und die gebildete Dicarbonsäure kann im Vakuum destilliert werden. Unter 12 mm Druck geht von 150° an zuerst

¹⁾ Organic Syntheses, Vol. 3, 88 (1923).

ein Vorlauf, zwischen 190—220° die α, α' -Dimethyl-pimelinsäure als viscosa Flüssigkeit über. Bei der Rektifikation destilliert die Verbindung scharf bei 208° (12 mm) unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes.

Die Dimethyl-pimelinsäure erstarrt beim Aufbewahren über Schwefelsäure im Vakuum nach einigen Tagen zu einer festen, kristallinen Masse. Ausbeute 84 g = 60% der Theorie.

4,535 mg Subst. gaben	9,515 mg CO ₂	und	3,510 mg H ₂ O
$C_9H_{16}O_4$	Ber. C 57,41	H 8,57%	
	Gef. „ 57,24	„ 8,66%	

α, α' -Dimethyl-pimelinsäure-diäthylester.

54 g reine Säure werden in dem 6-fachen Gewicht absolutem Äthylalkohol gelöst, mit ca. $\frac{1}{5}$ des Volumens der Lösung konz. Schwefelsäure versetzt und die Reaktionsmischung 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann giesst man dieselbe in viel Wasser, extrahiert 4 Mal mit Äther und wäscht die ätherischen Auszüge 2 Mal mit Wasser und einmal mit verdünnter Sodalösung aus. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid verdampft man den Äther und destilliert das zurückbleibende farblose Öl im Vakuum. Der Ester geht unter 12 mm Druck bei 135° ohne Vorlauf als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit über. Ausbeute 56 g = 80% der Theorie.

Reduktion des Dimethyl-pimelinsäure-esters nach Bouveault und Blanc.

In einem 2 Liter-Rundkolben lässt man zu 60 g Natrium eine Lösung von 40 g Dimethyl-pimelinsäure-ester in 600 g absolutem Alkohol durch einen Tropftrichter so schnell zufließen, dass der Alkohol in heftiges Sieden gerät¹⁾. Nach Zugabe des genannten Esters kocht man die Flüssigkeit noch 3—4 Stunden am Rückflusskühler, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist. Darauf wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und diese Lösung zwecks Vertreibung des noch vorhandenen Alkohols nochmals im Vakuum eingedampft. Den Rückstand nehmen wir erneut in Wasser auf und extrahieren die alkalische Lösung im Schütteltrichter dreimal mit Äther. Das nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl destilliert unter 0,45 mm Druck konstant bei 117°. Ausbeute 10,2 g, d. h. 40% der Theorie; bei einzelnen Reduktionen waren die Ausbeuten auch besser, einmal sogar ca. 80% der Theorie.

Das 2,6-Dimethyl-heptandiol-1,7 ist eine farblose, hygroskopische und hochviscose Flüssigkeit, die sich in Wasser kaum, dagegen in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln leicht löst.

4,659 mg Subst. gaben	11,495 mg CO ₂	und	5,150 mg H ₂ O
$C_9H_{20}O_2$	Ber. C 67,43	H 12,59%	
	Gef. „ 67,29	„ 12,37%	

¹⁾ Ist der bei der Reduktion verwendete Alkohol nicht vollständig wasserfrei, so bildet sich im Verlauf des Versuchs ein weisser, salzartiger Niederschlag, wodurch die Reaktion ungünstig beeinflusst wird. Die Ausbeute an Glykol ist dann sehr schlecht.

1,7-Dibrom-2,6-dimethylheptan.

Die Bromierung gelingt sowohl mit Phosphortribromid wie durch Einwirkung gasförmigen Bromwasserstoffs auf das Diol. Die letztere Methode haben wir für die Darstellung des Bromids in grösserem Masstabe vorgezogen, da die Ausbeuten besser sind.

1. Bromierung mit Phosphortribromid.

5 g 2,6-Dimethyl-heptandiol-1,7 werden in 5 g Chloroform gelöst und darauf mit dem Doppelten der berechneten Menge (12 g) PBr_3 (verdünnt mit $CHCl_3$) versetzt. Die Reaktionsmasse bleibt 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wird hierauf in Eiswasser gegossen und das Bromid in üblicher Weise isoliert. Die farblose Substanz destilliert unter 10 mm Druck bei 135° . Ausbeute nur 2,6 g = 28% der Theorie.

4,284 mg Subst. gaben 5,955 mg CO_2 und 2,490 mg H_2O

6,695 mg Subst. gaben 8,750 mg AgBr

$C_9H_{18}Br_2$	Ber. C 37,77	H 6,32	Br 55,89%
	Gef. „ 37,91	„ 6,50	„ 55,62%

2. Einwirkung von gasförmigem HBr.

30 g 2,6-Dimethyl-heptandiol-1,7 werden in einem Destillierkolben im Ölbad auf 140° erhitzt und darauf gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet, bis derselbe nicht mehr absorbiert wird. Hierauf giesst man die Flüssigkeit in Eiswasser und isoliert das gebildete Dibromid in üblicher Art. Ausbeute 42—45 g, d. h. 78—83% der Theorie.

Der Bromgehalt dieses Produktes ist etwas zu tief (gef. 54,82%, ber. 55,89%), was wohl darauf zurückzuführen ist, dass bei der Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Glykol in geringem Umfang Wasserabspaltung stattfindet, so dass noch Spuren bromärmerer Verbindungen in dem Dibromid enthalten sind. Für die Weiterverarbeitung ist indessen dieses Rohprodukt rein genug.

4,8-Dimethyl-undecan-disäure (1,11).

Zu einer Natriumalkoholatlösung, bereitet aus 7,7 g Natrium und 150 cm^3 absolutem Äthylalkohol, gibt man 55 g Malonester und kocht ca. 2 Stunden am Rückflusskühler. Hierauf werden 46,9 g 1,7-Dibrom-2,6-dimethylheptan eingetropft. Nachdem das genannte Bromid zugegeben worden ist, kocht man die Flüssigkeit 3 Stunden und erhitzt sie hierauf noch 2 Stunden im Autoklaven bei 170° .

Hierauf geben wir, ohne den gebildeten Tetraester zu isolieren, zur Lösung 75 g festes Kaliumhydroxyd und verseifen den Ester durch 2-stündiges Kochen der Flüssigkeit. Dann wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, zur Entfernung von Neutralstoffen zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch 20-maliges Ausschütteln mit Äther die darin schwer lösliche Tetracarbonsäure extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt eine dunkelbraune Masse zurück, die bis zum Auf-

hören der Kohlendioxyd-Entwicklung auf 200° erhitzt wird. Die entstandene 4,8-Dimethyl-undecan-disäure (1,11) destilliert im Hochvakuum (0,2 mm) bei 190°. Ausbeute 23 g = 57,5% der Theorie.

4,852 mg Subst. gaben 11,360 mg CO₂ und 4,285 mg H₂O
 $C_{13}H_{24}O_4$ Ber. C 63,88 H 9,91%
 Gef. „ 63,85 „ 9,88%

Darstellung des 4,8-Dimethyl-undecan-disäure-(1,11)-monoäthylesters.

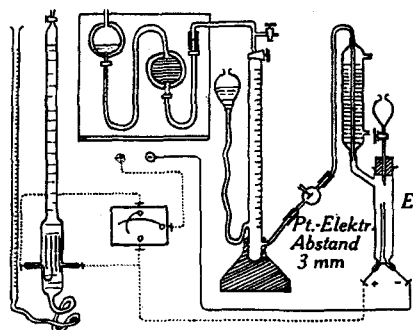
Die Veresterung der vorbeschriebenen Dicarbonsäure geschah in ähnlicher Art wie diejenige der Dimethyl-pimelinsäure. 26 g Säure ergaben 23 g Ester, d. h. 72% der Theorie. Dieser ging bei langsam geleiteter Destillation unter 0,2 mm Druck bei 129° über (unter 11 mm bei 189—191°). Er bildet eine leichtbewegliche wasserhelle Flüssigkeit.

4,700 mg Subst. gaben 11,730 mg CO₂ und 4,425 mg H₂O
 $C_{17}H_{32}O_4$ Ber. C 67,94 H 10,74%
 Gef. „ 68,06 „ 10,54%

Zwecks partieller Verseifung dieses Diäthylesters werden 36 g in 300 cm³ 96-proz. Äthylalkohol gelöst und dazu etwas weniger als 1 Mol alkoholische Kalilauge (6,6 g KOH) zugegeben. Man lässt die Flüssigkeit 10 Stunden bei 70° stehen, dampft hierauf den Alkohol im Vakuum ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Zur Befreiung von unverändertem Ester schütteln wir diese alkalisch reagierende Flüssigkeit dreimal mit Äther aus. Nach dem Ansäuern wird das Gemisch der Verseifungsprodukte mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und das Lösungsmittel vertrieben. Der ölige Rückstand, ein Gemisch von freier Dicarbonsäure und deren Monoäthylester, liefert bei der Fraktionierung im Hochvakuum 15 g = 46% des gesuchten 4,6-Dimethyl-undecan-disäure (1,11)-monoäthylesters. Sdp._{0,2 mm} 159°. Der im Kolben verbleibende Rest (5 g) ist reine Dicarbonsäure.

Elektrolyse des 4,8-Dimethyl-undecan-1,11-disäure-monoäthylesters.

19,5 g des im Titel genannten Esters standen zur Verfügung. Davon wurden 10 g mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 40 g absolutem Methylalkohol kalt versetzt und in nebenstehendem Elektrolysiergefäß *E* elektrolysiert. Den Rest der Säure (9,5 g) tropfte man innerhalb 6 Stunden zu. Die Zellengase wurden in einer Bürette aufgefangen und auf ihren Kohlendioxydgehalt geprüft. Während des Gasaufsammeins haben wir die durchgeflossene Strommenge in einem Knallgascoulombmeter gemessen. In untenstehender Tabelle sind einige Messungen eingetragen. Daraus geht hervor, dass die Stromausbeute durchschnittlich 50% betrug, und dass somit nach 7 Stunden bei einer durchschnittlichen Ampèrezahl von 0,4 ca. 14 g Säure verbraucht sein mussten.



Zeit	Ampère	Volt	Tot. Zellgas	CO ₂	Coulb.	Stromausbeute
11 h. 10 Beginn	0,7	75	—	—	—	—
11 h. 32/47	0,45	47	95	45	63,4	53%
14 h. 25/43	0,4	50	92	41	67,4	45%
17 h. 10/29	0,3	60	93	44	59,0	56%
18 h. 00 Schluss	0,2	70	—	—	—	—

1 cm³ des Elektrolyts verbrauchte nach der Elektrolyse 0,15 cm³ 0,5-n. Natronlauge. Es blieb also im Elektrolyten insgesamt noch 1 g Säureüberschuss.

Der gesamte Elektrolyt wurde in einen Ballon gespült und bis zur Hälfte vom Alkohol befreit. Hierauf wurde mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Durch mehrmaliges Waschen mit Carbonat und Wasser haben wir schliesslich alle Säure herausgelöst, den neutralen Teil über Sulfat getrocknet und vom Äther befreit. Er betrug 13 g.

Die alkalischen Wässer wurden möglichst rasch und eiskalt mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die in Freiheit gesetzte Säure in Äther aufgenommen. Wir haben sie gut über Sulfat getrocknet und vom Äther befreit und hierauf im Vakuum bei 100° noch eine Stunde getrocknet. Ausbeute 6,7 g. Diese Säure wurde erneut mit 0,2 g Natrium in 25 g Methylalkohol zur Elektrolyse gebracht und mit 0,8 Ampèrestunden behandelt. Die Aufarbeitung geschah gleich wie oben. So entstanden noch 4,3 g neutrales Öl neben 2,3 g unverbrauchter Säure.

Die 19,5 g Monoestersäure ergaben also insgesamt 17,3 g neutrales Elektrolysenprodukt und 2,3 g regenerierte Monoestersäure.

Von den neutralen Elektrolysenprodukten ging etwas weniger als die Hälfte (ca. 6 g) als leicht bewegliche farblose Flüssigkeit unter 0,3 mm bei ca. 80° über. Dann stieg die Temperatur rasch

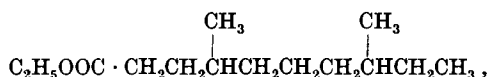
auf über 200°, und bei 207° (0,3 mm) destillierte Perhydro-norbixindiäthylester konstant über. Ausbeute 8 g = 48% der Theorie. Farbloses, etwas viscoses Öl.

4,612 mg Subst. gaben 12,485 mg CO₂ und 4,915 mg H₂O
 $C_{29}H_{54}O_4$ Ber. C 73,94 H 11,98%
 Gef. „ 73,83 „ 11,92%

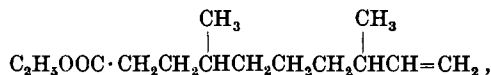
Den obengenannten, bei ca. 80° (0,3 mm) siedenden Vorlauf haben wir ein zweites Mal destilliert und eine konstant siedende Mittelfraktion analysiert.

4,732 mg Subst. gaben 12,800 mg CO₂ und 5,090 mg H₂O
 Gef. C 73,77 H 12,04%

Diese Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte lassen sich mit der Formel



die 73,61% C und 12,37% H verlangt, in Einklang bringen. Vielleicht enthält das Destillat aber noch Spuren des entsprechenden ungesättigten Körpers



worauf der um eine Kleinigkeit erniedrigte Wasserstoffwert des Produktes hindeutet.

Vergleich des synthetischen Perhydro-norbixins mit dem natürlichen Perhydro-norbixin.

1. Die Diamide.

Der synthetische Perhydro-norbixindiäthylester wurde in üblicher Weise mit 10-proz. äthylalkoholischer Kalilauge verseift und die gebildete Dicarbonsäure isoliert.

F. Faltis und *F. Vieböck*¹⁾ beschreiben ein krystallisiertes Diamid des Perhydro-norbixins, welches später *P. Karrer* und Mitarbeiter²⁾ nach einem modifizierten Verfahren erhalten haben.

Wir wiederholten die Darstellung in etwas veränderter Weise mit synthetischem und mit natürlichem Perhydro-norbixin. 1 g der Säure wird in einem mit Steigrohr versehenen Rundkölbchen mit 75 cm³ Chloroform versetzt. Das Steigrohr trägt zum Fernhalten der Luftfeuchtigkeit ein Calciumchloridrohr. Nach der Auflösung der Säure gibt man 2 Mol (0,6 g) Thionylchlorid hinzu und kocht bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbad, was ca. 2 Stunden in Anspruch nimmt. Das Chloroform wird hierauf im Vakuum abgedampft. Durch wiederholtes Zufügen und

¹⁾ B. 62, 706 (1929).

²⁾ Helv. 12, 751 (1929).

Abdestillieren von trockenem Petroläther werden die letzten Reste des unverbrauchten Thionylchlorids vertrieben. Das zurückbleibende flüssige Dichlorid übergiesst man hierauf mit ca. 20 cm³ konz. wässriger, sehr stark gekühlter Ammoniaklösung und verreibt die Masse mit einem Glasstab. Das Diamid fällt dabei flockig aus. Es wird nach ca. einer Viertelstunde abgenutscht, im Vakuum getrocknet und mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Man erhält es so in hübsch ausgebildeten, bei 110,5^o schmelzenden Krystallen. Die Schmelzpunkte des synthetischen und des natürlichen Präparates lagen gleich hoch, und der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Analyse des synthetischen Perhydronorbixin-diamids:
 4,290 mg Subst. gaben 11,405 mg CO₂ und 4,725 mg H₂O
 4,112 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (22,5^o, 731 mm)
 C₂₄H₄₈O₂N₂ " Ber. C 72,65 H 12,20 N 7,07%
 Gef. „ 72,50 „ 12,32 „ 7,16%

2. Tribromanilide.

Das wie oben beschrieben dargestellte Dichlorid des synthetischen bzw. natürlichen Perhydro-norbixins (aus 1 g Perhydro-norbixin) wird mit 1,7 g 2,4,6-Tribromanilin versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde im Ölbad auf 140^o erhitzt¹⁾. Nach beendiger Reaktion löst man das Reaktionsprodukt in wenig heissem Essigester, woraus es beim Erkalten krystallisiert ausfällt. Es wird mehrmals aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, einmal unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle. Nach 4—5maligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt der reinweissen Verbindung konstant bei 83^o. Die Tribromanilide beider Präparate schmolzen gleich hoch und gaben in Mischung keine Schmelzpunktsdepression.

Analyse des aus natürlichem Perhydro-norbixin dargestellten Tribromanilids:
 4,562 mg Subst. gaben 7,100 mg CO₂ und 2,080 mg H₂O
 4,710 mg Subst. gaben 0,127 cm³ N₂ (24,5^o, 720 mm)
 C₃₆H₅₀O₂N₂Br₆ Ber. C 42,27 H 4,93 N 2,74%
 Gef. „ 42,44 „ 5,10 „ 2,93%

Analyse des aus synthetischem Perhydro-norbixin dargestellten Tribromanilids:
 4,994 mg Subst. gaben 7,760 mg CO₂ und 2,270 mg H₂O
 4,200 mg Subst. gaben 0,107 cm³ N₂ (21^o, 734 mm)
 C₃₆H₅₀O₂N₂Br₆ Ber. C 42,27 H 4,93 N 2,74%
 Gef. „ 42,38 „ 5,09 „ 2,86%

Oxydativer Abbau von partiell hydriertem Bixin.

5 g Bixin wurden in 50 g Pyridin gelöst und die Lösung mit 300 cm³ absolutem, heissem Alkohol verdünnt. Hierauf setzten wir 130 g 4,5-proz. Natriumamalgam und 35 cm³ warmes Wasser hinzu und rührten das Gemisch bei 40—50^o während 7 Stunden. Die in der Flüssigkeit anfangs vorhandenen krystallinen Bixinabscheidungen lösten sich allmählich auf, und die Farbe der Flüssigkeit verschob sich von Rot nach Gelb. Hierauf wurden unter ständigem Rühren weitere 120 g Amalgam und 40 cm³ heisses Wasser zugefügt. Nach

¹⁾ Vgl. *Ph. W. Robertson, Soc. 115, 1219 (1919).*

einer weiteren Reduktionsdauer von 9 Stunden gossen wir die hellgelbe Lösung vom Quecksilber ab, säuerten sie mit verdünnter Schwefelsäure an und verdampften die Flüssigkeit im Vakuum bis zur Syrupkonsistenz. Den Rückstand zog man wiederholt mit Äther aus und trocknete die hellgelben Ätherextrakte mit Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein hellgelbes Öl zurück, welches aus Reduktionsprodukten (zur Hauptsache wohl Tetra- und evtl. etwas Hexahydro-Verbindungen) bestand.

8,7 g dieses rohen Bixinhydrierungsproduktes wurden zwecks Oxydation in 500 cm³ 10-proz. Sodalösung aufgenommen und die Lösung mit einer solchen von 13 g Kaliumpermanganat in Wasser versetzt. Schon nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur war das Permanganat verbraucht; nun wurden innerhalb 46 Stunden weitere 52 g Kaliumpermanganat (in Wasser gelöst) in fünf Portionen zugegeben, worauf die Permanganatfarbe erhalten blieb. Wir säuerten die Flüssigkeit jetzt mit Phosphorsäure an (kongosauer!) und reduzierten Braunstein und unverbrauchtes Permanganat durch Wasserstoffperoxyd. Darauf wurde die Lösung im Vakuum zum dicken Syrup eingedampft und letzterer mit 1 Liter Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Ätherauszuges auf 200 cm³ zogen wir ihn mehrmals mit je 5 cm³ gesättigter Natriumbicarbonatlösung aus, säuerten die Bicarbonatextrakte mit Phosphorsäure an und ätherten erneut aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, welches bald teilweise krystallin erstarrte. Es wurde zweimal mit je 20 cm³ Ligroin, hierauf fünfmal mit je 20 cm³ Benzol ausgekocht und die dann noch ungelöst gebliebenen Anteile in sehr wenig Äther gelöst. In der Benzol- und der Ätherlösung traten nach kurzem Stehen Krystallisationen von Bernsteinsäure auf. Nach dem Auswaschen mit etwas eiskaltem Äther war die Verbindung rein. Smp. 183°, Mischschmelzpunkt mit Bernsteinsäure 183°.

Die von der Bernsteinsäure befreiten Benzolmutterlaugen wurden vereinigt, auf 20 cm³ eingedampft und mit Methyl-bernsteinsäure, Glutarsäure und den beiden Methyl-glutarsäuren geimpft, doch erfolgte keine Krystallisation. Ebenso wenig trat in den oben erwähnten Ligroinauszügen nach dem Impfen mit den genannten Säuren Krystallbildung auf.

Oxydativer Abbau von partiell hydriertem Crocetin.

Crocetin löst sich in einer Mischung von Pyridin und viel Alkohol schlecht; daher zogen wir vor, seinen Dimethylester der Reduktion zu unterziehen. Man löste 5 g α -Crocetin in 60 g Pyridin, fügte 300 cm³ absoluten Alkohol hinzu, wobei die Hauptmenge des Crocetins wieder ausfiel, und hierauf das aus 10 g Nitroso-methyl-urethan entwickelte Diazomethan (in Äther). Dabei findet unter starker

Stickstoffentwicklung Veresterung statt, und der gebildete Crocetin-dimethylester geht grossenteils in Lösung. Nun wurde der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert und hierauf in die dunkelrote, klare Crocetin-ester-Lösung portionsweise Natriumamalgame und Wasser eingetragen. Zur Verwendung gelangten 400 g 4,5-proz. Natriumamalgame und 115 cm³ Wasser, die Reaktionsdauer betrug 16 Stunden, die Reaktionstemperatur 40—50°; während des ganzen Reduktionsvorganges wurde die Flüssigkeit gerührt.

Hierauf säuerten wir diese mit verdünnter Schwefelsäure an, verdunsteten den Alkohol im Vakuum und extrahierten den Rückstand mit Äther. Dieser nahm das reduzierte Crocetin auf, welches nach dem Vertreiben des Äthers als hellgelbes Öl zurückblieb. Der Crocetin-ester wird während der alkalischen Reduktion selbstverständlich allmählich verseift.

Zur Oxydation des rohen Hydrierungsproduktes wurden 5,2 g in 300 cm³ Sodalösung, die 25 g Na₂CO₃ enthielt, aufgenommen. Dazu setzte man eine wässrige Lösung von 10 g Kaliumpermanganat, am folgenden Tag im Abstand von je 5 Stunden nochmals zwei Portionen des Oxydationsmittels, die je 8,5 g KMnO₄ enthielten, und am dritten Tag weitere 5,6 g Permanganat. Nachdem die rote Farbe mehrere Stunden erhalten geblieben war, wurde die Flüssigkeit mit Phosphorsäure sauer gemacht, die Manganverbindungen mittels Perhydrol reduziert, die Lösung im Vakuum zum Syrup konzentriert und letzterer mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach dem Einengen der Ätherextrakte auf 150 cm³ zog man sie mit Kaliumbicarbonatlösung wiederholt aus, säuerte die Bicarbonatauszüge an und extrahierte sie erneut mit Äther. Der letztere Ätherauszug hinterliess nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein Öl, welches zweimal mit je 15 cm³ Ligroin, hierauf dreimal mit je 20 cm³ Benzol ausgekocht wurde. Aus den Benzolextrakten schieden sich nach dem Impfen mit Methyl-bernsteinsäure krystalline Krusten ab, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als reine Methyl-bernsteinsäure erwiesen. Smp. 110—111°; Mischsmp. 110—111°.

Bernsteinsäure wurde hier nicht beobachtet und ebensowenig liessen sich α - und β -Methyl-glutarsäure nachweisen, obwohl die Mutterlaugen mit diesen beiden Säuren geimpft worden waren.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

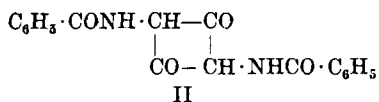
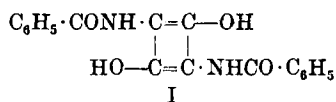
Notiz betreffend Umsetzungsprodukte von Hippursäurechlorid

von P. Karrer und V. Itsehner.

(15. X. 32.)

Im Jahre 1913 haben *J. Scheiber* und *H. Reckleben*¹⁾ durch Einwirkung von Natriummalonester auf Hippurylchlorid eine Verbindung erhalten, welche sie als N,N'-Dibenzoyl-glycinanhydrid angesprochen haben. Viel später beobachtete der eine von uns²⁾ beim Umsatz von Hippursäurechlorid mit Pyridin und Kupfer die Bildung kleiner Mengen einer Substanz, welche nach allen Eigenschaften mit dem von *J. Scheiber* und *H. Reckleben* dargestellten Körper identisch zu sein scheint.

Eine Anfrage des Herrn Prof. *Fr. Richter* von der Redaktion des Beilstein-Ergänzungswerkes bildete die Veranlassung, zu untersuchen, ob die Verbindung aus Hippursäurechlorid, Pyridin und Kupfer identisch ist mit einer Substanz, welche *Rügheimer*³⁾ bereits im Jahre 1888 aus Hippursäure-ester durch Einwirkung von Natriumalkoholat dargestellt hatte und für welche dieser die Formel des 1,3-(Dibenzoyl-diamino)-2,4-dioxy-cyclobutadiens I bzw. 1,3-(Dibenzoyl-diamino)-cyclobutandions (2,4) II wahrscheinlich gemacht hatte.



Ein eingehender Vergleich der beiden Verbindungen ergab ihre Identität. Das 1,3-(Dibenzoyl-diamino)-cyclobutandion (2,4) bildet sich also sowohl aus Hippurylsäure-ester und Natriumäthylat wie aus Hippursäurechlorid, Pyridin und Kupfer. An dem Produkt wurde die Beobachtung von *Rügheimer*, dass die Substanz bei der Einwirkung von Säuren in Diaminoaceton zerfällt, bestätigt. Die Richtigkeit der *Rügheimer*'schen Formulierung wird durch diese Spaltungsreaktion sehr wahrscheinlich gemacht.

Das richtige N,N'-Dibenzoyl-glycinanhydrid haben *T. Sasaki* und *T. Hashimoto*⁴⁾ vor einigen Jahren hergestellt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ B. 46, 2418 (1913).

²⁾ P. Karrer, H. Wehrli, E. Biedermann und M. dalla Vedova, Helv. 11, 235 (1927).

³⁾ B. 21, 3325 (1888).

⁴⁾ B. 54, 2688 (1921).

Nachweis von Kohlendioxyd bei der Autoxydation von Carotinoiden

von **Heinr. H. Escher.**

(17. X. 32)

Es ist gerade 100 Jahre her, dass *Nicola Théodore de Saussure* von Neuchâtel¹⁾ den Autoxydationsvorgang „trocknender“ Öle untersuchte. Er liess solche in Mengen von 3—4 g in einem mit Sauerstoff gefüllten und durch Quecksilber verschlossenen Rohre von 35 mm Durchmesser stehen. Da bald eine beträchtliche Abnahme des Gasvolumens stattfand, füllte er von Zeit zu Zeit neuen Sauerstoff nach. Nach etwa vier Jahren ergab die Gasanalyse, dass Kohlendioxyd — identifiziert durch Absorption in Kalilauge — und ein entzündbares Gas (S. 160) entstanden waren. Letzteres nannte er „Wasserstoff“; doch da es bei der Verbrennung mit Sauerstoff Kohlendioxyd lieferte, kann es unmöglich reiner Wasserstoff gewesen sein.

Tabellen (S. 159—160).

	Olivenöl 3,43 g	Süßes Mandelöl 3,41 g	Hanföl 3,47 g
nahmen in vier Jahren an Sauerstoff- gas auf	380 cm ³	427 cm ³	577 cm ³
Die Gasanalyse ergab:			
Kohlendioxyd	81,7 cm ³	96,0 cm ³	90,7 cm ³
Stickstoff	14,9 „	20,4 „	17,8 „
„Wasserstoff“ (brennbares Gas) . .	23,2 „	18,7 „	26,4 „
Sauerstoffrest	4,2 „	6,9 „	3,6 „
	<u>124,0 cm³</u>	<u>142,0 cm³</u>	<u>138,5 cm³</u>
Der „Wasserstoff“	23,2 cm ³	20,4 cm ³	26,4 cm ³
verzehrte bei der Verbrennung an O ₂	13,0 „	11,0 „	19,8 „
und gab Kohlendioxyd	2,75 „	2,0 „	12,9 „

Nussöl, Lavendelöl, Zitronenöl verhielten sich ähnlich, Leinöl wurde leider nicht untersucht.

In viel späteren Arbeiten²⁾ wurde dann der Verlust von Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, den Öle beim „Trocknen“ erleiden. Aber dass neben Kohlendioxyd noch ein brennbares Gas auftritt, wurde scheinbar nicht mehr beachtet.

Bei der Autoxydation von Carotinoiden finden ähnliche Vorgänge statt. So fanden *R. Willstätter* und *W. Mieg*³⁾ bei der Elementaranalyse von autoxydiertem Carotin

¹⁾ Ann. Pharm. 3, 157 (1832); Ann. Chim. Phys. 49, 225 (1832). Der Autor war der Sohn von *Horace Benedict de Saussure*, des bekannten Besteigers des Montblanc. (Nach freundlicher Mitteilung von Prof. Dr. *J. Strohl*.)

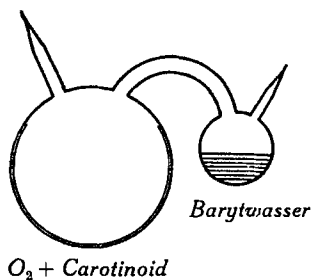
²⁾ So z. B. *Olsen* und *Ratner*, Ch. Z. 36, 1188 (1912). Leinöl nahm in 74 Tagen 37,8% O₂ auf und verlor 1,87% C und 14,73% H. Zusammenstellung z. B. bei *A. Grün*, Analyse der Fette und Wachse. *J. Springer* 1925.

³⁾ A. 355, 1 (1907).

und Xanthophyll, dass diese einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen, als gemäss der Gewichtszunahme durch den aufgenommenen Sauerstoff zu erwarten war. *R. Willstätter* und *H. H. Escher*¹⁾ schlossen dadurch auf eine „Abspaltung von flüchtiger organischer Substanz“. *H. H. Escher*²⁾ gab Kurven dieses merkwürdigen Abbrechens von Molekelstücken, welches nach erreichter maximaler Gewichtszunahme von 30—40% scheinbar ohne Veranlassung ziemlich plötzlich erfolgt. Später gelang mir der Nachweis, „dass Carotin sowie Xanthophyll in einer Atmosphäre sowohl von Sauerstoff wie von Luft ein barytwassertrübendes Gas — also Kohlendioxyd — und Wasser abspalten“³⁾. Inzwischen haben *R. Pummerer*, *L. Rebmann* und *W. Reindel*⁴⁾ in autoxydiertem Carotin kleine Mengen des Di-aldehydes Glyoxal (CHO—CHO) gefunden, den sie mittelst p-Nitrophenyl-hydrazin identifizierten.

Die von mir im Jahre 1920 ausgeführten Versuche über den Kohlendioxyd-Nachweis sollen hier kurz beschrieben werden⁵⁾.

In zwei zugeschmolzenen, mit Sauerstoff gefüllten und durch ein Rohr verbundenen Glaskugeln befand sich in der einen das Carotinoid, in der andern Barytwasser. (Siehe Figur.) Der nach einigen Wochen darin entstandene weissliche Niederschlag löste sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen. Das entwickelte Gas trübte wiederum Barytwasser. Eine nicht eben grosse Menge blassbräunlicher Schlamm blieb ungelöst, und das Filtrat gab mit ammoniakalischer Silbernitratlösung in der Kälte einen Silber Spiegel.



Für die quantitative Bestimmung wurde ein Doppelkugelapparat von etwa 2 Liter Inhalt verwendet. Er war mit zwei etwa 20 cm langen Endröhren versehen, damit beim nachherigen Zerschmelzen kein Kohlendioxyd der Flamme eintreten könne. In die grosse Kugel wurde eine genau gewogene Menge (0,1—0,2 g)

¹⁾ *Z. physiol. Ch.* **64**, 47 (1910). Hier ist Kohlendioxyd noch nicht erwähnt, wie *R. Kuhn* und *K. Meyer* (*Z. physiol. Ch.*) **185**, 197 (1929) irrtümlich zitieren.

²⁾ Promotionsarb. Eidg. polyt. Hochsch. Zürich 1909, S. 71.

³⁾ *Arch. Gynäkol.* **119**, 1 (1923), Fussnote S. 16.

⁴⁾ *B.* **64**, 492 (1931).

⁵⁾ Vorgetragen in d. Chem. Ges. Zürich 1928. Ich berichtete damals auch, dass das autoxydierte Carotin stark sauer reagierte, in wässrigem Bicarbonat unter Gasentwicklung leicht löslich und durch Säuren wieder fällbar ist, also Carboxylgruppen enthält, aber keine Peroxyreaktionen gäbe, wie dies nach der *Engler'schen* Theorie der Fall sein sollte.

Carotinoid gebracht und in einigen cm³ reinem Schwefelkohlenstoff gelöst. Durch Einstellen in laues Wasser und anfangs vorsichtiges Evakuieren (Spritzen!) unter stetem Drehen wurde das Lösungsmittel verdampft. So entstand ein dünner auf die ganze Innenwand der Kugel verteilter Film von Carotinoid. Nach einstündigem Vakuum von 12 mm bei 30° C wurde während etwa 5 Stunden bei der grossen Kugel ein langsamer Strom von 8—10 Liter kohlendioxydfreier Luft (in andern Versuchen Sauerstoff) eingeleitet; dann bei laufendem Gasstrom in die kleine Kugel genau 50 cm³ titriertes 0,1-n. Barytwasser eingefüllt¹⁾, und zum Schlusse das Ableitungsrohr der kleinen, dann das Zuleitungsrohr der grossen Kugel zugeschmolzen. Das Freisein von Kohlendioxyd wurde am mehrtägigen Klarbleiben des Barytwassers erkannt. Nach etwa einer Woche machte sich dann ein deutliches Häutchen bemerkbar, und nach etwa 8 Wochen war ein weisslicher Niederschlag entstanden. Nach Öffnen des Rohres wurde das übrig gebliebene freie Alkali mit 0,1-n. HCl und Phenolphthalein zurücktitriert, und aus der Alkaliabnahme die theoretisch entstandene Menge Kohlendioxyd berechnet²⁾.

Tabelle

Versuch:	A	B	C	D	E	F
Gefässvolumen in Liter	2,3	2,1	0,84	2,3	2,5	2,4
Oxydationsgas	Luft	Sauerstoff	Sauerstoff	Luft	Luft	Sauerstoff
Substanz	Carotin		Xanthophyll		rohes Leinöl	
Substanzmenge . .	0,1250	0,2465	0,0717	0,1278	3,4687	5,5788
g CO ₂ auf Grund der Titration	0,01633	0,02972	0,005104	0,008393	0,07690	0,1177
g CO ₂ aus dem Baryt- niederschlag . .	0,008704	0,01674	0,003774	0,006360	0,03584	0,05941
Aus letzterem ber. Mole Kohlen- dioxyd aus 1 Mol Substanz	0,848	0,827	0,679	0,642	—	—

Wie oben erwähnt, bestand der Barytniederschlag keineswegs aus reinem Bariumcarbonat. Denn nach Lösen in einem Überschuss von Salzsäure hinterblieb stets etwas blass-bräunlicher Schlamm. Nach der titrimetrischen Neutralisation des Barytwassers

¹⁾ Durch ein Ansatzröhrchen wird das Ausflussrohr der Bürette verlängert, so dass die Spitze bis nahe an den Boden der Kugel reicht. Auch die Salzsäurebürette sollte verlängert sein.

²⁾ *Treadwell*, Lehrbuch d. analyt. Chemie, 9. Aufl. (1921), S. 509.

mit 0,1-n. Salzsäure und Phenolphthalein wurde deshalb der gesamte Niederschlag quantitativ auf ein Filterchen gespült und die darin befindliche Bariumcarbonat-Kohlensäure gasvolumetrisch nach *Lunge-Rittener*¹⁾ bestimmt.

Dass nicht eine ganze Molekel Kohlendioxyd, sondern nur 60—80% davon gefunden wurde, kann durch unvollständige Oxydation der Glasseite des Carotinoid-Filmes verursacht sein (Okklusion von CO₂?)²⁾. Mit Rücksicht auf die komplizierte Strukturformel ist freilich ein so einfacher Verlauf: 1 Mol Carotinoid → 1 Mol Kohlendioxyd nicht ohne weiteres zu erwarten. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass primär noch weniger oder überhaupt kein Kohlendioxyd, sondern nur Glyoxal abgespalten und dass dieser empfindliche Di-aldehyd sekundär durch den Sauerstoff bei Gegenwart von Barytwasser teilweise zu Kohlendioxyd oxydiert wird³⁾. Der Rest würde jenem in Barytwasser gelösten Aldehyde und dem blassbräunlichen, in Säure unlöslichen Schlamme (einem Polymerisationsprodukte) entsprechen⁴⁾.

Vorliegende Untersuchungen wurden 1920—21 im
Institut für allgemeine Botanik der Universität Zürich
(Dir. Prof. Dr. A. Ernst) ausgeführt.

¹⁾ *Treadwell* l. c. S. 337.

²⁾ Die Oxydation sollte in homogener Phase stattfinden — also das Carotinoid oder das Oxydationsprodukt gelöst.

³⁾ Aus 1 Mol Glyoxal (CHO—CHO) müssten bei vollständiger Oxydation 2 Mol CO₂ entstehen.

⁴⁾ Mehrere zeitraubende Versuche, die flüchtige organische Substanz (Aldehyd?), Kohlendioxyd und Wasser getrennt, und auch den zeitlichen Verlauf der Abspaltung zu bestimmen, ergaben keine gut stimmenden Resultate. Zu- und Abflussrohr der gewogenen Oxydationskugel wurden unter Quecksilberschluss gehalten und alle fünf Tage ein langsamer Strom trockener, CO₂-freier Luft durchgeleitet. In drei nachgeschalteten gewogenen U-Röhren mit Paraffinöl und Glasperlen, zwei Calciumchlorid- und zwei Natronkalkröhren sollten die gesuchten Stoffe gefasst werden.

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung VII
von V. Kohlschütter.

Carbonatisierung von Bleioxyd.
Zur Chemie und Morphologie des Bleiweisses
experimentell bearbeitet von H. Hostettler.

(22. X. 32.)

I. Einleitung.

Die folgende Untersuchung bezieht sich auf eine Reaktion, die unser Interesse dadurch erregte, dass eine scheinbar einfache chemische Umbildung eines festen Körpers unter einigermaßen ungewöhnlichen morphologischen Begleiterscheinungen vor sich geht: In Wasser suspendiertes Bleioxyd verwandelt sich beim Einleiten von Kohlendioxyd unter gewissen Voraussetzungen in eine eigentümlich voluminöse Masse von bas. Carbonat, die als solche beständig ist und erst nach weiterer Kohlendioxyd-Aufnahme unter Bildung von normalem Carbonat wieder auf ein Volumen etwa von dem des Ausgangskörpers zurückgeht. Zu den Voraussetzungen gehört, dass das Oxyd in geeigneter Dispersität, der Gasstrom mit nicht zu hohem Kohlendioxyd-Gehalt zur Verwendung kommen.

Die Reaktion bildet die Grundlage eines technischen Verfahrens zur Herstellung von kolloiddispersen Bleiweiss¹⁾, das sich als selbständige Methode neben sonstige Prozesse der Bleiweissbereitung stellt. Infolgedessen berührt die Beschäftigung mit ihr die Frage der Bleiweissbildung im Hinblick auf folgenden Sachverhalt:

Bleiweiss ist bas. Bleicarbonat, das nach *Pleissner*²⁾ nur mit der Zusammensetzung $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ als chemisches Individuum existiert; aber nicht jede Reaktion, bei der die Verbindung entsteht, liefert „Bleiweiss“, d. h. den altbewährten Farbkörper, der einer Summe bestimmter Eigenschaften seine ausgedehnte Verwendung verdankt. Dieser wird bekanntlich nach einer Reihe eigentümlicher empirischer Verfahren gewonnen, die auf mehr oder minder verwickelten Vorgangskombinationen beruhen; Bleiweiss ist also eine besondere Bildungsform jener Stoffart. Die Produkte der verschiedenen Herstellungsweisen werden nun hinsichtlich ihrer Bleiweisseigenschaften, (unter denen das weisse Aussehen durchaus nicht die allein ausschlaggebende ist), auch noch wieder verschieden

¹⁾ vgl. *Zimmer*, Bleiweiss und and. Bleifarben (*Steinkopff*, 1926), S. 31 — D. R. P. 444 431.

²⁾ Mitt. K. Gesundheitsamt, 26, Heft 3 (1907).

beurteilt: „Kammerbleiweiss“ ist etwas anderes als „Niederschlagsbleiweiss“, „holländisches“ anders als „englisches“ usw.; die all gemeine Bildungsform „Bleiweiss“ kann somit ihrerseits in konstanten, feiner differenzierten Spielarten entstehen.

Schon durch diese Tatsachen gewinnt „der Fall Bleiweiss“ Interesse für das Problem der genetischen Stoffbildung. Hinzu kommt, dass die gebräuchlichen Verfahren gewisse gemeinsame Eigentümlichkeiten aufweisen, die offenbar die Grundlagen für die Hervorbringung der Bleiweisseigenschaften enthalten. Einerseits nämlich sind die chemischen Prozesse irgendwie an feste Reaktionsteilnehmer (met. Blei oder Bleioxyd) gebunden und müssen daher unter den Gesichtspunkten, die für topochemische Reaktionen gelten, betrachtet werden; anderseits wird die Erzeugung gerade bei den Verfahren, die im Rufe stehen, die „besten“ Bleiweissorten zu geben, unter einem für einfache anorganische Stoffe im allgemeinen nicht üblichen Zeitaufwande betrieben. In diesen Zügen der technischen Gewinnung kommen aber Prinzipien zur Geltung, die sonst für natürliche Stoffbildungsprozesse charakteristisch sind; ein spezieller Bleiweissprozess bietet infolgedessen in manchem das Bild eines Naturvorgangs, der, wie es bei einem solchen so häufig geschieht, eine bestimmte Stoffart zugleich in typischer, bei Abwandlung der Bedingungen spezifisch variiertes Form hervorbringt.

Ein vergleichendes Studium der Erzeugungsweisen von Bleiweiss sollte hiernach einen Einblick in die massgebenden Umstände seiner Bildung, und damit zugleich in allgemeingültige Beziehungen der physikalisch-chemischen Morphologie verschaffen. Versuche in dieser Richtung wurden von *H. Roesti*, *F. Bosshardt*, *E. Knudsen*¹⁾ unternommen. Sie haben gezeigt, wie verwickelt die Vorgänge, die gewöhnlich in einfachen chemischen Gleichungen wiedergegeben werden, in der Wirklichkeit sind, und dass der Körper „Bleiweiss“ erst dann angemessen beschrieben ist, wenn die einzelnen Reaktionen, die in den Darstellungsprozessen kombiniert und übereinandergelagert sind, herausgeschält und die formbestimmenden Einflüsse ihrer Bedingungen und Begleiterscheinungen erkannt sein werden.

In diesem Zusammenhang schien die Untersuchung der eingangs genannten Reaktion, die nach dem praktischen Befunde ein Produkt von Bleiweisseigenschaften liefert, nützlich sein zu können; sie wurde aber vor allem durchgeführt, weil sie besonders auch eine Verfeinerung unserer Kenntnisse und Anschauungen über die für das Naturgeschehen so überaus wichtigen topochemischen Reaktionen disperser Körper in flüssigen Medien von einem einfachen Beispiel aus versprach.

¹⁾ Diss. Bern 1922, 1924, 1927. — Jahrb. d. Phil. Fak. II der Univ. Bern. Bd. II, IV, VIII.

II. Versuche über Carbonatisierung von dispersem Bleioxyd in Wasser.

A. Ausgangsmaterial.

Für die unmittelbare Überführung von Bleioxyd in Bleiweiss eignet sich nach der zitierten Patentschrift besonders eine Bleiglätte, die durch Verdichtung von Oxyddampf im gasförmigen Medium gewonnen wird, doch spielt sich der Vorgang in analoger Art auch bei Verwendung „kompakt-disperser“ Formen ab, wie sie bei topochemischer Umsetzung oder Zersetzung gewisser fester Bleiverbindungen entstehen. Gewöhnliche dichtkörnige bzw. sichtbar krystalline Glätte wird bei der gleichen Behandlung nur langsam und unvollkommen carbonatisiert; die auffälligen morphologischen Veränderungen treten nicht ein, und das Produkt hat nicht die Eigenschaften von Bleiweiss.

In der Tat liess sich die geschilderte Erscheinungsfolge bei der Carbonatisierung gut an dem Aerogel beobachten, das wir zuerst herstellten, indem wir metallisches Blei unter Aufblasen von Luft im Lichtbogen verdampften und den Oxydrauch elektrisch niederschlugen¹⁾.

Für die eingehenderen Versuche zogen wir es vor, ein Produkt zu benützen, das nach dem gleichen Prinzip von der *Th. Goldschmidt A.-G.* in Essen im grossen erzeugt wird, da wir so die insgesamt benötigte Menge in gleichmässigerer, zugleich sehr reiner Beschaffenheit erhielten als mit Laboratoriumsmitteln im kleinen²⁾.

Das uns in ausgesuchter Qualität zur Verfügung gestellte Material hatte das „Schüttgewicht“ 2,1 bzw. 1,2; d. h. 10 cm³ der trockenen Substanz wogen 2,1 bzw. 1,2 g; beide Produkte verhielten sich bei der Verwendung nicht wesentlich verschieden.

Trocken auf dem Objektglas ausgestrichen teilt sich das Bleioxyd-Aerogel zu rundlichen Partikeln von $< 0,5 \mu$ Durchmesser auf. In Wasser bilden sich Körnchen, die sich leicht wieder in die primären Teilchen trennen lassen und, besonders beim Zusatz kleinster Mengen verdünnter Säuren oder gewisser Farbstoffe, in lebhafte *Brown'sche* Bewegung kommen.

Wird in eine Suspension dieses Oxyds Kohlendioxyd eingeleitet, so erfährt die feste Phase die eingangs beschriebene starke Volumenergrösserung, die als „Quellung“ bezeichnet werden mag, obwohl der Vorgang nicht im gewöhnlichen Sinne einer solchen entspricht.

B. Versuchsführung.

1. Eine zuverlässig arbeitende Apparatur gestattete, den Reaktionsverlauf in seinen Grundzügen und in seiner Abhängigkeit von einzelnen Faktoren und speziellen Bedingungen vergleichbar zu beobachten. Die Anordnung ist in Fig. 1 skizziert.

¹⁾ *Kohlschütter und Tüscher*, Z. El. Ch. 27, 225 (1921).

²⁾ Die Durchschnittsanalyse ergibt = 0,006—0,008% FeO, einige hundertstel % S, 0,2—0,3 % CO₂, Rest PbO. —

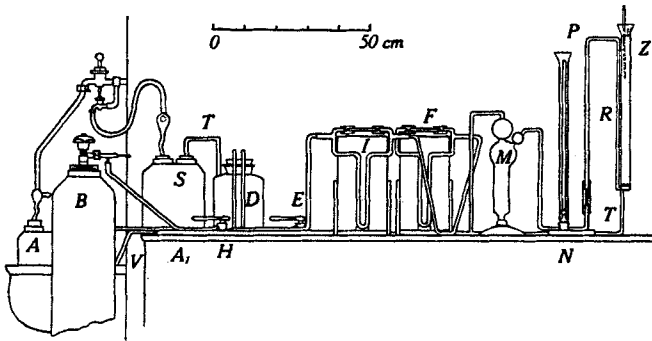


Fig. 1.

Das Reaktionsgas wurde aus CO_2 und Luft gemischt, indem ersteres einer Bombe mit flüssigem CO_2 entnommen, letztere aus einer Druckflasche (in der Abbildung nicht sichtbar) oder durch ein Gebläse A, die nach Belieben angeschlossen werden konnten, zugeführt wurde. Die Luft gelangte zum Ausgleich von Druckschwankungen zunächst in einen Windkessel D, passierte einen Feinregulierhahn E und ein Strömungsmanometer F und wurde durch ein T-Stück mit dem Kohlendioxyd vereinigt, das ebenfalls durch einen Regulierhahn H und ein weiteres Strömungsmanometer J gegangen war. Durch entsprechende Einstellung der Strömungsgeschwindigkeiten wurde das gewünschte Mischungsverhältnis erzielt; zur Erreichung vollständiger Durchmischung war hinter der Vereinigungsstelle noch eine leere Spiralwaschflasche M eingeschaltet. Das Gasgemisch konnte nun durch einen Dreiweghahn N entweder in das Reaktionsgefäß R oder durch ein Ventil P mit regulierbarer Quecksilbersäule nach aussen abgeleitet werden.

In das Reaktionsgefäß R trat der Gasstrom von unten durch eine Filterplatte aus Glasfrittmasse ein. An dem Rohr war eine mm-Skala mit dem Nullpunkt an der Platte angebracht. Zur Konstanthaltung bzw. Variation der Temperatur war das Gefäß von einem Wasserzylinder umgeben (in der Fig. weggelassen).

Nach Einregulierung der Gasströme, die zunächst unter Ableitung durch das Quecksilberventil erfolgte, wurde das Reaktionsrohr mit der PbO -Suspension beschildet und ihm das Gas durch den Dreiweghahn zugeführt. Die Möglichkeit rascher Umschaltung des Gasstroms sicherte die genaue Einhaltung der Einwirkungszeiten. Die Reaktionsmasse wurde lebhaft aufgewirbelt, wenn der Strömungsdruck angemessen gewählt war.

Hierbei trat eine starke Schaumbildung in der Art auf, dass grosse Blasen, die viel Material mitnahmen, in den oberen leeren Teil des Rohres hinaufließen, und die Durchführung der Versuche hing geradezu davon ab, dass ihr wirksam begegnet wurde. Dies wurde nach Erfahrungen von *Knudsen* erreicht, indem ein feiner Luftstrahl gegen die aus der Flüssigkeitsoberfläche aufsteigenden ziemlich zähen Blasen gerichtet wurde. Der Blasenzerstörer Z bestand infolgedessen aus einem Rohr mit kapillarer Öffnung, das von oben in das Reaktionsrohr eingeführt war. Der Luftstrom wurde durch das speziell eingebaute Gebläse S geliefert.

2. Die Beobachtungen bezogen sich zunächst auf die Änderung des Volumens — die „Quellung“ —, die das Material im Verlauf der Reaktion erfuhr. Hierbei wurden sehr unregelmässige Resultate erzielt, solange so gearbeitet wurde, dass die Umwandlung ein und derselben Probe bei häufiger Unterbrechung für die Volumenbeobachtung verfolgt wurde. Der Grund dafür ist, dass im Sedimentationszustande Veränderungen stattfinden, die bei der Fortführung der Kohlendioxyd-Behandlung den Umwand-

lungsprozess nicht wieder genau an dem Punkte anknüpfen lassen, den er bei der Unterbrechung erreicht hatte (s. u.). Infolgedessen wurden Einzelversuche mit immer neuer Beschickung und jedesmal verlängerter Einwirkungszeit angestellt, so dass sich das Material während der Reaktion dauernd im Suspensionszustande befand. Tatsächlich wurden so gut übereinstimmende Werte und glatte Kurven erhalten, — ein Beweis, dass die Reaktion regelmässig verläuft und sich trotz der Heterogenität des Systems als ein fast stationärer Vorgang abspielt.

Eine erste Serie (I) von 17 Versuchen, die die Kurve Fig. 2 ergab, wurde mit 1 g PbO auf 50 cm³ H₂O und 20% CO₂ auf 80% Luft durchgeführt, die Behandlung von Versuch zu Versuch um 1 Minute verlängert, die Sedimentationshöhe in mm nach gleichen Zeiten, nach denen sie sich nur wenig änderte, abgelesen.

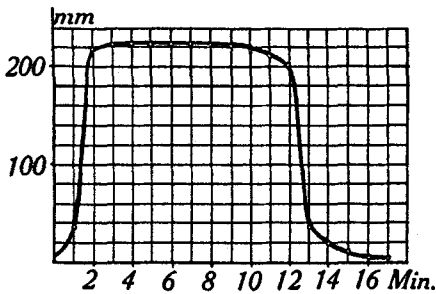


Fig. 2.

Sofort nach Zuführung des Gases wird jedesmal ein charakteristischer Seidenglanz sichtbar, wie er aufzutreten pflegt, wenn aus einer Bleioxyd-Lösung basisches Carbonat gefällt wird (s. u.), doch verschwindet dieser sehr rasch wieder. Die ganze Masse wird breiig und weisslich, um bei länger fortgesetzten Versuchen zu einem gelblichweissen Bodenkörper nahezu von Anfangsvolumen zusammenzusinken.

Eine zweite Serie (II) von 21 Versuchen mit je 2 g PbO auf 50 cm³ Wasser und von Versuch zu Versuch um 2 Minuten verlängerten Einwirkungszeiten ergab die Kurve Fig. 3.

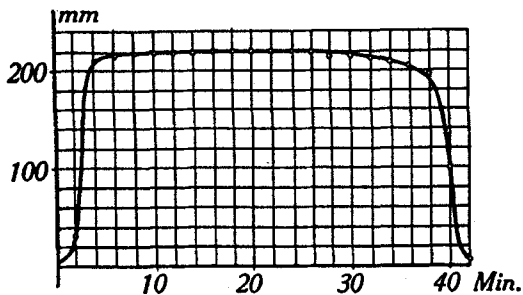


Fig. 3.

Aus dem Vergleich mit Fig. 2 geht hervor, dass die zur vollständigen Umwandlung von PbO in PbCO_3 nötige Zeit nicht proportional der angewendeten Oxydmenge ist. Versuche, bei denen die PbO-Menge bis auf 6 g für 50 cm^3 Wasser gesteigert wurde, nahmen bei gleicher Gasverdünnung (20% CO_2) in entsprechend verlängerten Zeiten den gleichen Verlauf. Die Zeiten bis zur Erreichung des Endzustandes waren folgende:

g PbO/ $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$	1	2	3	4	5	6
Endzustand nach	17'	42'	65'	90'	120'	150'
Zeit/g PbO	17'	21'	22,3'	22,5'	24'	25'

Im maximalen Quellungszustande erfüllten die Umsetzungsprodukte von 3 g/ 50 cm^3 an nach Abstellung des Gasstroms fast das gesamte Flüssigkeitsvolumen.

3. Analysen. — Die Produkte der einzelnen Versuche aus der Serie I und II wurden vakuum-trocken nach der für Bleiweiss gebräuchlichen Methode durch Erhitzen im trockenen Luftstrom unter Wägung von PbO, CO_2 , H_2O analysiert.

Zur Vermeidung von Unsicherheiten infolge des verschiedenen Trocknungsgrades wurde der gefundene Wassergehalt von der Einwaage abgezogen und nur der PbO- und CO_2 -Gehalt zur Beurteilung benützt.

Der Carbonatisierungsgrad in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit ist in Fig. 4 dargestellt.

Die Kurven in Fig. 2—4 lassen sich je in drei Stücke unterteilen, die für die Sedimentation und den CO_2 -Gehalt einander gut entsprechen.

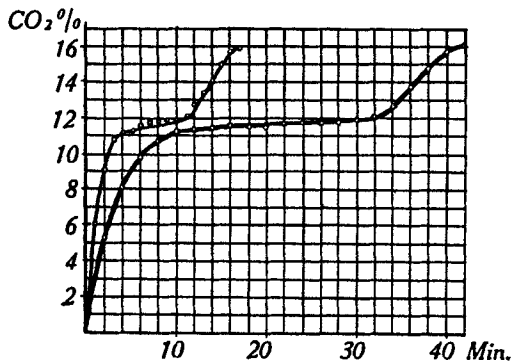


Fig. 4.

Die Aufnahme von Kohlendioxyd erfolgt danach in den ersten Minuten rasch bis zu einem Gehalt von ca. 10,5%, steigert sich dann langsam bis zu ca. 12% und geht von da wieder rasch bis zu ca. 16%. Der theoretische Kohlendioxyd-Gehalt von entwässertem $\frac{1}{3}$ -basischem Carbonat beträgt 11,67%, der von normalem Carbonat 16,48%; der analytische Befund bei maximaler Quellung entspricht also sehr annähernd einem „Bleiweiss“. Die Endprodukte weisen einen etwas zu hohen Gehalt an PbO für PbCO_3 auf; sie zeigen zudem einen Stich ins Gelbe, was beides auf einen geringen Rest unverwandten Oxyds hinweist, das somit auch im gequollenen Material noch vorhanden gewesen sein muss, obwohl es weder hier noch dort direkt nachweisbar war.

4. Röntgenographische Untersuchung. — Herr Dr. H. Nitschmann hat Debyeogramme von Produkten aus verschiedenen Teilen der Serie I aufgenommen und mit ihnen auch das Ausgangsmaterial und krystalline Carbonate sowie Hydroxyd und andere Formen von Oxyd und Bleiweiss verglichen. Danach entspricht das Aerogel der gelben Modifikation $PbO_{\text{rhomb.}}$, die in dem gequollenen Material nur ganz im Anfang nachweisbar ist. Weiterhin bekommt man — im Gegensatz zu deutlich krystallinen Präparaten — sehr flauere Spektren von basischem Carbonat, bis schliesslich ziemlich unvermittelt das reine $PbCO_3$ -Spektrum vorliegt. Die Aufnahmen werden in anderem Zusammenhange mitgeteilt.

5. Potentiometrische Versuche. — Da die Umsetzung von einer ausgesprochen basischen Substanz¹⁾ über das $\frac{1}{3}$ -basische zum neutralen Salz führt, wurde versucht, den Verlauf durch p_H -Messungen zu verfolgen.

In Lösungen, die mit den nach verschiedenen Zeiten erhaltenen getrockneten Produkten ins Gleichgewicht gebracht waren, wurde das p_H mit der Wasserstoffelektrode bestimmt²⁾.

Die Umsetzungsprodukte der Versuchsserie I wurden mehrmals durchgemessen; Fig. 5 enthält die gefundenen Werte den Einwirkungszeiten von CO_2 zugeordnet. Das p_H bleibt anfänglich in der Nähe des Wertes für PbO , springt dann auf die saure Seite, fällt hier schnell von 6,63 auf 6,44 und weiterhin langsam auf 6,23.

Zum Vergleich wurden noch einmal dieselben Produkte unter strenger Einhaltung der Bedingungen für die Versuche 1—17 hergestellt, auf Glasfiltern abfiltriert, aber ohne vorherige Trocknung wieder in Wasser aufgeschwemmt und nach längerem gründlichem Durchleiten von Wasserstoff gemessen. Die Werte sind in Fig. 6, wieder auf die Reaktionszeiten bezogen, zusammengestellt; die Übereinstimmung in beiden Versuchsreihen ist sehr befriedigend.

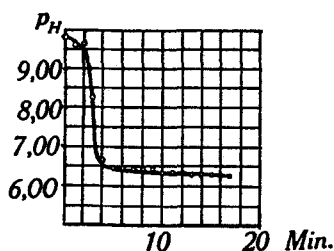


Fig 5.

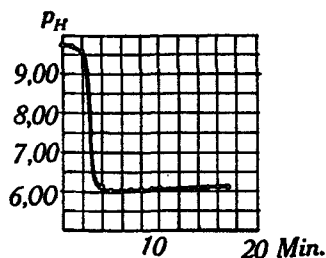


Fig. 6.

Das p_H der frischen Produkte lag etwas niedriger als das der getrockneten, was davon herrühren dürfte, dass das dis-

¹⁾ Löslichkeit von $PbO_{\text{rhomb.}}$ nach Pleissner (l. c.) 0,31 Millimol/l.

²⁾ Um bei der geringen Löslichkeit der in Frage kommenden Verbindungen rasche und scharfe Einstellungen zu erhalten, wurde trotz gewisser Bedenken Natriumnitrat als neutraler Elektrolyt zugesetzt, da die Verwendung sonst hierfür gebrauchter Neutralsalze besonders für die Messungen im basischen Bereich wegen der Bildung schwerlöslicher basischer Salze und entsprechender Mengen OH' ausgeschlossen werden mussten.

perse Material Kohlendioxyd festhält, das mit der Umbildung zu Carbonat frei wird; in den späteren Stadien der Reaktion steigt dementsprechend das p_H schwach an. Im übrigen schliesst sich das Bild, das die Resultate vom Reaktionsverlauf geben, dem aus der Sedimentation und den analytischen Daten gewonnenen gut an.

6. Einfluss der Kohlendioxyd-Konzentration im Versuchsgas. — Die Wirkung wechselnden CO_2 -Gehaltes auf die „Quellbarkeit“ wurde im Bereich von ca. 0,05 bis 100 % untersucht.

Wurde statt eines — wie bisher — 20% CO_2 enthaltenden Gastromes 100- und 50-proz. Gas benutzt, so wurde (nach zirka 3') eine maximale Sedimentationshöhe von höchstens 50 mm (gegenüber ca. 220 mm bei 20%) erreicht. Das Produkt war gelb wie der Ausgangskörper und blieb es auch im Endzustand.

Bei Senkung der CO_2 -Konzentration auf 10% füllte die gequollene Masse nach 12' das ganze Flüssigkeitsvolumen und war fast reinweiss; nach 42' sank sie rasch als normales Carbonat zusammen, das ebenfalls heller als bei 20-proz. Gas war. — Mit 1% CO_2 verlängerte sich die Reaktionszeit erheblich; nach 60' betrug die Sedimentationshöhe 196 mm, das Endprodukt lag nach 240' vor. — Auch mit gewöhnlicher CO_2 -haltiger Luft geht die Reaktion noch von statten, doch dauerte es 3 h, bis die Masse, die rein weiss war, die ganze Flüssigkeit einnahm; das normale Carbonat, das nach 16 h entstanden war, war ebenfalls rein weiss im Gegensatz zu allen sonst erhaltenen Endkörpern.

Die Versuche deuten darauf hin, dass eine nach Massgabe ihrer Bindung abgestimmte, „diachrone“ Zuführung von Kohlensäure zu den Voraussetzungen des chemisch-morphologischen Effektes gehört. Hohe Kohlendioxyd-Konzentration passiviert das Oxyd für die Umwandlung. Wenn Regelmässigkeit und Vollständigkeit der Umsetzung bei angemessenen kurzer Reaktionszeit angestrebt wird, erscheint unter den gewählten Versuchsbedingungen die Anwendung von 10-proz. Gas am günstigsten.

7. Einfluss der Temperatur. — Kleine Schwankungen der Raumtemperatur, bei der die bisherigen Versuche ausgeführt wurden, schienen den Reaktionsverlauf nicht merklich zu ändern. Da aber von dem die Suspension passierenden Kohlendioxyd nur der sich lösende Teil zur Reaktion kommt, war bei beträchtlicheren Abweichungen nach oben und unten ein stärkerer Einfluss zu erwarten. Einige Versuche hierüber wurden mit 10% CO_2 und 1 g $\text{PbO}/50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ angestellt.

Kühlung des Reaktionsrohrs mit Eiswasser (die Temperatur der Suspension hielt sich bei 1°), bewirkte, dass die Masse eine noch geringere Volumenvergrösserung als bei 100% CO_2 erfuhr und ihre gelbe Farbe beibehielt; bei 10° quoll sie schon erheblich auf, blieb aber, ebenso wie das Endprodukt, ebenfalls noch gelb. — Bei 30° trat merkliche Verlangsamung der Umsetzung ein, dagegen wurde das Produkt weiss. — Beide Effekte verstärkten sich noch bei 60°; die sehr schön weisse Masse, die den ganzen Flüssigkeitsraum einnahm, hielt ihren Zustand ziemlich hartnäckig fest, bis sie schliesslich unter Umwandlung in das Carbonat schnell zusammenbrach.

In der Hauptsache scheint die Wirkung der Temperatur auf die einer Konzentrationsänderung von H_2CO_3 hinauszulaufen, so dass

sie mit derjenigen verschiedener Verdünnung des Reaktionsgases korrespondiert, doch wird bei erhöhter Temperatur wahrscheinlich auch die Umwandlung zum normalen Carbonat durch Hydrolyse erschwert und die „Quellung“ der Masse unmittelbar beeinflusst.

8. Versuche mit krystallinem Bleioxyd. — Um den von vornherein erkannten Einfluss des Verteilungszustandes des Oxyds auf den Verlauf der Carbonatisierung noch durch einen speziellen Vergleich festzustellen, wurde eine gesiebte, feinkrystalline Glätte von ungefähr halb so grossem Pulvervolumen wie das Aerogel (Schüttgewicht 4,1) in gleicher Weise behandelt.

Mit 20-proz. CO_2 erfuhr der Bodenkörper eine kleine Volumenvergrösserung, doch ging die Reaktion schon nach wenigen Minuten nicht mehr weiter; das Endprodukt blieb gelb. — Eine durchgreifende Umsetzung zu basischem und schliesslich normalem Carbonat vollzog sich in 10- und 5-proz. Gas, doch waren der Reaktionsverlauf und die Beschaffenheit der Produkte ersichtlich anders als bei den Versuchen mit dem dispersen Oxyd.

Von Anfang an war die Flüssigkeit von lebhaftem Seidenschimmer erfüllt, der anhielt, bis die gesamte Oxydmenge umgewandelt war. Diese Abscheidung in flimmernden Teilchen ist, wie erwähnt, charakteristisch für die Fällung von basischem Carbonat aus Oxyd-Lösungen. Sie tritt daher auch auf, wenn durch Wasser, in dem sich ein Streifen metallischen Bleis befindet, Luft oder sehr verdünntes Kohlendioxyd geleitet wird und lässt sich hier besonders gut beobachten. Vermehrt sich die Menge des Niederschlags, so besteht er schliesslich aus atlasglänzenden, schuppigen Aggregaten hexagonaler Blättchen. Die Bildung des basischen Carbonats erfolgt ausschliesslich im Gesamtraum der Lösung, wie u. a. daraus hervorgeht, dass das Metall sich während der Reaktion nur mit einzelnen Oxydkrystallen bedeckt, im übrigen aber blank bleibt, während bei Steigerung der Kohlendioxyd-Konzentration auf nur wenige Prozent der Vorgang nach kurzer Zeit durch Bedeckungspassivierung der Bleiplatte völlig zum Stillstand kommt.

Aus dem Vergleich der Entwicklungsweise und Beschaffenheit der Produkte kann geschlossen werden, dass die Umwandlung des krystallinen Oxyds ebenfalls über die Lösung geht.

Das bei ihr entstandene basische Carbonat nahm ein ca. zehnmal kleineres Volumen ein als das Bleiweiss aus dispersem Oxyd; die Umsetzung bis zum Carbonat beanspruchte 240' gegenüber 42' bei jenem. Durch Steigerung der CO_2 -Konzentration über 20% wurde die Reaktion gänzlich unterdrückt.

III. Allgemeiner Charakter der Reaktion.

1. Die Versuchsergebnisse erlauben unter Heranziehung weiterer Tatsachen ein Bild von dem chemisch-morphologischen Mechanismus der Carbonatisierung von dispersem Bleioxyd in Wasser zu geben, der zugleich die Grundlage der besonderen Beschaffenheit des Produktes bildet.

Hierbei ist im Auge zu behalten, dass es sich um Vorgänge handelt, die unter anderen Gesichtspunkten als etwa denen der Gleichgewichtslehre zu betrachten sind: nicht die thermodynamischen Existenzbedingungen von Phasen im System PbO/CO_2 und die Geschwindigkeit, mit der sich Gleichgewichtszustände ausbilden, sondern die konkreten Erscheinungen, die sich beim Übergang von Bleioxyd in bas. Carbonat und weiterhin Bleicarbonat unter Wasser mit- und nacheinander abspielen, stehen in Frage. Immerhin ist es zweckmässig, Erfahrungen über erstere in Erinnerung zu rufen, um das Wesen der letzteren zu beleuchten.

Während nach *Debray*¹⁾ Bleioxyd kein CO_2 absorbiert, ist nach *Colson*²⁾ die Spaltung von PbCO_3 umkehrbar, aber die Rückbildung an die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren gebunden.

In neuerer Zeit wurde das System PbO/CO_2 von *Centnerszwer*³⁾ systematisch untersucht und die Existenz von drei Oxycarbonaten im Temperaturbereich 274—412° nachgewiesen. *Centnerszwer* spricht davon, dass diese Oxycarbonate als Anhydride bekannter basischer Bleicarbonate gelten können, die in gewissen Bleiweissarten vorliegen und sich von mehreren, „wahrscheinlich ringförmig angeordneten Molekülen Ortho-Kohlensäure ableiten“.

Wir halten eine solche Betrachtungsweise nicht für sehr fruchtbar. Unter den „naturnahen“ Bedingungen der Bleiweissprozesse, speziell der hier untersuchten Reaktion in wässrigem Medium, treten andere Faktoren als bei der thermischen Dissoziation von PbCO_3 und ihrer Umkehrung in den Vordergrund. Denn nicht nur ist der chemische Mechanismus der Carbonatisierung dort und hier ganz verschieden, sondern es werden auch die Löslichkeitsverhältnisse, sowie kristallo-chemische und andere Eigenschaften der beteiligten Stoffarten massgebend für das Ergebnis.

Nach den Versuchen von *Pleissner*⁴⁾ und unseren eigenen Beobachtungen scheinen zudem andere basische Carbonate als die Verbindung $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ im System $\text{PbO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (bei 18°) nicht zu existieren; die Einheitlichkeit technischer Produkte von abweichender Zusammensetzung kann schon nach dem Mangel an Übereinstimmung in den analytischen Angaben angezweifelt werden; die Röntgenaufnahmen von solchen haben uns jedenfalls bisher keinen Anhalt gegeben, weitere chemische Individuen als eigentlichen Bestandteil in ihnen anzunehmen. Die Eigenart des Bleiweisses und die Unterschiede seiner Arten liegen auf anderem Gebiete als dem der chemischen Zusammensetzung bestimmter Substanzen, ihre Ursachen eben in den genetischen Bildungsbedingungen. —

Zu dieser Frage führen wir zunächst noch einige Versuche an, die schon vor längerer Zeit von *R. Jahn*⁵⁾ über die Aufnahmefähigkeit von Kohlendioxyd und Wasser durch disperses Bleioxyd ange stellt wurden.

2. Einwirkung von Kohlendioxydgas und Wasserdampf auf disperses Bleioxyd. — a) Elektrisch niedergeschlagenes Bleioxyd-Aerogel wurde in einer rotierenden Trommel 8 h bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 80° mit trockenem Kohlendioxyd behandelt.

¹⁾ *Debray*, C. r. **86**, 503 (1878).

²⁾ *Colson*, C. r. **140**, 865 (1901).

³⁾ *Centnerszwer*, *Falk* und *Awerbuch*, Z. physikal. Ch. **115**, 29 (1925).

⁴⁾ l. c. ⁵⁾ Diss. Bern, 1922. — Jahrb. d. Phil. Fak. II.

Die Produkte enthielten danach immer nur geringe Mengen Kohlendioxyd (0,87—0,76%). Und ebenso wurde nur wenig Wasser (0,2—0,3%) aufgenommen, wenn in derselben Weise mit Wasserdampf bei entsprechenden Temperaturen gesättigte kohlendioxydfreie Luft übergeleitet wurde¹⁾.

Bei Verlängerung der Einwirkungszeiten auf das Mehrfache blieben die Beträge für Kohlendioxyd und Wasser gleich, sodass es sich offenbar nur um oberflächliche Bindungen handelte. Eine weitergehende Hydratisierung des Oxyds trat selbst dann nicht ein, wenn das Oxyd mit Wasser angerührt über Ätzkali eingetrocknet wurde. Die Gewichtszunahme betrug nur 0,37%.

b) Dagegen fanden wir damals, dass ein Präparat desselben Oxyds, das längere Zeit lose bedeckt der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen, in ein Produkt übergegangen war, dessen Zusammensetzung (mit 85,5% PbO, 9,4% CO₂, 2,4% H₂O) einem Bleiweiss nahe kam. Solches lag jedoch nicht vor, denn bereits bei 130° liess sich der Körper von seinem Kohlen säuregehalt wieder fast vollständig befreien; eine eigentliche Reaktion war also nicht zustande gekommen, oder höchstens auf einer Vorstufe stehen geblieben, denn das $\frac{1}{3}$ basische Carbonat zersetzt sich erst bei sehr viel höherer Temperatur.

Als wir aber nach 10 Jahren das gleiche Material, das inzwischen in einer Schachtel aufbewahrt worden war, wieder analysierten, wurden 87,32% PbO, 10,62% CO₂, 2,13% H₂O gefunden (theoretisch für 2PbCO₃·Pb(OH)₂: 86,33% PbO, 12,36% CO₂, 2,31% H₂O) und das Debyeogramm zeigte scharf die Linien dieser Verbindung.

Dieser dem Zeitaufwand nach fast geologische Versuch wirft bereits ein Licht auf den Mechanismus der unmittelbaren Carbonatisierung des Bleioxyds und ergänzt weitere Beobachtungen, die bei den früheren Versuchen in der rotierenden Trommel über gleichzeitige Einwirkung von Kohlendioxyd und Wasserdampf unter Vermeidung der Kondensation des letzteren gemacht wurden. Nach je 8-stündiger Behandlung wurden gefunden:

20°	6,87% CO ₂	0,77% H ₂ O
50°	6,44% CO ₂	0,52% H ₂ O
80°	12,65% CO ₂	0,58% H ₂ O

Durch die Gegenwart von Wasserdampf war also merklich mehr Kohlendioxyd aufgenommen worden. Unter dem Mikroskop aber beobachtete man grössere Körnchen, die oberflächlich weiss erschienen, deren Inneres jedoch mit gelber Farbe durchleuchtete. Die Carbonatisierung war also nicht durchge-

¹⁾ Die Temperatur der Trommel wurde zur Vermeidung von Kondensation von Dampf jedesmal um einige Grad höher gehalten als das zur Sättigung des Gasstroms dienende Wassergefäss.

drungen. Erst durch wiederholtes Sieben und erneute Behandlung konnte sie beträchtlich weiter getrieben werden, da hierdurch offenbar das Innere der Körner weiterer Einwirkung zugänglich wurde.

c) Bei den Versuchen im Trommelapparat hatte sich nun häufig gezeigt, dass das Oxyd jedesmal vollständig in Carbonat übergeführt wurde, wo kleine Mengen an kältere Stellen geschleudert worden waren, an denen sich etwas Dampf verdichten konnte, sodass nicht lediglich gleichzeitige Absorption von Wasserdampf und Kohlendioxyd, sondern eine gewisse Benetzung des Oxyds für die Carbonatisierung erforderlich zu sein schien.

Wir versuchten daraufhin, mit Hilfe eines einfachen Apparates auf locker aufgeschichtetem Oxyd eine kleine Menge Wasserdampf zu verdichten und diese Menge zu variieren.

In einem grossen Becherglas mit Wasser befand sich ein vertikaler Glaszylinder, in dessen Mitte auf einem siebartigen Boden aus Baumwollgewebe das Oxyd lose ausgebreitet wurde. Dem Zylinder wurde von unten CO_2 zugeführt, das in einem Kolben dicht daneben mit Wasserdampf gesättigt worden war.

Zu Beginn des Versuches wurde die Temperatur in beiden Gefässen auf 80° gehalten und ein langsamer CO_2 -Strom durchgeleitet. Selbst nach längerer Zeit war äusserlich keine Reaktion bemerkbar. Wurde die Temperatur im Reaktionszylinder schrittweise auf ca. 50° erniedrigt, während sie im Wasserkolben auf 80° blieb, so trat in ersterem eine dem Temperaturabfall entsprechende Verdichtung von Dampf ein, die im oberen Teil vorwiegend an dem pulverigen Oxydkörper erfolgte, denn während im unteren Teile Nebelbildung sichtbar wurde, blieb der obere durchsichtig, weil die Nebeltröpfchen vom Gewebe zurückgehalten wurden.

Ein bestimmter Temperaturpunkt und damit Befeuchtungsgrad, bei dem Reaktion eintrat, konnte nicht festgelegt werden, vielmehr wurde das gelbe Oxyd immer relativ schnell in ein vollständig weisses Pulver verwandelt, das beim Liegen an der Luft rasch trocken wurde. (Die Umwandlung von 2 g PbO erforderte 60—90'; ein derartiges Präparat enthielt 84,1% PbO , 14,94% CO_2 , 0,73% H_2O .)

Aus diesen und anderen ähnlichen Versuchen geht deutlich hervor, dass das disperse Oxyd nur dann vollständig carbonatisiert wird, wenn es einen gewissen Feuchtigkeitsgehalt besitzt. Man wird sich daher vorzustellen haben, dass die Teilchen in erster Stufe mit einer Flüssigkeitshaut überzogen werden, die als Lösungsmittel für Kohlendioxyd und zugleich Bleioxyd wirkt und die durchgreifende Reaktion vermittelt¹⁾.

Hierbei findet jedoch auch schon eine Verkittung bzw. Zusammenfassung von Oxydteilchen zu grösseren Aggregaten statt, denn die einzelnen beobachtbaren Körnchen entsprechen nicht mehr den

¹⁾ Für das Verständnis der Reaktion ist ein experimenteller Kunstgriff von einer gewissen Bedeutung, der bei den vorstehenden Versuchen Anwendung fand: das trockene Oxyd wurde zunächst kurze Zeit mit trockenem CO_2 behandelt; es nimmt dabei jedenfalls so viel Gas auf, dass hernach die Benetzbarkeit mit Wasser und die Ausbildung der Reaktionsschicht befördert wird.

primären Partikeln des Aerogels. Bemerkenswert ist auch, dass das in der beschriebenen Weise behandelte Material ebenso wie das durch langes Liegen an der Luft carbonatisierte, in Wasser gebracht, sich nicht zu einer voluminöseren Masse aufteilt, sondern als grobes Sediment am Boden sammelt¹⁾.

d) Wir haben daher anschliessend versucht, die Bleioxydteilchen unmittelbar im Rauchzustand zu carbonatisieren. Denn obwohl es zum Wesen der Aerocele von der Art des verwendeten Bleioxyds gehört, dass die Teilchen des Rauches unverändert in das niedergeschlagene Material übergehen, zeigen doch die vorhergehenden Versuche, dass die Häufung der Teilchen im pulverigen Präparat eine Beeinflussung der Reaktion nach sich ziehen kann, die während der Suspension im Gasmedium wegfallen musste.

Die dabei benutzte Apparatur ist früher beschrieben worden²⁾. Zum Verständnis der hier in Betracht kommenden Versuche erwähnen wir nur, dass sie im wesentlichen aus 3 Teilen bestand: Einem „Ofenraum“, in dem die Verdampfung von Blei im Lichtbogen unter Aufblasen der Luft vorgenommen wurde, einer „Vorkammer“, in der der Rauch „homogenisiert“ wurde, und der „Niederschlagszelle“, in der durch sprühende elektrische Entladung die Rauchteilchen vom Gasmedium getrennt wurden. — CO₂ und überhitzter Wasserdampf konnten in jedem der 3 Teile eingeblasen werden, wodurch sich für die Einwirkung auf den Rauch verschiedene Bedingungen und vor allem Zeiten ergaben.

Die hinsichtlich des Verhältnisses von Rauch, Wasser, Kohlendioxyd und der Art ihrer Zuführung mannigfach variierten Versuche führten alle mehr oder weniger vollkommen zu demselben Resultat: Auf der Auffangelektrode fand sich stets carbonatisiertes Material vor, mitunter völlig weiss und analytisch einem Bleiweiss entsprechend. Voraussetzung hierfür war aber immer, dass Wasserdampf in ziemlichem Überschuss eingeblasen wurde, und die Carbonatisierung fand erst an dem niedergeschlagenen Oxyd in der Art statt, dass sich unter der Wirkung der Entladung der Dampf zu Tröpfchen verdichtete, die gegen die Elektrodenfläche gedrückt wurden, das Oxyd von unten her durchfeuchteten und der Einwirkung von Kohlendioxyd zugänglich machten.

Im strömenden Rauch werden die Oxydteilchen zwar auch benetzt und in diesem Zustand abgetrennt, aber die Zeit bis zur Niederschlagung ist für das Durchdringen der Kohlendioxyd-Reaktion im allgemeinen zu kurz, so dass Carbonatisierung erst im gesammelten Material erfolgt. Die Bedingungen für die Reaktion gehen daher in diejenigen über, die auch schon bei den vorhergehenden Versuchen festgestellt wurden. —

¹⁾ Eine derartige Agglomeration von äusserlich bereits angegriffenen Teilchen ist offenbar auch die Ursache für die Unregelmässigkeiten, die im Reaktionsverlauf bei der Carbonatisierung im Wasser auftreten, wenn man die Suspension während der Reaktion sich zeitweise absetzen lässt (s. o.).

²⁾ vgl. *Kohlschütter* und *Tüscher*, l. c.

3. Die beschriebenen Beobachtungen leiteten seinerzeit von selbst zu Versuchen über, die Carbonatisierung des dispersen Oxyds in wässriger Suspension vorzunehmen, und bilden eine der Grundlagen für das Verständnis der dabei auftretenden besonderen Erscheinungen, die uns hier beschäftigen.

Ursprünglich wurde erwartet, dass eine direkte topochemische Umsetzung der einzelnen Teilchen zu bas. Carbonat erfolgen und somit der Dispersitätszustand des Aerogels in der Hauptsache auf das Reaktionsprodukt übergehen werde. Dies trifft jedoch nicht zu, sondern es tritt eine Aufteilung ein, die noch weiter an den kolloiddispersen Zustand heranhöhrt, als er im Rauch, den man ja immerhin schon zu den kolloiden Systemen rechnen muss, vorliegt.

Die danach nächstliegende Annahme, dass die Umwandlung als einfache Fällung aus Lösung erfolgt und der spezielle Effekt nur durch Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge beschleunigter Auflösung des dispersen Bodenkörpers zustande kommt, wird den Erscheinungen ebenfalls nicht gerecht. Denn die reine Ionenfällung aus einer PbO - bzw. Pb(OH)_2 -Lösung, die sich, wie oben geschildert wurde, einheitlich — und ebenfalls in „diachroner“ Durchführung — beobachten lässt, sowohl wenn Bleimetall in Wasser der Einwirkung von CO_2 -haltiger Luft ausgesetzt, als auch wenn in die Suspension von kristallisierter Glätte CO_2 eingeleitet wird, führt zu einem andersartigen Produkt als die Carbonatisierung des dispersen Oxyds. Auch bei letzterem tritt naturgemäss zu Anfang in der gesättigten Suspensionsflüssigkeit die Fällung von gelöstem Oxyd ein, aber diese hebt sich deutlich vom Fortgang der Reaktion ab: Die für sie charakteristischen seidenglänzenden Wolken verschwinden nach wenigen Augenblicken.

Dennoch ist kein Zweifel, dass der chemische Mechanismus der Carbonatisierung in allen 3 Fällen — (vom Gasmedium aus, in Lösung und in Suspension) — der gleiche und nicht nach $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ zu formulieren ist, sondern in Ionenvereinigung besteht; die Reaktion wird aber durch den Zustand des dispersen Oxyds unter besondere Bedingungen gebracht, und eben diese sind die Ursache für die Entstehung des besonderen Produktes. Den Schlüssel zur Beurteilung dieser Bedingungen liefern einerseits die Passivierungserscheinungen, die sich bei Anwendung zu hoher Kohlendioxyd-Konzentration geltend machen, andererseits das Verhalten von dispersem Oxyd bei der Einwirkung gasförmiger Agentien.

Als wesentlich erscheint danach, dass die Bleioxydteilchen in solcher Art zu Trägern der Ionenreaktion werden, dass die Fällung in einer Schicht an den Teilchen festgehalten wird, in der und von der aus sie unter Aufzehrung des Oxyds ihren Fortgang nehmen kann. Für Verlauf und Ergebnis der Reaktion wird daher die Beschaffenheit der von ihr selbst geschaffenen Sphäre massgebend: Bei zu hoher Kohlendioxyd-Konzentration bildet sich eine verfestigte Schicht dicht am Träger und das Oxyd wird passiviert; solange aber ein Zusammenstossen der Ionen von innen und von aussen her in der Fällungsschicht stattfinden kann, geht die Umwandlung regelmässig vor sich.

4. Auf diese Weise wird das gesamte Reaktionssystem zu einer Summe sehr vieler getrennter Systeme aufgeteilt

und der chemische Vorgang in Räume verlegt, die als gelartige Schichten aus den festen Teilchen hervowachsen und bei deren Kleinheit selbst sehr klein bleiben. Zustand und Begrenzung des Ortes der Reaktion haben zur weiteren Folge, dass ihr Produkt nur aus äusserst kleinen ungeordneten Teilchen besteht, deren Entwicklung nach 2 Dimensionen wohl schon über eigentlich kolloide Masstäbe hinausgeht, aber sich nicht zu den Schichtenpaketen zusammenlagern, die, als flimmernde Blättchen unmittelbar sichtbar, bei der Fällung aus Oxyd-Lösung erhalten werden.

Zur Begründung dieser Anschauung lassen sich zahlreiche Erfahrungen heranziehen, die bei der topochemischen Umsetzung von Krystallen und Somatoiden gesammelt wurden; speziell kann hier auf Versuche von *H. Nitschmann*¹⁾ verwiesen werden, die einen subtilen Einblick in die Gestaltung und Unterteilung dabei auftretender Reaktionsprodukte gegeben haben. Ein Unterschied gegenüber den dort untersuchten Beispielen liegt darin, dass das Umsetzungsprodukt der einzelnen Bleioxyd-Teilchen nicht als selbständig abgegrenzter Körper erhalten bleibt, sondern offenbar eine Loslösung der Teilchen von den äusseren Partien der Reaktionsschichten her erfolgt, und zwar durch die Molekularstösse des Mediums, so dass es zu einer Art chemischer Kolloidierung des Ausgangskörpers kommt. Das wässrige Medium greift also nicht nur als Ionisierungsmittel, sondern auch molekularmechanisch in den Gesamtvorgang ein. Es muss aber daran festgehalten werden, dass die Entstehung und mikrostrukturelle Formung des bas. Carbonats, das hernach als gequollene Masse vorliegt, in den sich stetig nach dem Inneren der Oxydteilchen verschiebenden dispersen Reaktionsschichten erfolgt. Der Ort der Reaktion, die Stelle ihrer Lokalisierung ist ein sich ständig erneuerndes materielles Gebilde; die topochemische Reaktion geht sozusagen in eine dynamisch oder quasi-stationär gebundene über, und durch diese Bedingungen wird die Eigentümlichkeit des schliesslich vorliegenden Gesamtkörpers bestimmt.

Hieraus erklären sich zunächst die analytischen Befunde, denn es wird verständlich, dass mit zunehmender „Abätzung“ der Oxydteilchen die Konzentration von Kohlensäure am Reaktionsort verhältnismässig zunimmt und Bedeckungspassivierung hervorruft, so dass Bleioxyd in das Produkt übergeht, während doch schon ein saures p_H an ihm auftritt. Die Schlüsse finden ihre Bestätigung aber auch in mikroskopischen Beobachtungen und in Versuchen, die darauf ausgingen, durch Zusätze von Fremdelektrolyten den Zustand des Reaktionsortes zu beeinflussen.

¹⁾ Helv. 14, 1215 (1931).

IV. Mikroskopische Untersuchungen.

1. Alle Stadien im Verlauf der Carbonatisierung wurden mit Hülfe des Polarisationsmikroskops verfolgt, die Objekte mikrometrisch vermessen und die Beobachtungen nach Möglichkeit mit dem Zeichenapparat festgehalten, wo photographische Aufnahmen, wie oft geschah, das Wesentliche nicht deutlich hervortreten liessen; das sehr reichhaltige Material entzieht sich aber der Wiedergabe im einzelnen und kann nur summarisch beschrieben werden.

Während das in Wasser suspendierte disperse Oxyd zwischen + Nicols gewöhnlich nur schwache Aggregatpolarisation gibt, zeigen sich gleich nach beginnender Einwirkung von CO_2 kurze strichförmige Aufhellungen, die beim Drehen auslöschen. Bei fortschreitender Umsetzung werden die doppelbrechende Striche länger und deutlicher, verbiegen und verzweigen sich und greifen auf die mannigfaltigste Weise ineinander. Im gewöhnlichen Licht sieht man anfangs winzige Körperchen — z. T. wohl Reste der Oxydteilchen mit ihren Gelschichten —, die kettenartig durch ein unsichtbares Etwas verbunden scheinen: Teile der Kette bewegen sich, schwenken um gewisse Verknüpfungstellen herum, lösen sich los und hängen sich an anderen Punkten an; oft sind sie in sich selbst noch in Bewegung, indem einzelne Partikel schwingen, ohne den Zusammenhang mit dem Ganzen zu verlieren, während andere sich absondern, herumschwirren und sich irgendwo wieder ansetzen. — Die im Zustande maximaler Quellung vorliegende gleichförmige, aber zur Flockung neigende Masse ist stark differenziert durch das Auftreten der teilweise doppelbrechenden auslöschenden Partien, die eine beträchtliche Längsausdehnung erreichen, aber ganz unregelmässig gestaltet sind.

Eine Auszeichnung der zuerst bemerkbaren Strukturteile gab das Bild Fig. 7; im polarisierten Licht wird das für den Quellungs-zustand typische Bild Fig. 8 erhalten¹⁾.

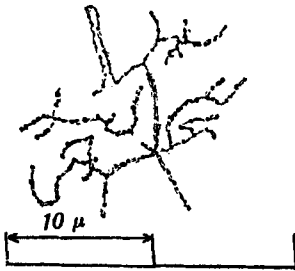


Fig. 7.

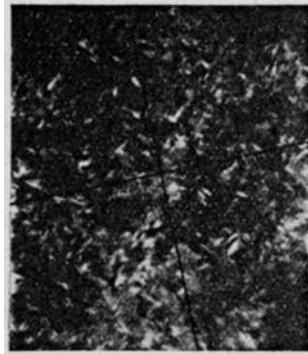


Fig. 8.

Leitz Obj. 7, Ok 5, + Nicols

2. Die unmittelbar aus der Umsetzung hervorgehenden Partikel sind sicher äusserst klein und blättchenförmig, sie lagern sich aber

¹⁾ Es ist nicht möglich, scharf auf die aufhellenden Teile einzustellen, vielmehr weist die Verschiebung des Lichtscheins beim Bewegen des Tubus darauf hin, dass die doppelbrechenden Gebilde sich als Lamellen in die Tiefe fortsetzen, so dass nur diffuse Bilder entstehen.

zu lockeren Schüppchen ($< 0,5 \mu$) zusammen, und diese hängen sich dann weiter — vereinzelt oder als Schuppenbänder — in allen möglichen Stellungen zu flockigen Gebilden aneinander, die ihrerseits schliesslich als ein verwickeltes System von Kammern, Waben und Zellen u. U. die ganze Suspensionsflüssigkeit einschliessen.

In der Flachlage sind die Schuppen zwischen + Nicols nicht sichtbar, von der Seite gesehen hellen sie auf, so dass bei Bewegung einer Flocke bald diese, bald jene Partie aufleuchtet. Beim Drücken des Deckglases gehen die Verbände auseinander: flimmernde Teilchen in grosser Zahl lösen sich ab, schwirren umher, heften sich wieder an, ohne jedoch vollständig zur Ruhe zu kommen und verbinden sich erneut zu grösseren Haufwerken.

Hierin liegt eine charakteristische Eigentümlichkeit des in dem gequollenen Produkt vorliegenden kolloiddispersen Bleiweiss im Gegensatz zu einem bas. Carbonat, wie man es beim Durchleiten von CO_2 -haltiger Luft durch Wasser in Berührung mit metallischem Blei oder in Suspensionen krystallisierter Glätte erhält. Bei letzterem treten von vornherein grössere Teilchen zu Schuppen zusammen, die sich durch ihre stärkere Verfestigung schon geschichteten Krystallen nähern und Durchmesser bis 5μ aufweisen. Gehäuft zeigen sie daher zwischen + Nicols ebenfalls Aufhellung und Dunkelheit je nach der Lage; drückt man aber auf das Deckglas, so wird alles dunkel, weil die Blättchen sich einheitlich nach der Basis flachlegen, und die Aufteilung zu kleinsten flimmernden Partikeln bleibt aus.

Solche Schuppen sind es auch, die den Seidenglanz bei Bewegung der Flüssigkeit hervorrufen, der in dem voluminösen Bleiweiss aus dispersem Oxyd nicht zum Vorschein kommt, weil die einseitige Reflexion durch das regellose Durcheinander unterdrückt ist. Erst wenn eine geringe Menge des gequollenen Materials mit viel Wasser heftig geschüttelt wird, tritt der Schimmer ebenfalls schwach hervor, indem die Flocken zu kleinen reflektierenden Blättchen auseinanderfallen. Beim Stehen bilden sich aber sofort matte Flöckchen zurück, und beim Umgiessen ist nichts von den glänzenden Wolken mehr zu sehen. Dies Spiel lässt sich beliebig wiederholen, und — so nebensächlich es erscheint, — es ist wichtig zum Verständnis von reversiblen Verfestigungsvorgängen, die in konzentrierteren Systemen mit der Zeit — besonders gesteigert unter speziellen Bedingungen — auftreten und zweifellos in das Gebiet thixotroper Erscheinungen hinüberführen (s. u.).

Wenn somit der Unterschied zwischen dem aus dispersem Oxyd entstehenden Reaktionsprodukt und aus Lösung gefälltem bas. Carbonat letzten Endes auf Verschiedenheiten in der Grösse der primären Teilchen und in der Art ihrer Aggregation zurückgeführt werden kann, so ist er doch bedeutungsvoll im Hinblick darauf, dass der Effekt im ersteren Falle 1. an die speziellen Reaktionsbedingungen an den kleinen Oxydteilchen geknüpft ist und eben 2. zur Bildung eines morphologischen Systems von besonderem Typus Anlass gibt. Die scheinbare Quellung bei der Carbonatisierung von dispersem Bleioxyd stellt sich somit dar als ein genetischer Stoffbildungsprozess, der durch eine diachrone und auf kleine Räume verteilte chemische Reaktion ein voluminöses und daher stark disperses Gebilde entstehen lässt, welches sich als ein gewachsenes System von eigenartiger „belebter“ Struktur erweist.

3. In dem „wabenartigen“, von der Flüssigkeit getragenen, aber in sich bewegten Aufbau hat man wohl auch die Ursache der auffälligen Beständigkeit des Systems zu sehen. Die Masse

kann, unter Verschluss gestellt, monatelang ihr Volumen nahezu beibehalten. Sie hat nicht völlig die Eigenschaften von gewöhnlichen Gelen, obgleich sie solchen äusserlich in manchem gleicht und wohl auch tatsächlich zugerechnet werden muss. Mit steigender Konzentration der Bleioxyd-Suspension steigert sich der Gelcharakter des carbonatisierten Produktes; es wird so dicht, und seine Strukturteile drängen sich dermassen ineinander, dass es nur beim Verdünnen optisch auflösbar wird. Auf gewisse Wirkungen, die es Gelen mit ultramikroskopischer Dispersität vergleichbar macht, ist im folgenden noch hinzuweisen. —

4. Bei fortdauernder Kohlendioxyd-Einwirkung bleibt das Bild bis gegen das Ende der Zeit, während deren der Quellungszustand besteht, annähernd das gleiche. Von da an verkürzen sich die doppelbrechenden Liniensysteme und treten krystalline Körper auf, — kleinere körnige Zwillinge und Aggregate, die in keiner Stellung ganz auslöschen, schliesslich grössere mehr oder minder scharf entwickelte prismatische Krystalle in typischen Formen des normalen Bleicarbonats¹⁾.

Von letzteren unterscheiden sich gestaltete Körper, die sich mit der Zeit in den verschlossenen aufbewahrten voluminösen Produkten entwickeln. Stofflich bestehen sie in der Hauptsache ebenfalls aus $PbCO_3$, und ihre mannigfaltigen Formen entsprechen alle einem gemeinsamen Typus. Sie sind Produkte einer „Störung“ normaler Krystallisation, aber einer Störung, die unverkennbar auf geregelte Einflüsse zurückgeht; man hat sie daher als organisierte Formen, d. h. Somatoide anzusprechen. Ihr Auftreten kennzeichnet das System, in welchem sie entstehen, und eben hier wirkt sich die gelhafte Natur des Bildungsmediums aus, denn an vielen Beispielen ist die gesetzmässige, zugleich empfindliche und spezifische Wirkung, die kolloide System-Bestandteile auf die morphologische Gestaltung krystallisationsfähiger Substanzen ausüben, nachgewiesen worden.

Da jene somatoiden Formen, die chemisch die Umwandlung von bas. in neutrales Carbonat voraussetzen, vorwiegend in den aufbewahrten Produkten aus dem horizontalen Teil der Kurven beobachtet werden, für den analytisch sich eine basische Zusammensetzung ergab, kommen sie offenbar zustande durch nachträgliche Umsetzung mit der in der Reaktionsschicht adsorptiv gebundenen Kohlensäure, die sich in dem sauren p_H der von der Flüssigkeit abgetrennten Reaktionsprodukte ausdrückt; es sind also ebenfalls ausgesprochen genetische Bildungen. —

5. Die vorstehenden Beobachtungen beziehen sich auf Materialien, die vom dispersen Oxyd aus mit 20-proz. Kohlendioxyd

¹⁾ Groth, Chem. Kryst. II. 210.

bei Raumtemperatur erzeugt waren. Wir führen hier noch kurz die mikroskopischen Befunde an, die sich bei veränderten Bedingungen ergeben haben.

Beim Durchleiten von 100 bis 50-proz. CO_2 backt das Aerogel zu Brocken zusammen, die schon nach wenigen Minuten von einer Kruste würfelförmiger Kryställchen von PbCO_3 umhüllt sind. Beim Stehen mit der CO_2 -haltigen Flüssigkeit tritt nachträgliche Umsetzung ein, deren Ergebnis sich nach der Dauer der CO_2 -Behandlung und damit der Dichtheit der Kruste richtet. Einerseits bilden sich keulenförmig deformierte Prismen von PbCO_3 , wie sie, nur viel kleiner, aus $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung beim Erwärmen und Stehen erhalten werden können und die daher offenbar aus der Reaktion zwischen der PbCO_3 -Kruste und H_2CO_3 in der Lösung hervorgehen; andererseits entstehen grosse, gut ausgebildete hexagonale Tafeln von $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, die sich aussen an eine Hülle von lockerem bas. Carbonat ansetzen und durch langsames Herausschmelzen von gelöstem PbO aus dem Brocken ihre Entwicklungsbedingungen finden.

Die oben für 20- bis 10-proz. Gas beschriebenen Erscheinungen bleiben auch bei Senkung des CO_2 -Gehaltes auf 1% und darunter im wesentlichen dieselben. Bei Temperaturen von 1—10° gleichen die morphologischen Veränderungen durch 10- und 20-proz. Gas weitgehend denen bei höherem CO_2 -Gehalt, bei 30° und 60° gehen sie in die für jenes charakteristischen Gestaltungen über.

Der mikroskopische Befund bestätigt also durchweg unmittelbar die Anschauungen, die aus den Beobachtungen über den Reaktionsverlauf gewonnen wurden.

6. Ganz anders geartete Umsetzungsprodukte erhält man dementsprechend bei Verwendung der krystallisierten Glätte.

Mit hochprozentigem Gas entstehen auch hier grobe, mit PbCO_3 umkrustete Brocken, ebenso tritt mit 20-proz. CO_2 nur zu Anfang bas. Carbonat in Form von vornherein grösserer glänzender Schuppen auf; erst bei 10 bis 5% findet in hinreichend langer Zeit durchgreifende Umsetzung statt, die schliesslich die ganze Flüssigkeit mit einem lockeren Haufwerk davon erfüllen kann. Die Einzelteilchen desselben bilden scharfe sechseckige Blättchen bis 5 μ Durchmesser und 0,5 μ Dicke, die sich kettenartig aneinanderhängen oder zu ausgedehnten tafelförmigen Aggregaten bis 0,1 mm zusammenschieben. Von der Seite gesehen erscheinen diese als schwach gebogene, doppelbrechende Bänder, beim Drücken legen sie sich flach und werden dunkel im polarisierten Licht.

Die Anfangsglieder einer Versuchsreihe, die noch viel unangegriffenes Oxyd enthalten, wandeln sich weiter um, doch entstehen nicht die oben beschriebenen PbCO_3 -Somatoide, sondern grössere krystalline Individuen der basischen Verbindung, die sich oft zu Rosetten von mehr als 0,1 mm Durchmesser gruppieren. Das Fehlen des gelartigen Reaktionsproduktes macht sich hier geltend.

V. Beeinflussung der Carbonatisierung durch Elektrolytzusätze.

1. Die Beobachtungen über den Verlauf und die Begleiterscheinungen der Carbonatisierung von Bleioxyd-Suspensionen haben ergeben, dass die Umwandlung des Aerogels sich in den dispersen Schichten an den Teilchen abspielt, die durch die Reaktion selbst gebildet werden. Die Beschaffenheit derselben hängt von den Reaktionsbedingungen ab und wirkt ihrerseits auf die Reaktion zurück: Der Zustand des autogenen Reaktionsortes wird massgebend für den Gesamteffekt; Veränderungen seines Zustandes müssen daher auch den Effekt selbst verändern.

Derartige Beeinflussungen lassen sich auf mannigfaltige Art herbeiführen. Wir verzeichnen hier vorerst nur eine Reihe von Versuchen, bei denen das experimentelle Mittel zur Umgestaltung des Reaktionsortes im Zusatz von gewissen Elektrolyten in kleiner Konzentration bestand.

Durch die chemischen Eigenschaften des Bleioxyds ist die Zahl verwendbarer Verbindungen eingeschränkt, wenn nebensächliche Parallelreaktionen vermieden werden sollen, andererseits ergeben sich gerade durch jene gewisse Möglichkeiten, übersehbare Bedingungen im beabsichtigten Sinne herzustellen. So war anzunehmen, dass verdünnte Säuren mit anderen Anionen die Bleioxydteilchen ebenfalls mit Schichten von bas. Salz umgeben und diese bei nachfolgender Kohlendioxyd-Einwirkung den Reaktionsort bilden würden. Die bas. Bleisalze mit Anionen starker Säuren sind durchweg schwer löslich; wo verschiedene Individuen mit gleichen Anionen existieren, kamen vor allem die höchstbasischen Verbindungen in Betracht, und es war zu erwarten, dass deren „idiomorphe“ Form für die Beschaffenheit der Schicht eine Rolle spielen werde. Wenn aber solche Schichten aus Fremdmaterial bei der Carbonatisierung in gleicher Weise wie die autogenen Schichten aus bas. Carbonat fungieren, d. h. eine quasi-stationäre Bindung der Reaktion bedingen sollen, so muss ausserdem nach Massgabe des Fortschritts der Reaktion eine Verschiebung der Schicht durch Zerlegung und Rückbildung ihrer Substanz möglich sein, m. a. W. bei der Kohlendioxyd-Einwirkung muss die zur Bildung des bas. Salzes führende Fremdstoffkomponente regeneriert werden und wieder mit Bleioxyd reagieren können.

2. Auf Grund dieser Überlegungen haben wir uns über die Einwirkung von Säuren und Salzen auf überschüssiges Bleioxyd orientiert und

1. die Ausbildungsform der dabei erhältlichen bas. Salze mikroskopisch untersucht,
2. ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Kohlendioxyd/Wasser geprüft,
3. das Verhalten nur oberflächlich umgewandelten Bleioxyds bei der Carbonatisierung verfolgt.

Als instruktives und verhältnismässig übersichtliches Beispiel beschreiben wir die Verhältnisse, die sich bei Versuchen mit Salzsäure und Chloriden ergeben haben.

Basische Bleichloride sind als definierte Individuen in grösserer Zahl bekannt¹⁾, die Bedingungen für ihre getrennte Darstellung relativ gut auseinanderzuhalten. Die höchstbasische Verbindung $6\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$ gewann *Strömholm* durch Digerieren von Bleihydroxydschlamm mit 0,05-n. KCl-Lösung als „voluminöse, aus weissen Nadeln“ bestehende Masse; sie wird in dieser Form ebenfalls erhalten, wenn disperses Oxyd nach und nach mit 0,001- bis 0,01-n. HCl versetzt wird. Die Entstehung eines einheitlichen

¹⁾ vgl. *Strömholm*, Z. anorg. Ch. **38**, 429 (1904), auch *Berl* und *Austerweil*, Z. El. Ch. **13**, 165 (1905).

Produktes lässt sich an der beträchtlichen Volumenzunahme verfolgen, die bis zum vollständigen Verbrauch von PbO anhält; die Endmasse besteht aus feinen Nadelchen, die sich zu dichten Knäueln durchdringen. — Wird die Säure in zu grosser Konzentration oder Menge angewendet, so findet Kolloidisierung oder Bildung weniger bas. Körper in charakteristischen körnigen bzw. taflig prismatischen Formen statt. — In der filtrierten Flüssigkeit sind in allen Fällen Chlorionen nicht nachweisbar. — Die niederbasischen Produkte reagieren bei der Einwirkung von CO₂ nicht weiter, dagegen setzt sich das höchstbasische Chlorid unter weiterer Volumenvermehrung zu bas. Carbonat um.

Unter dem Mikroskop sieht man bei der Kohlendioxyd-Einwirkung die Nadeln des Ausgangsmaterials zu Faserbüscheln aufsplintern und weiterhin zu feinen kurzen Bruchstücken zerfallen. Zugleich tritt ein Teil des bas. Carbonats in hexagonalen Blättchen bzw. Schuppen bis zu 2 μ Durchmesser auf, also in grösseren Einheiten als in der PbO-Suspension. Bisweilen bleibt die Nadelform des bas. Chlorids bei der Umsetzung zunächst noch erhalten. Die hieran erkennbare topochemische Bindung der Reaktion an den Krystall ist wahrscheinlich der Grund für die Entwicklung ausgedehnterer Teilchen. Im übrigen stimmt das unmittelbare und im polarisierten Licht sichtbare Bild des Umsetzungsproduktes mit dem oben für das System PbO/H₂O beschriebenen überein. — Das Endprodukt der Carbonatisierung liegt schliesslich nicht in den charakteristischen Krystallen von PbCO₃ (s. o.), sondern in Form von Somatoiden, die denen, welche sich allmählich in der gequollenen Masse von bas. Carbonat aus reinem Oxyd entwickeln, ähneln, aber doch typisch von ihnen verschieden sind.

Das Oxyd im bas. Salz reagiert also wie das einheitliche PbO; der PbCl₂-Gehalt beeinflusst aber die Entwicklungsform des bas. Carbonats und wirkt in der Formung des Endproduktes weiter. —

Wurde das Bleioxyd mit einer zur Umwandlung in das höchstbasische Chlorid ungenügenden Menge sehr verdünnter Salzsäure behandelt, so reagiert es bei der Einwirkung von CO₂ wesentlich rascher, und die Quellung ist beträchtlicher als bei reinem Oxyd, also auch die Beschaffenheit des Reaktionsproduktes verändert. Auch hier ist kein Cl' in der Flüssigkeit nachzuweisen. Vorbehandlung mit höher konzentrierter, aber ebenfalls zur Umwandlung in bas. Salz ungenügender Menge Säure hebt die Fähigkeit zur Carbonatisierung auf.

Die sehr deutliche Beeinflussung der Reaktion hat offenbar ihren Grund in der durch den Säurezusatz veränderten Natur und Struktur der Schicht, in der die Reaktion sich abspielt.

Mikroskopisch lässt sich nämlich feststellen, dass beim Behandeln mit verdünnter Lösung (0,01- und 0,001-n.) kleine Brocken, Körnchen und so auch einzelne Partikel sich strahlig mit nadligen Kryställchen des höchstbasischen Chlorids besetzen, zwischen denen ein Austausch der Reaktionskomponenten noch vor sich gehen kann. Bei Vorbehandlung mit stärkerer Lösung (0,1-n.) ist das Oxyd von körnigen Kryställchen weniger basischer Chloride, die die Umsetzung unterbinden, umkrustet¹⁾. —

Mit KCl und NH₄Cl-Lösungen unter 0,05-n. wandelt sich das Oxyd langsamer, aber mit noch etwas grösserer Volumenzunahme ebenfalls in das höchstbasische Chlorid um, wobei die Flüssigkeit natürlich zugleich alkalische Reaktion annimmt. Ausgewaschen wird jenes in wässriger Suspension mit CO₂ in derselben Weise carbonatisiert wie das mit HCl gewonnene Produkt; wird die alkalische Flüssigkeit nicht abgetrennt, so tritt keine weitere Quellung, sondern langsame Volumenabnahme ein: Die Nadeln beschlagen sich mit einer Hülle, die die weitere Umsetzung unterdrückt. Bei bloss oberflächlicher Umwandlung des Oxyds durch Vorbehandlung mit Chloridlösungen sind die Verhältnisse analog.

¹⁾ Auf die Umgestaltung der Aussenschicht muss es daher auch zurückgeführt werden, wenn krystallisierte Glätte nach Vorbehandlung mit verdünnter HCl bei der Carbonatisierung ebenfalls gequollene Produkte gibt, während in reinwässriger Suspension nur das Aerogel hierzu befähigt schien und die Reaktion mit dem krystallisierten Oxyd anders verlief.

Zusammengefasst ergibt sich: Bleioxyd, das gebunden in bas. Salz mit hohem Verhältnis Oxyd/Salz vorliegt, reagiert mit $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von bas. Carbonat wie einheitliches äisperses Oxyd, der Salzgehalt beeinflusst aber den Reaktionsverlauf und die Beschaffenheit des Produktes und bewirkt weiter, dass der Endkörper PbCO_3 in reaktionsspezifisch geformten Somatoiden auftritt. — Wird das Oxyd mit zur durchgreifenden Umwandlung in basisches Salz ungenügenden Mengen Säure behandelt, so wirken kleine Konzentrationen aktivierend für die Carbonatisierung, höhere passivierend. Die Ursache für das eine oder andere ist in der Ausbildungsform der entstehenden Aussenschicht zu suchen, die nadlig-locker ist, wenn sie aus höchstbasischem Salz besteht, körnig dicht, wenn weniger basische Chlorierungsprodukte sich bilden können, und in diesen Zuständen auch dann noch anzunehmen ist, wenn der Umsatz unter der mikroskopischen Nachweisbarkeit bleibt. —

3. Säuren mit anderen Anionen wirken im Prinzip gleichartig, doch veranlasst jede Besonderheiten. Die Mannigfaltigkeit, die sich hier von relativ einfachen Reaktionssystemen aus völlig reproduzierbar ergibt, verdient, wie wir glauben, allgemeineres Interesse, als es dem Spezialfall an sich zukommt; wir werden daher auf den Gegenstand zurückkommen. Veranlasst wird die Differenzierung in den Effekten dadurch, dass bei Anwendung verschiedener Säuren schon die rein chemischen Möglichkeiten wechseln, indem die Zahl der Typen existenzfähiger bas. Salze je nach den Anionen variiert. Damit können sich auch die spezifischen Verhältnisse des Reaktionsortes für die Hauptreaktion auf das Vielseitigste ändern, denn die idiomorphen Formen, die Löslichkeit und Ausbildungsart der Fremdbestandteile bestimmen die Beschaffenheit der Schicht, in der sie sich abspielt. An sich gemeinsame Faktoren treten dadurch in einen oder anderen Falle verschieden abgestuft in Funktion.

4. Weitere chemische Komplikationen ergeben sich, wo die dem speziell betrachteten System $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ fremden Anionen zur Komplexbildung mit Pb^{++} neigen, wie z. B. Acetationen, durch die eine sehr starke Aufteilung des bas. Carbonats und besonders charakteristische Endsomatoide erzielt werden.

Das Überwiegen eines anderen Faktors im gesamten Bedingungskomplex verursacht wahrscheinlich die auffällige Veränderung der Erscheinungen, die beim Arbeiten im schwach ammoniakalischen Medium eintritt.

Versuche mit NH_3 -Zusatz wurden hauptsächlich in der Absicht angestellt, das p_{H} der Flüssigkeit zu modifizieren, wobei auf die Konstanthaltung desselben durch Wechselwirkung mit PbO gerechnet wurde. Ein chemischer Eingriff war in Anbetracht der Unlöslichkeit von PbO in Ammoniak und bei den angewendeten kleinen Konzentra-

tionen nicht wahrscheinlich, abgesehen etwa von einer Erschwerung der PbCO_3 -Bildung infolge Begünstigung der Hydrolyse.

Von vornherein bildet sich in Ammoniaklösung (0,001- bis 0,1-n.) ein sehr hoch disperses Umsetzungsprodukt; selbst die sonst zu Anfang stets erscheinende Abscheidung flimmernder Blättchen ist unterdrückt. Weiterhin gleicht die Masse des gequollenen bas. Carbonats im wesentlichen der in reiner Oxydsuspension erhaltenen, doch sind die darin unterscheidbaren zusammenhängenden Bestandteile kleiner. Die Umwandlung geht nicht bis zum normalen Carbonat weiter, sondern das rein weisse Endprodukt bleibt auf einem Gehalt von ca. 13% CO_2 und dementsprechend voluminös. Dafür treten an ihm die mit Oxyd in reinem Wasser nur schwachen thixotropen Eigenschaften der Masse deutlich hervor, wenn auch mit relativ langen Verfestigungszeiten und erst nach längerem Stehen der ursprünglichen Präparate. Die Produkte fließen dann beim Umkehren der Gefässe nicht aus, beim Schütteln aber kehrt die Fließbarkeit wieder, und die Zeit des Wiederfestwerdens verkürzt sich mit der Dauer der Aufbewahrung.

Der Effekt hängt in bekannter Weise ausser vom Durchmesser des Gefässes von der Konzentration der Suspension und dem NH_3 -Gehalt bei der Herstellung ab; das Optimum lag bei unseren Versuchen bei 2 bis 3 g $\text{PbO}/50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,01- bis 0,02-n. NH_3 -Gehalt.

Bemerkenswert ist, dass auch kristalline Glätte durch Ammoniakzusatz rasch zu einer hochgequollenen Masse carbonatisiert werden kann.

Sämtliche Eigentümlichkeiten haben ihren Grund offenbar darin, dass schwache Alkalität des Mediums — (wiederum von der hydrolytischen Behinderung der Bildung von normalem Carbonat abgesehen) — den Zusammentritt der Teilchen des primären Reaktionsprodukts erschwert und daher auch deren Austritt aus der Reaktionsschicht erleichtert. Die oben hervorgehobene molekularmechanische Mitwirkung des Mediums beim Zustandekommen der Effekte macht sich hier verstärkt geltend. Auf diese Dinge soll hier indessen nicht näher eingetreten werden, da sie im Zusammenhang mit Versuchen zu einer näheren Charakterisierung des Quellungsproduktes gegenwärtig noch studiert werden.

Schluss und Zusammenfassung.

1. Es sollte ermittelt werden, worauf es beruht, dass in Wasser suspendiertes Bleioxyd vom Verteilungszustande eines Aerogels bei der Einwirkung von Kohlensäure sich sichtlich anders verhält und andersartige Produkte liefert als gröbere Formen derselben Stoffart, aber der Fall war von vornherein auch als Beispiel zur Feststellung verallgemeinerungsfähiger Tatsachen über die Reaktionsweise fester disperser Substanzen in flüssigen Medien gedacht.

2. Als wesentlich für die spezielle Reaktion hat sich folgendes herausgestellt:

a) Bei dem untersuchten Material bilden sich besondere Verhältnisse dadurch heraus, dass die Ionenreaktion der Bildung von bas. Carbonat statt im Gesamtraum der gesättigten Lösung in dispersen Schichten an den Teilchen verläuft, die aus den Reaktionsprodukten selbst gebildet werden. Die Ursache dafür ist, dass von den kleinen Oxydpartikelchen aus durch rasche Nachlieferung eine Pb-Konzentration in der nächsten Umgebung jedes Teilchens aufrecht erhalten wird, die bei entsprechend abgestimmter H_2CO_3 -Zufuhr dort zur Fällung führt, ohne dass der Fortschritt der Reaktion durch das feste Produkt behindert wird. Auf diese Weise bleibt die Reaktion auf Kleinraumsysteme beschränkt, die sich im Anschluss an die Teilchen entwickeln und das Gesamtsystem zu kleinsten Einheiten unterteilen.

b) Die stoffliche und morphologische Natur der Schichten, in denen sich die Reaktion abspielt, hängt von den sonstigen Bedingungen, insbesondere der Konzentration, in der die Kohlensäure diachron zugeführt wird, ab; sie bestimmt ihrerseits Verlauf der Reaktion und Beschaffenheit des Produktes; ihre Umbildung durch substanz- und strukturverändernde Massnahmen ruft daher Veränderungen jener hervor.

c) Durch den molekularmechanischen Eingriff des Mediums werden die Reaktionsschichten losgetrennt und aufgeteilt, so dass es zu einer Art Kolloidisierung des Ausgangskörpers kommt; sie erneuern sich aber immer wieder, solange Bleioxyd vorhanden ist, und bilden dauernd den Ort für die Entstehung und Formung des Umsetzungsproduktes.

d) Die Schichten selbst werden als gesonderter Strukturbestandteil der reagierenden Kleinkörper zu einem funktionell wichtigen Stück der von jenen getragenen Kleinraumsysteme; sie üben durch Regelung des Stoffaustausches spezifische Wirkungen aus und drücken durch ihre eigene Struktur dem in ihnen sich bildenden Feststoff den fundamentalen Zerteilungszustand auf, der die Beschaffenheit des gesamten Reaktionsproduktes bedingt.

3. Von diesen Ergebnissen aus wird der Blick noch einmal auf die Prozesse der Erzeugung von „Bleiweiss“ gelenkt, auf welche in der Einleitung hingewiesen wurde, und zu welchen die untersuchte Reaktion in Beziehung tritt, weil sie einen Körper von Bleiweisseigenschaften liefert. Die Resultate unserer Studien über jene sollten an dieser Stelle nicht erörtert werden; wir können aber auf Grund von ihnen behaupten, dass dieselben Prinzipien, die bei der Carbonatisierung von dispersem Bleioxyd in Funktion treten, grade auch bei den wichtigsten sonstigen Gewinnungsweisen, — den Kammerverfahren, die von metallischem Blei ausgehen, —

nachweisbar massgebend sind, bei anderen wahrscheinlich mitwirken. Nicht nur bilden örtliche Bindung und diachroner Verlauf der Reaktionen auch ihre Grundlage, sondern ebenso sind Entstehung und Formung des bas. Carbonates in autogene Reaktionsschichten verlegt, deren disperse Struktur eine Verteilung der Fällungsreaktion auf Kleinräume bewirkt und für den Fortgang der Vorgänge sowie die Beschaffenheit des Produktes den Ausschlag gibt. Mit diesem Mechanismus wird die Forderung erfüllt, die für ein bas. Bleicarbonat, das als „Bleiweiss“ brauchbar sein soll, aufgestellt wird, nämlich, dass es in einer zwar krystallinen, aber bestimmten dispersen und aggregierten Form vorliegt.

4. Im Hinblick auf allgemeinere Gesichtspunkte, die wir bei unserer Untersuchung im Auge hatten, heben wir schliesslich noch folgendes hervor: Wir haben unsere Versuche mit einem dispersen Material angestellt, das als solches schon aus einem physikalisch-chemischen Prozess hervorgegangen ist, der Beeinflussungen durch Fremdstoffe während der Bildung weitgehend ausschliesst, so dass von der Seite des Ausgangskörpers her sehr einheitliche Bedingungen bestehen. Seine Dispersität fällt zwar an die Grenze, aber doch noch ins Bereich mikroskopischer Sichtbarkeit, und es war unsere ausdrückliche Absicht, in diesem Gebiete zu arbeiten, weil wir so durch unmittelbare Beobachtung zu Vorstellungen von Vorgängen kommen konnten, die für einen höheren Zerteilungszustand indirekt erschlossen werden müssen. Möglicherweise dürfen die im Sichtbaren gewonnenen Anschauungen in gewissem Umfange in kleinere Dimensionen transponiert werden; wahrscheinlicher ist, dass mit abnehmender Teilchengrösse andere Faktoren überwiegenden Einfluss bekommen und dadurch ganz andere Verhältnisse entstehen; wir gingen daher nicht darauf aus, durch unsere Versuche Aufschlüsse über das Verhalten eigentlicher kolloider Materie zu erhalten.

Vielmehr scheint uns grade das Gebiet der mikroskopischen Kleinkörper und entsprechender Reaktionskleinräume selbständiges Interesse zu verdienen. Dies ist nicht zum mindesten darin begründet, dass es das Dimensionsbereich vieler Kleinraum-systeme ist, die bei der anorganischen und organischen Stoff- und Körperbildung eine Rolle spielen. Tatsächlich ist wohl z. B. nicht zuviel gesagt, wenn wir meinen, dass speziell Feststellungen wie die über den Reaktionsmechanismus der Carbonatisierung von dispersem PbO Probleme der Funktion von Zellmembranen und deren Bedeutung als gesonderte Strukturteile des Zellsystems widerspiegeln.

Chem. Institut der Universität Bern. Anorg. Abteilung.

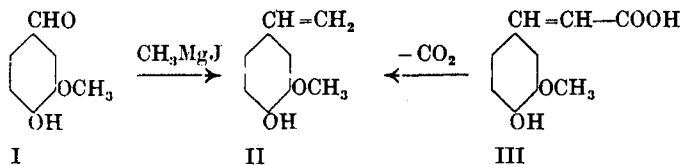
4-Oxy-3-methoxy-styrol (4-Vinyl-guajacol)

von T. Reichstein.

(26. X. 32.)

Von *August Fromm* wurde vor einigen Jahren die Isolierung eines neuen Phenols aus Holzteer beschrieben¹⁾ und dafür in anschaulicher Beweisführung die Konstitution II aufgestellt. Es sind mehrere krystallisierte Derivate angegeben, darunter das Benzoat vom Smp. 67,5°.

Da im Jahre 1923 in einer in Gemeinschaft mit *H. Staudinger* ausgeführten Untersuchung aus geröstetem Kaffee ein Phenol isoliert wurde, dem gleichfalls die Konstitution II zukommt²⁾, so musste auffallen, dass der Schmelzpunkt unseres Benzoates, 112° korr., sehr stark von dem von *Fromm* angegebenen abwich. Das Phenol war seinerzeit synthetisch aus Vanillin (I) mit Methylmagnesiumjodid, inzwischen in besserer Ausbeute aus Ferulasäure (III) durch Decarboxylierung erhalten worden. Ausser den Benzoaten waren auch die p-Nitrobenzoate unter sich und mit dem Naturprodukt identisch.



Bei dem auffallenden Unterschied im Schmelzpunkt des Benzoates konnte man zuerst an Polymorphie denken. Um Klarheit zu haben, wurden daher aus synthetischem Material noch die anderen von *Fromm* beschriebenen Derivate hergestellt (teilweise schwer erhältlich wegen Neigung des Styrolkörpers zu Polymerisation). Die Schmelzpunkte waren aber sämtlich verschieden von den von *Fromm* angegebenen. Seinem Phenol kann somit unmöglich die Konstitution II zukommen, und die so klar erscheinende Beweisführung muss eine Lücke aufweisen. Um was für einen anderen Körper es sich bei ihm gehandelt hat, ist nicht ersichtlich. (Leider hat er die durch Abbau erhaltenen Stoffe lediglich durch Schmelzpunkt und nicht durch direkten Vergleich nach Mischprobe charakterisiert.)

Nachfolgend eine Übersicht der Schmelzpunkte, wobei noch einige weitere Phenole berücksichtigt sind, die im Holzteer vorkommen oder ähnliche Abbauprodukte geben könnten, wie *Fromm* angibt.

¹⁾ A. 456, 168 (1927).

²⁾ Vgl. z. B. engl. Patent 260 960.

Phenol	Benzoat	p-Nitrobenzoat ¹⁾	Glycolsäure-äther		Carbonat	Phosphat
			aus Wasser	Wasserfrei		
Phenol v. <i>Fromm</i>	67,5°	—	77°	—	143°	121°
II synthetisch	112° k	107° k	85° k	110° k	104° k	67—70°
Kreosol	76° k	109° k	99—103° k	117° k	148° k	103° k
4-Oxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol ²⁾	64° k	100° k	68° k	86° k	118° k	—
3-Oxy-4-methoxy-1-äthyl-benzol ³⁾	52° k	67° k		89—92° k	95° k	—
Eugenol	70° k	80,5° k	81° L	100° L	93° L	—
Isoeugenol	104° k	124° k	86—88° k	118° k	106° k	—

k = Schmelzpunkt korrigiert L = nach Literatur (*Beilstein* 4. Aufl.)

Experimenteller Teil.

4-Oxy-3-methoxy-styrol aus Vanillin.

In die *Grignard'sche* Lösung aus 7,3 g Magnesium und 42,6 g Methyljodid (3/10 Mol) wurde unter Eiskühlung die absolut ätherische Lösung von 15,2 g Vanillin (0,1 Mol) zugetropft. Voluminöse Abscheidung tritt auf. Nach Stehen über Nacht wurde $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluss gekocht, der Äther abdestilliert und der Rückstand $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit Eis und Salzsäure zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt und die mit verdünnter Salzsäure gewaschene Ätherlösung in Sodalösliches und Alkalilösliches getrennt.

Der alkalilösliche Teil gab bei der Vakuumdestillation 0,7 g bis 150° (12 mm). Die Hauptmenge verblieb als Kolbenrückstand, von dem im Hochvakuum ein beträchtlicher Teil bei ca. 250° (0,2 mm) überging (Dimeres?). Der tiefersiedende Teil ging bei einer zweiten Destillation bei ca. 120° (12 mm) über. Benzoat aus Benzol-Benzin, Smp. 111° korr. vgl. weiter unten, Mischprobe ebenso.

Bei einem zweiten Versuch wurde der Äther der Reaktionsmischung nicht abdestilliert und der Rückstand erhitzt, sondern direkt mit Salzsäure und Eis zerlegt. Die Vakuumdestillation des in Lauge löslichen Teils gab dann ca. 0,5 g bis 180° (12 mm), das grösstenteils krystallin erstarrte. Mit wenig Äther gewaschen, aus Benzol weisse Körner, Smp. 102,5—103°. Eisen(III)chlorid-Reaktion in Alkohol dunkelgrün. Es handelt sich um (4-Oxy-3-methoxyphenyl)-methyl-carbinol⁴⁾.

¹⁾ p-Nitrobenzoate für Mischprobe wenig geeignet. Derivat von 4-Oxy-3-methoxy-1-äthyl-benzol gibt mit Derivat von II sowie von Kreosol praktisch keine Schmelzpunkt-Depression; Derivat von II mit dem von Kreosol ca. 3,5° Depression bei der Mischprobe.

²⁾ Aus Aceto-vanillon nach *Clemmensen*.

³⁾ Aus Iso-aceto-vanillon nach *Clemmensen*.

⁴⁾ „Apocynol“ von *H. Finmore*, Soc. 93, 1520 (1908).

Analyse (W. Dautwitz)

4,927 mg Subst. gaben 11,590 mg CO₂ und 3,114 mg H₂O
 5,239 mg Subst. gaben 12,312 mg CO₂ und 3,372 mg H₂O
 C₉H₁₂O₃ Ber. C 64,24 H 7,20%
 Gef. „ 64,15; 64,13 „ 7,07; 7,20%

4-Oxy-3-methoxy-styrol aus Ferulasäure.

Am elegantesten gelingt die Decarboxylierung mit Chinolin und Kupferpulver¹⁾. 5 g Ferulasäure wurden in einem *Ladenburg*-Kolben mit 10 g Chinolin und 1 g Kupfer-Bronze versetzt und in einem kleinen Metallbad erhitzt. Bei 240° war die Kohlendioxydentwicklung sehr lebhaft und nach ca. 5 Minuten beendet. Über Wasser wurden ca. 500 cm³ Gas aufgefangen (ber. 630 cm³). Der Kolbeninhalt wurde in Äther gelöst, filtriert, mit Salzsäure gut ausgewaschen, dann in Sodalöliches und Alkalilöliches getrennt. Das letztere gab bei der Vakuumdestillation 2,8 g Destillat, Sdp._{0,05 mm} ca. 100°, = 74% der Theorie. Im Kolben verblieb nur ein geringer Rückstand (0,8 g). Das Produkt war sehr rein.

Vermischt man Ferulasäure mit dem halben Gewicht calc. Soda und destilliert die Mischung im Vakuum (bis 300° Badtemperatur), so wird nach Reinigung des Destillates (Trennung mit Soda und Alkali) derselbe Körper, etwas weniger rein, in einer Ausbeute von 30% des Gewichtes an angewandter Ferulasäure erhalten (= ca. 48% der Theorie).

Ganz reines 4-Oxy-3-methoxy-styrol bereitet man am besten durch Verseifung des kristallisierten Benzoates mit methylalkoholischem Kali. Farbloses Öl von intensivem Nelkengeruch (sehr ähnlich dem Isoeugenol, eher noch kräftiger), Eisen(III)chlorid-Reaktion in Alkohol dunkelgrün, wird von viel Wasser zerstört. Der Körper polymerisiert sich allmählich zu einer glasartigen, spröden Masse. Unter Umständen kann dies schon im Laufe von 24 Stunden erfolgen, besonders an der Sonne. Zusatz von etwas Hydrochinon verzögert die Polymerisation. Sdp._{0,5 mm} (langsam destilliert) ca. 80°. Smp. 6—8°. D₄¹⁵ = 1,110, daraus D₄¹⁵ = 1,109. Benzoat nach *Schotten-Baumann* fast quantitativ. Krystallisiert gut aus Benzin oder Benzol-Benzin sowie aus Alkohol. Smp. 112—113° korr.

Analyse (W. Dautwitz).

4,330 mg Subst. gaben 11,992 mg CO₂ und 2,234 mg H₂O
 4,002 mg Subst. gaben 11,090 mg CO₂ und 2,015 mg H₂O
 C₁₀H₁₄O₃ Ber. C 75,56 H 5,56%
 Gef. „ 75,53; 75,56 „ 5,69; 5,64%

p-Nitro-benzoat. In absolutem Äther nach *Schotten-Baumann*. Krystallisiert aus Benzol-Benzin und aus Methylalkohol, blassgelblich. Smp. korr. 107—108°.

¹⁾ Vgl. *Shepard, Winslow und Johnson, Am. Soc. 52, 2083 (1930).*

Analyse (W. Dautwitz)

4,399 mg Subst. gaben 0,189 cm³ N₂ (725 mm, 20°)

C₁₆H₁₃O₅N Ber. N 4,68 Gef. N 4,79%

Die nachfolgenden Derivate sind zur Charakterisierung weniger geeignet, da hauptsächlich Polymere und Harze gebildet werden. Sie dienen zum Vergleich mit den Angaben *Fromm's*.

Glycolsäure-äther. Je 3 g Vinyl-guajacol und Chloressigsäure wurden in überschüssiger wässriger Kalilauge gelöst und $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Beim Ansäuern fällt ein harziger Kuchen aus, der hauptsächlich aus dem Polymeren besteht. Er wird mehrmals mit kochendem Benzol ausgezogen und die Lösung nach dem Abkühlen mit kleinen Portionen Sodalösung ausgezogen. Mit verdünnter Salzsäure fallen daraus farblose Krystalle. Falls noch Polymeres dabei ist, muss die Trennung mit Benzol wiederholt werden. Aus kochendem Benzin, dann aus wenig Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt korr. 110—111°.

Analyse (A. Schöller)

4,992 mg Subst. gaben 11,570 mg CO₂ und 2,55 mg H₂O

C₁₁H₁₂O₄ Ber. C 63,43 H 5,81%
Gef. „ 63,21 „ 5,68%

Aus Wasser mit Krystallwasser; Schmelzpunkt ca. 84—86°.

Carbonat. 1 g Vinyl-guajacol, 7 cm³ 2-n. Natronlauge und 1,4 cm³ 20-proz. Phosgenlösung in Benzol, $\frac{1}{2}$ Stunde auf der Maschine geschüttelt. Neben viel Polymerem, das schwer löslich ist, wenig Krystalle aus Alkohol, dann aus Methylalkohol. Schmelzpunkt korr. 104—105°.

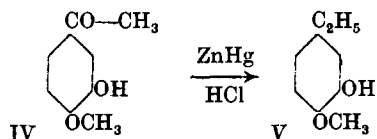
Analyse (Schöller)

4,510 mg Subst. gaben 11,545 mg CO₂ und 2,31 mg H₂O

C₁₅H₁₈O₆ Ber. C 69,91 H 6,18%
Gef. „ 69,81 „ 5,73%

Phosphat in Pyridin, wie bei *Fromm* angegeben hergestellt. Krystallisiert sehr langsam. Mit sehr wenig Alkohol angerieben und auf Ton abgepresst. Aus Benzin, dann aus Spur Methanol umkrystallisiert. Schmelzpunkt ca. 67—70°.

Methyläther. Sdp. _{1 mm} (langsam destilliert) 85°. D₄¹⁴ = 1,072. Verharzt allmählich.



3-Oxy-4-methoxy-1-äthylbenzol (V).

5 g Iso-aceto-vanillon (IV) gaben in üblicher Weise nach *Clemmensen* reduziert 2,9 g reines 3-Oxy-4-methoxy-1-äthylbenzol (V). Sdp. _{1 mm} 73—78°. Erstarrt krystallinisch, Schmelzpunkt, nur abgepresst, 37—38,5°. Es gab wie bei II beschrieben (nur ohne die Komplikation durch Polymere, wie dort) die eingangs erwähnten Derivate.

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

Polyterpene und Polyterpenoide LXXVI¹⁾.
Über Dihydro- α -elemolsäure und über δ -Elemolsäure und ihr
Tetrahydroderivat

von L. Ruzicka, R. L. Wakeman, M. Furter und M. W. Goldberg.

(29. X. 32.)

Da in der Literatur einige Widersprüche bezüglich der Dihydro- α -elemolsäure bestehen, unterzogen wir dieselbe einer genaueren Untersuchung. *Ruzicka, Hosking* und *Wick*²⁾ erhielten bei der Hydrierung der nicht vollständig gereinigten α -Elemolsäure der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$ in Essigester- oder Eisessiglösung ein Gemisch von Dihydrosäuren, von denen verschiedene Präparate analysiert³⁾ wurden und von denen eines vom Smp. 246—247° (korr.) auf $C_{27}H_{44}O_3$ stimmende Analysenwerte lieferte und je nach dem Lösungsmittel in zwei verschiedenen Krystallformen beobachtet wurde: Nadelchen aus Essigester oder Methylalkohol und dicke Säulen aus Aceton. *K. H. Bauer*⁴⁾ beschreibt eine Dihydrosäure vom Smp. 238°, deren Analysenwerte nur schlecht auf $C_{27}H_{42}O_3$ stimmen, und den gleichen Schmelzpunkt (unkorr.) beobachteten auch *Lieb* und *Mladenovic*⁵⁾ bei einer aus reiner α -Elemolsäure hergestellten Dihydrosäure der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O_3$.

*Mladenovic*⁶⁾ bestreitet in einer späteren Abhandlung ausdrücklich, dass die reine Dihydro- α -elemolsäure in zwei verschiedenen Krystallformen krystallisiere, und führt unsere Beobachtung auf Verunreinigung der Dihydrosäure durch ihr Acetylderivat, entstanden beim Arbeiten in Eisessig, zurück. Wir müssen dazu bemerken, dass gerade das von uns analysierte Präparat nicht in Eisessig-, sondern in Essigesterlösung bereitet war, somit also Acetylierung kaum in Frage kommt⁷⁾. Es wurde daher zur Klärung dieser Unstimmigkeit sowohl reinste wie auch rohe α -Elemolsäure katalytisch hydriert und das Hydrierungsprodukt einer sehr sorgfältigen und systematischen fraktionierten Krystallisation unterzogen. Obwohl wir in Essigesterlösung gearbeitet hatten, wurde doch, um allen Einwendungen zu begegnen, das ganze Hydrierungsprodukt mit alkoholischem Kali gekocht. Aus reiner α -Elemolsäure wird als Hauptmenge

¹⁾ LXXV. Mitt. Helv. 15, 1300 (1932).

²⁾ Helv. 14, 811 (1931).

³⁾ Bei anderen Präparaten erhielt man abweichende Analysenwerte, deren Ursache nicht weiter untersucht wurde.

⁴⁾ B. 61, 343 (1928).

⁵⁾ M. 58, 59 (1931).

⁶⁾ M. 59, 223 (1932).

⁷⁾ Was *Mladenovic* allerdings nicht wissen konnte, da wir dies nicht ausdrücklich hervorgehoben hatten.

eine bei 232° (unkorr.) schmelzende¹⁾ Säure erhalten, die auch bei wiederholtem Umlösen den Schmelzpunkt nicht änderte. Geringe Anteile des Hydrierungsproduktes schmolzen unscharf bei etwa 260°. Aus unreiner α -Elemolsäure wurden zwei aus dem Hydrierungsprodukt isolierte Präparate, die durch oftmaliges Umkrystallisieren gereinigt waren, analysiert: eines vom Smp. 239—241° und ein anderes vom Smp. 284—287°. Die Analysenwerte aller vier Präparate stimmten auf $C_{30}H_{50}O_3$, also auf das erwartete Dihydroprodukt. Das letztere Präparat kann nicht etwa mit der von *Lieb* und *Mladenovic* isolierten γ -Elemisäure vom Smp. 281° identisch sein, da es die entgegengesetzte optische Drehung aufweist. Bei dem sehr oft umkrystallisierten reinsten Präparat vom Smp. 232° wurde in der Regel beobachtet, dass sich aus dem gleichen Lösungsmittel neben feinen Nadelchen noch derbe rhomboedrische Krystalle abschieden. Beide Krystallsorten für sich umkrystallisiert lieferten wieder ein gleiches Gemisch. Es handelt sich also wohl um zwei dimorphe Krystallarten, wie wir sie ähnlich auch bei der eingangs erwähnten, nicht ganz analysenreinen Dihydrosäure beobachtet hatten. Wir konnten also zeigen, dass die Einwendungen von *Mladenovic* sowohl bezüglich der Einheitlichkeit wie auch der Krystallformen nicht stichhaltig sind. Zahlreiche Erfahrungen bei der Hydrierung höherer Terpenverbindungen zeigten übrigens schon lange, dass in der Regel Gemische gebildet werden, die sich wohl durch Stereoisomerie unterscheiden.

Aus reinster Dihydro- α -elemolsäure hergestellter Methylester konnte trotz sehr oft wiederholter Krystallisation nicht in einer scharf schmelzenden Form gewonnen werden. Die schönen Nadeln schmolzen von 110—121° und bestehen vielleicht aus einem Gemisch isomerer Stoffe. Die Molekularrefraktion entsprach, wie zu erwarten war, der Anwesenheit einer Doppelbindung, die sich bisher der Hydrierung entzog.

Wir haben dann noch die von uns im Manila-elemi neu aufgefundenene δ -Elemisäure $C_{30}H_{46}O_3$ ²⁾ einer weiteren Untersuchung unterzogen. Entsprechend der Molekularrefraktion des Methylesters (l. c. S. 687), die für zwei Doppelbindungen stimmte, nahm die Säure bei der katalytischen Hydrierung in Essigesterlösung 2 Mol Wasserstoff auf. Die analysierte Tetrahydrosäure $C_{30}H_{50}O_3$ schmolz bei 236—237° und gab mit der isomeren Dihydro- α -elemolsäure vom Smp. 232° gemischt eine deutliche Depression. Der aus der Tetrahydrosäure bereitete Methylester schmolz auch unscharf. Seine Molekularrefraktion entsprach einer gesättigten Verbindung. Da

¹⁾ Es wurde dabei die Substanz in einen auf 220° vorgewärmten Metallblock gebracht und die Temperatur weiter um 4° pro Minute gesteigert.

²⁾ *Helv.* 15, 473 und 685 (1932).

sowohl die Tetrahydrosäure selbst wie der Ester ein Oxim lieferten, folgt, dass die δ -Elemisäure eine zweifach ungesättigte tetracyclische Ketosäure darstellt.

Experimenteller Teil.

α -Elemolsäure.

Spezifische Drehung. Die von uns beschriebene Säure vom Smp. 217—219° und den für $C_{30}H_{18}O_3$ stimmenden Analysenwerten zeigte $[\alpha]_D = -27^\circ$ (in 3,2-proz. methylalkoholischer Lösung).

Oxim des α -Elemolsäure-methylesters.

Wie hartnäckig gewisse Derivate der α -Elemolsäure Lösungsmittel und Wasser zurückhalten, zeigt der Umstand, dass die Analysenwerte des von uns (l. c. 692) analysierten Präparats der Zusammensetzung $C_{31}H_{18}O_3N$ (C = ca. $-0,2\%$ und H = ca. $+0,4\%$) nach nochmaligem 6-stündigem scharfen Trocknen bei 115° (0,7 mm) auch im H-Wert genau der Theorie entsprachen.

3,032 mg Subst.	gaben 8,55 mg CO_2	und 2,80 mg H_2O
3,059 mg Subst.	gaben 8,63 mg CO_2	und 2,807 mg H_2O
$C_{31}H_{18}O_3N$	Ber. C 76,95	H 10,22%
	Gef. „ 76,91; 76,93	„ 10,33; 10,27%

Dihydro- α -elemolsäure.

Ein bei 218—219° schmelzendes Präparat der α -Elemolsäure wurde in Essigester bei 50—60° in Gegenwart von Platinoxyd katalytisch hydriert. Um ganz sicher die Anwesenheit von acetylierten Anteilen im Hydrierungsprodukt auszuschliessen, kochte man nach dem Verdampfen des Essigesters mit 20-proz. alkoholischem Kali. Wiederholtes systematisches fraktioniertes Krystallisieren nach dem Dreieckverfahren aus Aceton erlaubte bei den meisten Fraktionen den anfangs bei 228° liegenden Schmelzpunkt bis auf 232° zu steigern, wonach ihn weiteres Umlösen nicht mehr änderte. Bei diesen Krystallisationen, wobei Alkohol, Essigester oder Aceton benützt wurden, machte man die Beobachtung, dass ein Teil der ausgeschiedenen Substanz aus feinen Nadelchen und der Rest aus derben rhomboedrischen Krystallen bestand. Wir haben diese zwei Anteile wiederholt mechanisch voneinander geschieden und dann jeden für sich weiter umkrystallisiert. Beide zeigten dabei das gleiche Verhalten. Ein Teil bestand immer wieder aus Nadelchen, denen die rhomboedrischen Krystalle beigemenget waren. Beide Formen besitzen annähernd den gleichen Schmelzpunkt von etwa 232°.

Neben dieser die Hauptmenge ausmachenden Säure blieb in den ersten Mutterlaugen ein etwas tiefer schmelzendes Gemisch, woraus sich kein einheitliches Präparat isolieren liess. Ein kleiner Anteil bestand dagegen aus einem höherschmelzenden Gemisch und konnte bis zu einem Schmelzpunkt von etwa 258—263° gebracht werden.

Dihydrosäure vom Smp. 232°.

$[\alpha]_D = -18,7^\circ$ (in etwa 1,5-proz. methylalkoholischer Lösung, beobachtet im 20-cm-Rohr), bzw. $-14,5^\circ$ (in etwa 2-proz. Chloroformlösung, beobachtet im 10 cm-Rohr)
2,951 mg Subst. gaben 8,48 mg CO_2 und 2,87 mg H_2O

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ Ber. C 78,53 H 10,99%
Gef. „ 78,37 „ 10,89%

Dihydrosäure vom Smp. 258—263°.

2,992 mg Subst. gaben 8,607 mg CO_2 und 2,94 mg H_2O

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ Ber. C 78,53 H 10,99%
Gef. „ 78,45 „ 11,00%

Auch aus der rohen α -Elemolsäure, die nicht durch oftmaliges Umkrystallisieren bis auf $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ stimmende Analysenwerte gebracht war, wurde nochmals in grösserer Menge das Hydrierungsprodukt hergestellt und mit alkoholischem Kali gekocht. Systematisches fraktioniertes Krystallisieren aus Alkohol erlaubte u. a. die Gewinnung zweier Präparate der Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$, eines vom Smp. 239—241° und das andere 284—287°.

Dihydrosäure vom Smp. 239—241°.

$[\alpha]_D = +39^\circ$ (in etwa 2-proz. Chloroformlösung)

Die Drehung in alkoholischer Lösung wurde nicht bestimmt, da die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung nur höchstens 0,5-proz. ist. Im Fluoreszenzmikroskop erscheint das Präparat gleichmässig schwach violett.

2,863 mg Subst. gaben 8,263 mg CO_2 und 2,80 mg H_2O

3,292 mg Subst. gaben 9,51 mg CO_2 und 3,20 mg H_2O

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ Ber. C 78,53 H 10,99%
Gef. „ 78,71; 78,79 „ 10,95; 10,88%

Dihydrosäure vom Smp. 284—287°.

$[\alpha]_D = -53^\circ$ (in etwa 1-proz. Lösung in Methylalkohol-Chloroform 2:1)

3,117 mg Subst. gaben 8,97 mg CO_2 und 3,05 mg H_2O

3,058 mg Subst. gaben 8,79 mg CO_2 und 3,00 mg H_2O

Gef. C 78,48; 78,40% H 10,96; 10,98%

Methylester der Dihydro- α -elemolsäure.

Der aus der bei 232° schmelzenden reinsten Dihydrosäure mittels Diazomethan hergestellte Methylester lieferte beim Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton Büschel von langen Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben blieb auch bei oftmaligem Umlösen unscharf bei 98—100°, nachdem schon bei etwa 80° deutliches Sintern begann. Nach dem Trocknen zur Gewichtskonstanz bei 100° sintert die Substanz bei etwa 110°, ist bei 119° opak geschmolzen und bei 121° klar.

$[\alpha]_D = -6^\circ$ (in etwa 4-proz. Chloroformlösung)

3,041 mg Subst. gaben 8,78 mg CO_2 und 3,07 mg H_2O

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_3$ Ber. C 78,74 H 11,20%
Gef. „ 78,73 „ 11,30%

$d_4^{128,3} = 0,9702$, $d_4^{173,3} = 0,9414$, $n_D^{128,3} = 1,4832$, $n_D^{172,0} = 1,4687$, daraus ber. Temperaturkoeffizient für $n_D = 0,00033$ pro 1° und $n_D^{173,3} = 1,4683$, M_D Ber. für $C_{31}H_{52}O$
 $[\bar{\eta}] = 139,26$, Gef. bei $128,3^\circ = 139,10$, bei $173,3^\circ = 139,52$.

δ -Elemisäure.

Ganz reines Produkt zeigte $[\alpha]_D = + 28,6^\circ$ (in etwa 1,2-proz. methylalkoholischer Lösung, beobachtet im 20 cm-Rohr).

Tetrahydro- δ -elemisäure.

4,5 g δ -Elemisäure wurden in 200 cm³ reinem Essigester gelöst und in Gegenwart von Platinoxid nach Adams hydriert. 1 Mol Wasserstoff wird in kurzer Zeit schon in der Kälte aufgenommen, ein zweites Mol nach längerem Schütteln und Erwärmen auf etwa 50°. Das Hydrierungsprodukt schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 236—237°. Weiteres Umlösen aus Essigester oder Aceton änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Im ganzen erhielt man 3,7 g dieses hochschmelzenden Produkts. Nach dem Verdampfen der letzten Mutterlaugen blieben 0,7 g vom Smp. 229—230° zurück. Eine Mischprobe der 236°-Tetrahydrosäure mit einer bei 232° schmelzenden Probe der Dihydro- α -elemolsäure schmolz bei 228—232°.

$[\alpha]_D = +$ ca. 37° (in 0,5-proz. methylalkoholischer Lösung, beobachtet im 20 cm-Rohr),
 bzw. $+ 55^\circ$ (in etwa 4-proz. Chloroformlösung, beobachtet im 10 cm-Rohr).

2,959 mg Subst. gaben, 8,515 mg CO₂ und 2,90 mg H₂O
 $C_{30}H_{50}O_3$ Ber. C 78,53 H 11,00%
 Gef. „ 78,48 „ 10,96%

Oxim. Die Herstellung geschah nach der Vorschrift von Bauer und Dimokostoulos¹⁾. Ein Teil des Oxims krystallisiert beim Erkalten aus und den Rest fällte man durch Wasserzusatz. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol brachte den Smp. auf 233-234°. Mit der Ausgangssäure gemischt trat eine starke Depression des Schmelzpunktes ein.

3,206 mg Subst. gaben 8,93 mg CO₂ und 3,10 mg H₂O
 7,844 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N₂ (26°, 731 mm)
 $C_{30}H_{51}O_3N$ Ber. C 76,04 H 10,86 N 2,96%
 Gef. „ 75,97 „ 10,83 „ 3,15%

Methylester der Tetrahydro- δ -elemisäure.

1,6 g Tetrahydrosäure wurden mit Diazomethan verestert. Aus wässrigem Aceton fällt das Produkt ölig aus und krystallisiert erst nach einigem Stehen. Der Schmelzpunkt der derben Krystalle war 106—110°. Nach mehrmaligem Umlösen wurde der Schmelzpunkt etwas schärfer bei 110—111°, nachdem schon von etwa 98° an Sinterung begann.

3,341 mg Subst. gaben 9,65 mg CO₂ und 3,32 mg H₂O
 $C_{31}H_{52}O_3$ Ber. C 78,75 H 11,09%
 Gef. „ 78,78 „ 11,12%

¹⁾ B. 61, 343 (1928).

$n_D^{22,8} = 1,5168$, $n_D^{117,3} = 1,4845$, $n_D^{134,6} = 1,4803$, daraus ber. Temperaturkoeffizient zwischen 22° und $117^\circ = 0,00034$, zwischen 117° und $134^\circ = 0,00035$ und $n_D^{116,5} = 1,4847$, sowie $n_D^{135,9} = 1,4787$, $d_4^{116,5} = 0,9792$, $d_4^{135,9} = 0,9690$, daraus ber. Temperaturkoeffizient = $0,00053$. M_D Ber. für $C_{31}H_{52}O_3$ (mit Ketogruppe) = $138,22$, Gef. bei $116,5^\circ = 138,22$ und bei $135,9^\circ = 138,18$.

Eine Mikro-Zerevitinoff-Bestimmung mit 40 mg Substanz gab keine Methanentwicklung.

Oxi m. Die Herstellung geschah in methylalkoholischer Lösung durch mehrstündiges Kochen mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumbicarbonat. Das Rohprodukt änderte bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt nicht wesentlich. Derselbe lag schliesslich bei $191-192^\circ$ und war trotz der schlecht ausgebildeten Form der Krystalle sehr scharf.

3,098 mg Subst. gaben 8,682 mg CO_2 und 3,07 mg H_2O

6,328 mg Subst. gaben 0,176 cm^3 N_2 (25° , 729 mm)

$C_{31}H_{52}O_3N$ Ber. C 76,33 H 10,95 N 2,87%

Gef. „ 76,43 „ 11,09 „ 3,05%

Organisch-chemisches Laborium der Eidg. Techn.
Hochschule.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XX¹⁾.

Über ungesättigte 16- und 18-gliedrige Kohlenstoffringe vom Typus des Zibetons

von L. Ruzicka, M. Stoll, W. Scherrer, H. Schinz und C. F. Seidel.

(29. X. 32.)

Aus zwei Gründen sahen wir uns veranlasst, Versuche zur Herstellung gewisser hochgliedriger ungesättigter Ringsysteme zu unternehmen. Einmal sollte der Einfluss der Doppelbindung auf die Cyclisationsfähigkeit dicarbonsaurer Salze geprüft werden, und ferner war es von Interesse, den Geruch ungesättigter Ringketone mit dem der entsprechenden gesättigten Analoga zu vergleichen. Es sind in diesen Richtungen verschiedene Versuchsreihen in Angriff genommen worden und wir möchten hier beginnen, über die erzielten Ergebnisse zu berichten.

Wir hatten früher die Beobachtung gemacht, dass Methylgruppen in α - und β -Stellung zu den Carboxylgruppen die Cyclisation der dicarbonsauren Salze praktisch verunmöglichen, während Substitution durch Methyl in entfernterer Lage ohne nennenswerten Einfluss auf die Ausbeute an cyclischem Keton bleibt²⁾. Daher

¹⁾ XIX. Mitt. vgl. Helv. 15, 1220 (1932).

²⁾ Helv. 11, 686 (1928).

$n_D^{22,8} = 1,5168$, $n_D^{117,3} = 1,4845$, $n_D^{134,6} = 1,4803$, daraus ber. Temperaturkoeffizient zwischen 22° und $117^\circ = 0,00034$, zwischen 117° und $134^\circ = 0,00035$ und $n_D^{116,5} = 1,4847$, sowie $n_D^{135,9} = 1,4787$, $d_4^{116,5} = 0,9792$, $d_4^{135,9} = 0,9690$, daraus ber. Temperaturkoeffizient = $0,00053$. M_D Ber. für $C_{31}H_{52}O_3$ (mit Ketogruppe) = $138,22$, Gef. bei $116,5^\circ = 138,22$ und bei $135,9^\circ = 138,18$.

Eine Mikro-Zerevitinoff-Bestimmung mit 40 mg Substanz gab keine Methanentwicklung.

Oxi m. Die Herstellung geschah in methylalkoholischer Lösung durch mehrstündiges Kochen mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumbicarbonat. Das Rohprodukt änderte bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt nicht wesentlich. Derselbe lag schliesslich bei $191-192^\circ$ und war trotz der schlecht ausgebildeten Form der Krystalle sehr scharf.

3,098 mg Subst. gaben 8,682 mg CO_2 und 3,07 mg H_2O

6,328 mg Subst. gaben 0,176 cm^3 N_2 (25° , 729 mm)

$C_{31}H_{52}O_3N$ Ber. C 76,33 H 10,95 N 2,87%

Gef. „ 76,43 „ 11,09 „ 3,05%

Organisch-chemisches Laborium der Eidg. Techn.
Hochschule.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XX¹⁾.

Über ungesättigte 16- und 18-gliedrige Kohlenstoffringe vom Typus des Zibetons

von L. Ruzicka, M. Stoll, W. Scherrer, H. Schinz und C. F. Seidel.

(29. X. 32.)

Aus zwei Gründen sahen wir uns veranlasst, Versuche zur Herstellung gewisser hochgliedriger ungesättigter Ringsysteme zu unternehmen. Einmal sollte der Einfluss der Doppelbindung auf die Cyclisationsfähigkeit dicarbonsaurer Salze geprüft werden, und ferner war es von Interesse, den Geruch ungesättigter Ringketone mit dem der entsprechenden gesättigten Analoga zu vergleichen. Es sind in diesen Richtungen verschiedene Versuchsreihen in Angriff genommen worden und wir möchten hier beginnen, über die erzielten Ergebnisse zu berichten.

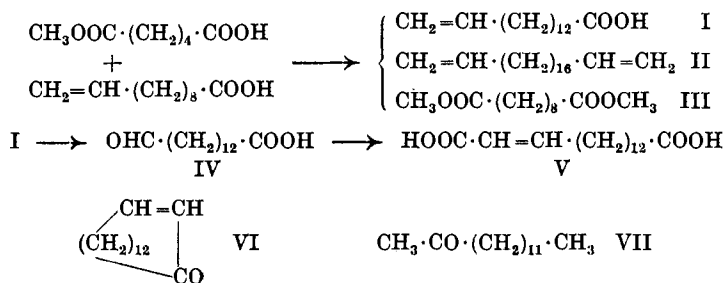
Wir hatten früher die Beobachtung gemacht, dass Methylgruppen in α - und β -Stellung zu den Carboxylgruppen die Cyclisation der dicarbonsauren Salze praktisch verunmöglichen, während Substitution durch Methyl in entfernterer Lage ohne nennenswerten Einfluss auf die Ausbeute an cyclischem Keton bleibt²⁾. Daher

¹⁾ XIX. Mitt. vgl. Helv. 15, 1220 (1932).

²⁾ Helv. 11, 686 (1928).

wollten wir untersuchen, wie sich α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren und solche mit in der Mitte der Kette liegender Doppelbindung bei Cyclisationsversuchen verhalten. Für diese Zwecke benötigten wir die Hexadecen-(2)-disäure-(1,16) (V). Es wurde dazu das durch Bromierung der Hexadecan-disäure-(1,16) hergestellte α -Monobromderivat mit Dimethylanilin erhitzt. Die Ausbeute an bromfreiem Produkt war aber dabei so gering, dass ein längerer Umweg zur Gewinnung der Säure V eingeschlagen werden musste.

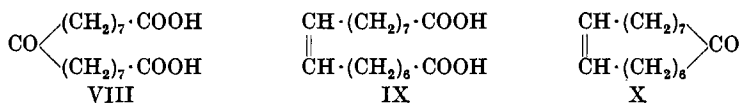
Ein Gemisch der Natriumsalze des Adipinsäure-monomethyl-esters und der Undecylensäure wurde in methylalkoholischer Lösung elektrolysiert. Neben dem Eikosadien (II) und dem Sebacinsäure-diester (III) entstand so die Pentadecen-(1)-säure-(15) (I). Der Methylester der letzteren lieferte bei der Reduktion des Ozonids mit



Zinkstaub und Eisessig den Ester der Tetradecanal-(1)-säure-(14) (IV), der nach der Kondensation mit Malonsäure und Verseifung in die gewünschte ungesättigte Dicarbonsäure (V) überging. Beim Erhitzen des Cersalzes lieferte dieselbe kein cyclisches Keton (VI), sondern nur geringe Mengen des Methyl-dodecylketons (VII). Eine Erklärung für die Entstehung dieses aliphatischen Ketons kann in analoger Weise, wie ausgehend von gesättigten Dicarbonsäuren¹⁾ gegeben werden, nämlich durch Zerfall der Dicarbonsäure V in Essigsäure und Tetradecan-1,14-disäure, ferner teilweise Kohlendioxyd-bspaltung der letzteren zu Tridecan-säure, woraus dann unter Beteiligung der Essigsäure das Keton VII gebildet wird.

Während also eine α, β -ständige Doppelbindung die Cyclisation verhindert hat, konnten wir bei zwei weiteren Beispielen sehen, dass in der Mitte der Kette stehende Doppelbindungen ohne nennenswerten Einfluss auf die Größenordnung der Ausbeute an cyclischem Keton sind.

Das erste dieser Beispiele betrifft den 16-gliedrigen Ring. Durch



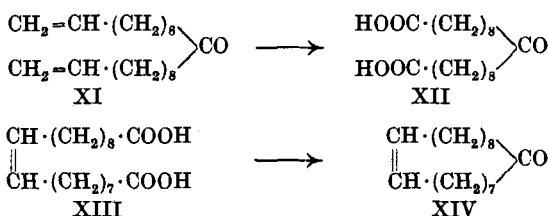
¹⁾ Helv. II, 670 (1928).

katalytische Hydrierung der früher¹⁾ von uns gewonnenen Heptadecanon-(9)-disäure-(1,17) (VIII) wurde die Oxysäure hergestellt, die man durch Erhitzen ihres Diesters mit Naphtalin- β -sulfosäure und Verseifung in die Heptadecen-(8)-disäure-(1,17) (IX) überführte. Beim Erhitzen des Yttriumsalzes konnte das erwartete Cyclohexadecen-(8)-on-(1) (X) über das Semicarbazon leicht in reiner Form erhalten werden. Der Geruch desselben ist dem des Cyclohexadecanons sehr ähnlich. Beim Vergleich der Dichten (bei 20⁰) der gesättigten und ungesättigten 16- und 17-gliedrigen Ketone²⁾ mit denen der normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffe³⁾ der gleichen Kohlenstoffzahl ergeben sich fast genau die gleichen Unterschiede zwischen dem gesättigten und dem ungesättigten Körper der beiden Reihen:

		16 C-Atome	17 C-Atome
Cyclische Ketone	gesättigt	0,917	0,910
	ungesättigt	0,925	0,924
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	ges.	0,774	0,778
	unges.	0,781	0,791

Der Einfluss der Doppelbindung ist hier also der gleiche wie in der aliphatischen Kette.

Schliesslich wurde noch ein 18-gliedriges, ungesättigtes Ring-system hergestellt. Erhitzen von Undecylensäure mit Eisen bis auf 300⁰ ergab das Undecylenon (XI), das beim Ozonisieren die Gewinnung der Nonadecanon-(10)-disäure-(1,19) (XII) erlaubte. Die katalytische Hydrierung des Diesters lieferte den Oxyester, woraus durch Wasserabspaltung und Verseifung die Nonadecen-(9)-disäure-(1,19) (XIII) gebildet wurde.



¹⁾ Helv. 11, 504 (1928).

²⁾ Die in dieser Abhandlung nicht enthaltenen Werte sind entnommen aus Helv. 13, 1152 (1930).

³⁾ Es mussten zum Vergleich aliphatische Kohlenwasserstoffe herangezogen werden, da die dazu nötigen ungesättigten Ketone nicht bekannt sind. Die hier angegebenen Zahlen sind umgerechnet aus den in *Beilstein's* Handbuch der organischen Chemie, IV. Aufl., Bd. I angeführten.

Auch hier konnte beim Erhitzen des Yttriumsalzes Cyclisierung nachgewiesen werden. Das entstandene Cyclo-octadecen-(9)-on-(1) (XIV) zeigt wie auch das Cyclo-octadecanon nur einen schwachen moschusartigen Geruch.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Herstellung von Cyclo-pentadecen-(2)-on-(1).

(Bearbeitet von M. Stoll und W. Scherrer.)

Synthese der Hexadecen-(2)-disäure-(1,16).

Pentadecen-(1)-säure-(15). Zur Elektrolyse wurden äquimolekulare Mengen Adipinsäure-monomethylester¹⁾ und Undecylensäure gemischt. 9,2 g Natrium wurden in 750 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und in der Kälte 75 g obigen Säuregemisches zugegeben. Während der Elektrolyse wurden allmählich weitere 150 g des Säuregemisches eingetragen, so dass der Elektrolyt immer schwach sauer blieb. Bei der Elektrolyse verwendeten wir eine Spannung von 80—100 Volt, welche uns eine durchschnittliche Stromstärke von 0,5 Ampère lieferte. Als Anode diente ein Platinblech von 30 cm² einseitiger Oberfläche, das sich zwischen zwei als Kathode verwendeten ebenso grossen Eisenblechen befand. Während der Elektrolyse bildeten sich zwischen den Elektroden weisse, schleimige Häute, welche den Stromdurchgang so erschwerten, dass sie von Zeit zu Zeit durch Abkratzen der Elektroden entfernt werden mussten. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und wie gewohnt in saure und neutrale Teile getrennt. Die Ausbeuten schwankten bei verschiedenen Wiederholungen der Operation für die sauren Teile um 70 g und für die neutralen Teile um 120 g. Es wurden so schliesslich 375 g neutrales Rohprodukt gewonnen, welches durch fraktionierte Destillation bei 10 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt wurde:

1) 168—189°, 165 g 2) 189—200°, 75,9 g.

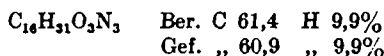
Nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge lieferte die erste Fraktion 112 g saure und 30,9 g unverseifbare Anteile; die zweite Fraktion jedoch 34 g saure und 39 g neutrale Teile. Die neutralen Teile beider Fraktionen wurden nochmals gemeinsam destilliert und lieferten dabei 30,9 g einer bei 195—198° übergehenden Fraktion, welche in der Vorlage sofort krystallisierte. Der Schmelzpunkt war der von *Lippmann* für Eikosadien-(1,19) angegebene, nämlich 30—32°.

Die beiden sauren Anteile, die ein Gemisch von Sebacinsäure und ungesättigter Fettsäure darstellten, wurden durch Behandlung mit tief siedendem Petroläther in die Bestandteile getrennt. Die

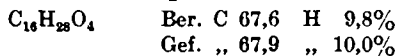
¹⁾ Nach der Methode von *Fournau* und *Sabetuy* hergestellt, Bl. [4] 43, 859 (1929).

erste Fraktion lieferte hierbei 30,2 g Sebacinsäure und 85,4 g Fettsäure, die zweite dagegen nur 34 g Fettsäure. Die gesamte Fettsäuremenge wurde mit methylalkoholischer Schwefelsäure in den Methylester übergeführt und gab nach der Destillation desselben bei 0,5 mm Druck 79,7 g einer bei 135—140° übergehenden Hauptfraktion. Letztere erwies sich als stark ungesättigt gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung und stellte somit den Ester der Penta-decensäure dar.

Methylester der Tetradecanal-(1)-säure-(14). 79,7 g ungesättigter Ester wurden in 80 g Eisessig gelöst und unter Eiskühlung mit Ozon gesättigt. Hierauf wurde die Ozonidlösung mit 270 g Essigester verdünnt und unter Luftabschluss auf einmal mit 270 g Wasser und 80 g Zinkstaub versetzt. Nach 10-stündigem Kochen auf dem Wasserbade wurden 2 Liter Wasser zugegeben und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Die Essigsäure wurde mit Wasser ausgewaschen und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wurde der Aldehydester im Hochvakuum im Stickstoffstrom destilliert. Er ging bei 0,1 mm Druck bei 130—150° als klares, in der Vorlage krystallisierendes Öl (= 66 g) über. Der Aldehydester lieferte ein Semicarbazon, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 101—103° schmolz.



Hexadecen-(2)-disäure-(1,16). 60,7 g des obigen Aldehydesters wurden mit 24,7 g Malonsäure und 27,3 g Pyridin 12 Stunden auf 80° erhitzt. Während des Erhitzens wurde gut gerührt und das entstehende Kohlendioxyd quantitativ bestimmt. Nachdem 90% der theoretischen Menge Kohlendioxyd entwickelt worden waren, schien der Versuch beendet zu sein. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäure vom Pyridin befreit, nach dem Verjagen des Lösungsmittels verseift und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Wir erhielten so 56,4 g der rein weissen, krystallisierten Säure vom Smp. 122—125°.



Versuch zur Cyclisation der Hexadecen-(2)-disäure-(1,16).

70 g Ceriumnitrat wurden in 2 l kochendem Wasser gelöst und dazu auf einmal die Auflösung von 56,4 g der ungesättigten Dicarbonsäure in 2-proz. Natronlauge, verdünnt mit 2 l kochendem Wasser, gegossen. Die sofort ausfallenden 72 g Ceriumsalz waren grobkrystallin. Die Zersetzung führte man im Vakuum bei etwa 450° aus, wobei sich das Salz stark aufblähte. Durch Waschen des Destillats mit Sodalösung erhielt man 26 g neutraler Anteile, die bei 0,3 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt wurden:

- 1) 45—90°, 4,6 g,
- 2) 90—110°, 1,8 g,
- 3) 110—130°, 2,1 g,
- 4) 130—170°, 1,9 g,
- 5) 170—200°, 4,4 g.

Alle diese Fraktionen wurden getrennt in Essigester gelöst und mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Semicarbazid-acetat 3 Tage geschüttelt. Nach dem Verdunsten lassen filtrierte man die festen Anteile und krystallisierte sie wiederholt aus Alkohol um. Man erhielt so schliesslich 0,7 g eines bei 115—116° schmelzenden und 0,5 g eines bei 102—110° unscharf schmelzenden Anteils. Der erstere gab folgende Analysenwerte:

$C_{15}H_{31}ON_3$	Ber. C 66,9	H 11,5	N 15,7 %
	Gef. „ 66,66	„ 11,65	„ 15,94%

Der Mischschmelzpunkt dieses Semicarbazons mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden des Methyl-dodecyl-ketons¹⁾ gab keine Depression.

Synthese des Cyclo-hexadecen-(8)-on-(1).

(Bearbeitet von M. Stoll und C. F. Seidel)

Herstellung der Heptadecanol-(9)-disäure-(1,17).

Der früher²⁾ beschriebene Dimethylester der Heptadecanon-(9)-disäure-(1,17) nahm in Eisessiglösung in Gegenwart von Platin-oxyd bei Zimmertemperatur glatt 1 Mol Wasserstoff auf. Umkrystallisieren aus Benzol lieferte ein bei 55—56° schmelzendes Präparat, dessen Mischschmelzpunkt mit dem bei 57—59° schmelzenden Keto-ester bei etwa 49—51° liegt und das den gewünschten Oxyester darstellt.

Heptadecen-(8)-disäure-(1,17).

50 g des Oxyesters wurden mit 1 g Naphtalin- β -sulfosäure³⁾ im Kohlendioxydstrom auf 220° erhitzt. Das übergehende Wasser wurde aufgefangen und gewogen. Die Wasserabspaltung war in 1—2 Stunden beendigt. Zur Veresterung geringer Mengen verseiften Produkts wurde mit methylalkoholischer Schwefelsäure gekocht. Die neutralen Anteile sieden, wenn die Wasserabspaltung vollständig war, innerhalb weniger Grade. Andernfalls erhält man noch höher-siedende Anteile, die durch nochmaliges Erhitzen mit Naphtalin- β -sulfosäure in den ungesättigten Diester übergeführt werden können. Der Siedepunkt desselben liegt bei 172—174° (0,3 mm). Erhalten wurden 40 g.

$$d_4^{27} = 0,950, \quad n_D^{27} = 1,4540, \quad M_D \text{ Ber. für } C_{19}H_{34}O_4 \quad \bar{M} = 92,78, \quad \text{Gef.} = 92,98$$

0,1466 g Subst. gaben 0,3756 g CO₂ und 0,1418 g H₂O

$C_{19}H_{34}O_4$	Ber. C 69,87	H 10,51%
	Gef. „ 69,74	„ 10,81%

Die durch Verseifung daraus bereitete Dicarbonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 86—87°.

0,1014 g Subst. gaben 0,2536 g CO₂ und 0,0921 g H₂O

$C_{17}H_{30}O_4$	Ber. C 68,41	H 10,13%
	Gef. „ 68,21	„ 10,16%

¹⁾ Helv. 11, 685 (1928).

²⁾ Helv. 11, 504 (1928).

³⁾ Grün und Czerny, B. 59, 54 (1926).

Aus der Mutterlauge wurden tiefer schmelzende Produkte erhalten, die wohl Gemische Isomerer darstellen. So gab z. B. ein bei 60—63° schmelzendes Präparat ebenfalls gut stimmende Analysenwerte.

Cyclo-hexadecen-(8)-on-(1).

60 g der ungesättigten Dicarbonsäure wurden in 100 cm³ Alkohol mit Natronlauge neutralisiert, mit heissem Wasser auf 2 Liter aufgefüllt und dann diese Lösung in eine solche von 100 g Yttriumnitrat in 4 Liter heissem Wasser eingegossen. Das ausfallende feinkörnige Pulver wurde nach dem Filtrieren und Trocknen bei 15 mm Druck erhitzt. Bei etwa 230—250° schmilzt es unter starker Aufblähung. Bei etwa 350° findet die Hauptzersetzung statt und ist bei 400° beendet. Von den erhaltenen 20 g Zersetzungsprodukten sieden 5 g bis 140° (1,5 mm) und 5 g von 140—155°. Aus letzterer Fraktion konnten 2 g eines nach dem Waschen mit Wasser und Petroläther bei 164—166° schmelzenden Semicarbazons gewonnen werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Smp. auf 180—181°.

4,133 mg Subst. gaben 10,54 mg CO₂ und 3,925 mg H₂O
 3,138 mg Subst. gaben 0,367 cm³ N₂ (16°, 770 mm)
 C₁₇H₃₁ON₃ Ber. C 69,55 H 10,65 N 14,33%
 Gef. „ 69,55 „ 10,63 „ 14,00%

Das reine Semicarbazon wurde mit wässriger Oxalsäure am Wasserbade erhitzt. Das regenerierte Keton siedet bei 193—195° (19 mm) und schmilzt bei 23°.

$d_4^{45} = 0,910$, $n_D^{45} = 1,4804$, M_D Ber. für C₁₆H₂₈O $\bar{M} = 73,44$, Gef. = 73,38
 2,945 mg Subst. gaben 8,755 mg CO₂ und 3,15 mg H₂O
 C₁₆H₂₈O Ber. C 81,35 H 11,90%
 Gef. „ 81,08 „ 11,97%

Cyclooctadecen-(9)-on-(1).

(Bearbeitet von M. Stoll, W. Scherrer und H. Schinz)

Heneikosan-1,20-dien-11-on (Undecylenon).

Gearbeitet wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Easterfield* und *Taylor*¹⁾ zur Umwandlung der Ölsäure in Oleon durch Erhitzen mit Eisenspänen auf 340°. Bei der analogen Verarbeitung der Undecylensäure darf mit der Temperatur nicht über 300° gegangen werden, da sonst die ganze Masse in ein hochmolekulares unlösliches Kondensationsprodukt verwandelt wird. Man erhitzte 450 g Undecylensäure mit 90 g reduziertem Eisen (*Kahlbaum*) und 25 g Kieselgur in starkem Kohlendioxydstrome 4 Stunden von 240—260°, dann 2 Stunden von 260—280° und schliesslich noch 3 Stunden von

¹⁾ Soc. 99, 2303 (1911).

280—300°. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und diese Lösung dann mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge geschüttelt. Beim Behandeln mit Salzsäure fallen Schmierer aus, während die Laugebehandlung keine sauren Produkte lieferte. Bei der Destillation im Hochvakuum erhielt man etwa 200 g Undecylenon vom Sdp. 160° (0,2 mm). Zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte (nach dem Trocknen) bei 41—42° schmelzende Krystalle.

0,1254 g Subst. gaben 0,3797 g CO₂ und 0,1405 g H₂O

C ₂₁ H ₃₈ O	Ber. C 82,4	H 12,4 %
	Gef. „ 82,64	„ 12,53%

Dimethylester der Nonadecanon-(10)-disäure-(1,19).

90 g Undecylenon wurden in 900 cm³ Kohlenstofftetrachlorid gelöst und 100 Stunden lang bei Raumtemperatur ozonisiert. Das Ozonid wurde durch Kochen mit Wasser zerstört. Dann wurde das Reaktionsprodukt in 10-proz. Natronlauge gelöst, auf 4 Liter verdünnt und mit 5-proz. Permanganatlösung weiter oxydiert. Verbraucht wurden 73 g Permanganat, was 2,4 Atom Sauerstoff entsprach. Nach dem Entfärben mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wurde die ausgeschiedene Säure mit Äther erschöpfend extrahiert. Wir erhielten 90 g Rohsäure, die zur Reinigung mit Methylalkohol und Schwefelsäure verestert und dann destilliert wurde. Neben 43 g Vorlauf, der bei 0,35 mm bei 60—150° siedete und aus Azelain- und Sebacinester bestand, erhielten wir 19,8 g des gesuchten Keto-esters. Dieser destillierte unter 0,4 mm Druck bei 200—240°. Er wurde wiederholt aus leichtem Petroläther umkrystallisiert und hatte dann einen Smp. von 50—52°.

C ₂₁ H ₃₈ O ₅	Ber. C 68,05	H 10,34%
	Gef. „ 67,53	„ 10,28%

Die Ausbeute an Keto-ester betrug bei verschiedenen Versuchen etwa 20% der Theorie.

Dimethylester der Nonadecanol-(10)-disäure-(1,19).

18,3 g Keto-ester wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst und mit 0,6 g Platinschwarz 40 Stunden lang mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme betrug 1 Mol. Das hydrierte Produkt wurde im Hochvakuum destilliert. Neben wenig Vor- und Nachlauf siedete die Hauptmenge bei 212—215° (0,05 mm). Der Schmelzpunkt lag bei 51—53°.

C ₂₁ H ₄₀ O ₅	Ber. C 67,7	H 10,8 %
	Gef. „ 67,44	„ 10,81%

Dimethylester der Nonadecen-(9)-disäure-(1,19).

15,5 g Oxyester wurden mit 0,6 g Naphtalin-β-sulfosäure im Vakuum 1 Stunde auf 210—220° erhitzt. Das dunkelgefärbte

Reaktionsprodukt wurde mit 10-proz. methylalkoholischer Salzsäure gekocht. Der Ester siedete fast restlos bei 180—190° (0,1 mm). Nach einer zweiten Fraktionierung wurde der mittlere Anteil analysiert.

$C_{21}H_{38}O_4$	Ber. C 71,2	H 10,7 %
	Gef. „ 71,58	„ 10,73%

Cyclo-octadecen-(9)-on-(1).

Durch Verseifen des ungesättigten Dimethylesters mit alkoholischer Lauge erhielten wir die rohe Dicarbonsäure, die in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein mit Natronlauge neutralisiert wurde. Die heisse Lösung goss man in eine ebensolche von 25 g Yttriumnitrat in 500 cm³ Wasser. Das erhaltene grobkristalline Salz erhitzte man im Vakuum allmählich bis auf 450°. Dabei gingen 6,7 g Öl über, die man fraktioniert destillierte. Die 2,9 g bei 100—180° (0,1 mm) siedenden Anteile gaben zusammen 0,2 g krystallisiertes Semicarbazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 178—180° schmolz.

3,978 mg Subst. gaben 10,30 mg CO ₂ und 3,84 mg H ₂ O		
$C_{19}H_{35}ON_3$	Ber. C 71,0	H 10,9 %
	Gef. „ 70,75	„ 10,80%

Durch Erhitzen des Semicarbazons mit konzentrierter Oxalsäurelösung am Wasserbade wurde das Keton regeneriert. Es ging beim Erhitzen im Vakuum bei 230° Ölbadtemperatur über. Der Schmelzpunkt lag bei 37,5—38°.

0,1018 mg Subst. gaben 0,3056 g CO ₂ und 0,1122 g H ₂ O		
$C_{18}H_{32}O$	Ber. C 81,8	H 12,1 %
	Gef. „ 81,91	„ 12,34%

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* ausgeführt.

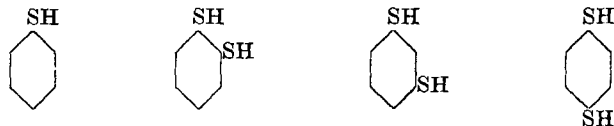
Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium der Firma
M. Naef & Co., A.-G.

Die Acidität des Thiophenols und der drei isomeren Dithiophenole
 von Gerold Schwarzenbach.

(29. X. 32.)

Im Rahmen einer grösseren Arbeit, über welche später wieder berichtet werden soll, wurden auch die Normalaciditätspotentiale ϵ_{ac}^1) der vier im Titel genannten Thiokörper:



in reinem Äthylalkohol, sowohl als auch in 90-, 80- und 60-proz. Alkohol gemessen. Niedriger prozentige Alkohole konnten leider nicht gewählt werden, weil in diesen die Thiophenole eine zu geringe Löslichkeit zeigen.

Diese Resultate (sie werden wiedergegeben in Tabelle I) sind insofern jetzt schon interessant, als sie die ersten sind, welche über die Acidität von Thiophenolen berichten, und weil sie ein gewisses Licht auf die Möglichkeit werfen, intramolekulare Atomabstände, speziell die Dimensionen des Benzolkernes, aus den beiden Aciditätszahlen einer zweibasischen Säure zu berechnen.

Tabelle I.
 Aciditätspotentiale bei 20° in Volt

Al- kohol Vol.-%	Thio- phenol ϵ_{HX}	Dithiobrenz- catechin		Dithioresorcin		Dithiohydro- chinon		Essig- säure ²⁾ ϵ_{HX}
		ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	ϵ_{H_2X}	$\epsilon_{HX'}$	
100	-0,560	-0,449	-0,910	-0,505	-0,730	-0,516	-0,726	—
90	-0,538	-0,437	-0,859	-0,481	-0,675	-0,492	-0,681	-0,423
80	-0,520	-0,426	-0,840	-0,466	-0,636	-0,472	-0,648	-0,396
60	-0,485	-0,393	-0,723	-0,430	-0,576	-0,439	-0,595	-0,353

Wie zu erwarten, sind die Thiophenole wesentlich stärkere Säuren als die Phenole. Das Dithiobrenzcatechin ist in der ersten

¹⁾ Definiert nach: $\epsilon_{ac} = \frac{RT}{F} \cdot \ln K$, wobei K für eine Säure HX bedeutet:

$K = \frac{(\text{Protonenaktivität}) \cdot (X')}{(HX)}$ (eingeklammerte Grössen-Aktivitäten). Die Protonenaktivität der Normalwasserstoffelektrode wird dabei willkürlich = 1 gesetzt, s. Helv. 13, 874 (1930).

²⁾ Berechnet aus den Angaben von *Michaelis* und *Mizutani*, Z. physikal. Ch. 116, 135 (1925).

Stufe nur unwesentlich schwächer als die Essigsäure, deren ϵ_{ac} -Werte zum Vergleich ebenfalls in die Tabelle aufgenommen worden sind. Die zweite Stufe der Dissoziation ist bei allen drei Dithiophenolen noch messbar, wenn auch diejenige des Dithiobrenzcatechins so weit im alkalischen Gebiet liegt, dass die ϵ_{HX} -Werte hier keine grosse Genauigkeit mehr beanspruchen können.

Die maximale Arbeit A (in Erg) des Ablösevorganges eines Protons von einer Säuremolekel berechnet sich nach der Gleichung:

$$A = \epsilon_{ac} \cdot \frac{F}{N} \cdot 10^7 + C, \quad (1)$$

worin F die *Faraday*'sche und N die *Loschmidt*'sche Zahl bedeuten. Die Konstante C hängt vom Lösungsmittel, der Wahl der Vergleichselektrode und andern Versuchsbedingungen ab. Bezeichnen wir mit A_1 und A_2 die Ablösearbeit für das erste und das zweite Proton einer zweibasischen Säure, so geben uns die Normalaciditätspotentiale eindeutig über die Grösse der Differenz $A_1 - A_2$ Aufschluss. Und diese setzt sich, wie *Bjerrum* gezeigt hat, aus einem statistischen und einem elektrischen Teil zusammen. Bei symmetrischen Säuren nimmt der Erstere die Grösse von $RT/N \cdot \lg 4$ ($= 0,035 \cdot F/N$) an, und der elektrische Anteil φ berechnet sich somit nach:

$$\varphi = [(\epsilon_{HX} - \epsilon_{HX'}) - 0,035] \frac{F}{N} \cdot 10^7 \quad (2)$$

Diese Arbeit φ ist bis jetzt allgemein interpretiert worden als diejenige Arbeit, welche man aufzuwenden hat, um das zweite Proton von der negativen Ladung des Monoions weg zu befördern. Es ist dann weiter versucht worden, diese leicht erhältliche Grösse φ mit dem intramolekularen Abstand r der beiden sauren Gruppen der zweibasischen Säure zu verknüpfen. Der einfachste hierzu gemachte Vorschlag von *Bjerrum*¹⁾:

$$\varphi = \frac{e^2}{D \cdot r}, \quad (3)$$

worin e die Elementarladung des Elektrons und D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedeuten, hat, wie vorausszusehen war, für kleine Atomabstände versagt. Durch die Elektrostriktion des Lösungsmittels und die Richtung und Verzerrung seiner Molekeln in der Nähe der Ionenladung erhält die Dielektrizitätskonstante dort einen völlig andern Wert. Diese Effekte lassen sich nur schwer rechnerisch berücksichtigen. Trotzdem ist dies von *Ingold*²⁾ versucht worden. Man kann das Ergebnis seines sehr komplizierten Näherungsverfahrens in die Gleichung zusammenfassen:

$$\varphi = \frac{e^2}{D \cdot k \cdot r}, \quad (4)$$

¹⁾ Z. physikal. Ch. 106, 219 (1923).

²⁾ Soc. 1931, 2179 und 2153.

wobei k eine Zahl kleiner als 1 und eine sehr komplizierte Funktion von r bedeutet, und sich für grosse Werte von r der Eins nähert¹⁾.

Bis heute sind diese Gleichungen, einige wenige Fälle ausgenommen, nur auf Dissoziationskonstanten angewendet worden, welche in wässriger Lösung gelten. In Tabelle II wurden hingegen die Werte für verschiedene Lösungsmittelgemische berechnet, und man erhält den Gang der Arbeit φ mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

Tabelle II (in Erg).

Al- kohol Vol.-%	$D^2)$	Dithiobrenzcatechin			Dithioresorcin			Dithiohydrochinon		
		$\varphi \cdot 10^{13}$	$\varphi \cdot D \cdot 10^{11}$	$\varphi \cdot D^x \cdot 10^{12}$	$\varphi \cdot 10^{13}$	$\varphi \cdot D \cdot 10^{11}$	$\varphi \cdot D^x \cdot 10^{12}$	$\varphi \cdot 10^{13}$	$\varphi \cdot D \cdot 10^{11}$	$\varphi \cdot D^x \cdot 10^{12}$
100	25,1	6,78	1,70	1,32	3,02	0,76	4,44	2,80	0,70	1,67
90	30,9	6,16	1,90	1,29	2,53	0,78	4,42	2,47	0,77	1,66
80	36,8	6,03	2,22	1,27	2,15	0,80	4,35	2,24	0,83	1,65
60	49,1	5,82	2,85	1,33	1,77	0,87	4,54	1,93	0,95	1,67

Für diesen Gang würde bei ein und derselben Säure ($r = \text{konst.}$) die Gleichung (3) verlangen:

$$\varphi \cdot D = \text{konstant}, \quad (5)$$

während in Gleichung (4) die Grösse k nicht völlig konstant bleibt bei der Änderung des Lösungsmittels. Der Einfluss der Elektrostriktion und der dielektrischen Sättigung in der Umgebung der Ionenladung wird sich natürlich etwas ändern. Auch ist zu erwarten, dass in der unmittelbaren Nähe des Ion teilweise Entmischung des Lösungsmittels eintreten wird durch die stärkere Anziehung, welche die Wassermolekeln erfahren, weil sie grössere Dipole darstellen als die Alkoholmolekeln. Doch dürfte der Gang der Grösse k nicht stark sein, da sich die Dipolmomente vom Wasser und vom Äthylalkohol nur um ein Weniges voneinander unterscheiden (Wasser = 1,87, Alkohol = 1,70)³⁾. Wir dürfen also verlangen, dass die Grösse:

$$\varphi \cdot D = \text{prop. } \frac{1}{k}$$

für nicht allzu kleine Werte von r einen sehr geringen und gleichmässigen Gang aufweist bei der Änderung des Lösungsmittels.

Wie aus Tabelle II zu ersehen ist, ist von einer Konstanz der Grösse $\varphi \cdot D$ keine Rede, und es tritt etwas zu Tage, welches auch unter den günstigsten Annahmen von der *Ingold'schen* Form der

¹⁾ Noch eine weitere Methode zur Gewinnung von r aus φ schlägt *Simms* vor (Am. Soc. 43, 1251), indem er die Federwirkung der Säuremolekel mit in Rechnung zieht, und die für die Rechnung nötigen Daten an Molekelmodellen ausmisst.

²⁾ Nach den Angaben von *Wymann*, Am. Soc. 53, 3292 (1931).

³⁾ *Debye*, Polare Molekeln.

Funktion von φ nicht erklärt werden kann, nämlich, dass sich die φ -Werte des Dithioresorcins und diejenigen des Dithiohydrochinons kreuzen. Für 80-proz. Alkohol sind die beiden Werte dieser Substanzen nahezu identisch, während der Wert für das Hydrochinon in 100-proz. Alkohol kleiner und in 60-proz. grösser ist als derjenige für das Resorcín.

Dieses verblüffende Ergebnis kann man nur dann verstehen, wenn man noch einen weiteren, von *Ingold* nicht berücksichtigten Faktor in Rechnung zieht, nämlich die Abschirmung der beiden Ionenladungen durch die Säuremolekel selbst. Man kann sich die beiden sauren Gruppen so angeordnet denken, dass das Lösungsmittel zwischen sie eindringen kann, dann wird der Gang der Grösse φ als Funktion von D stärker sein, als wenn wir die Anordnung so treffen, dass das Lösungsmittel nicht zwischen die beiden sauren Gruppen gelangen kann. In unserem speziellen Falle wird man also den Tatsachen dann gerecht, wenn man annimmt, dass bei meta-Stellung das Lösungsmittel besser zwischen die beiden Substituenten einzudringen vermag als bei para-Stellung.

Die Zahlen für φ sind nun derart, dass ihnen die Funktion:

$$\varphi = \text{prop. } \frac{1}{D^x}$$

gerecht wird, wie man aus den Spalten der Tabelle II, wo das $\varphi \cdot D^x$ aufgeführt ist, ersehen kann. Für den Zusammenhang des intramolekularen Atomabstandes r der beiden sauren Gruppen und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels kommt vielleicht etwa die folgende Funktion in Frage:

$$\varphi = \frac{e^2}{d^{(1-x)} \cdot D^x \cdot r \cdot k}, \quad (6)$$

wobei k dieselbe Bedeutung besitzt wie in Gleichung (5) und hier als approximative Konstante behandelt werden soll, während d so etwas bedeutet wie die Dielektrizitätskonstante der Säuremolekel. x ist eine Zahl kleiner als eins, und ist offenbar ein Mass für die oben besprochene Abschirmung der beiden Ionenladungen durch die eigene Molekel. Kleines x bedeutet starke Abschirmung und grosses x geringe Abschirmung. Für die drei Dithiophenole nimmt das x die folgenden Werte an:

ortho: 0,21 meta: 0,835, para: 0,555

Es ist leider unmöglich, auf einem unabhängigen Wege für d irgendeinen Wert zu finden, und da es gerade diese Grösse ist, welche für die Werte von r ausschlaggebend ist, stösst auch eine nur angenäherte Berechnung solcher intramolekularer Atomabstände auf diesem Wege auf Schwierigkeiten.

Ebert hat versucht, die Dissoziationskonstanten einiger weniger Säuren, die er in Wasser und Methylalkohol gemessen hatte, für die

Berechnung des intramolekularen Atomabstandes auszuwerten¹⁾. Er hat schon die Beobachtung gemacht, dass die Bedingung (5) nicht zutrifft, und hat dieses Verhalten ähnlich erklärt wie ich es hier getan habe. Seine Gleichung²⁾ jedoch:

$$\varphi = \varphi' + \frac{e^2}{r \cdot D}, \quad (7)$$

wobei φ' für verschiedene Lösungsmittel als konstant angenommen wird, ist theoretisch kaum zu begründen.

Experimenteller Teil.

1. Die Herstellung der Thiophenole.

Thiophenol wurde durch Reduktion von käuflichem Benzolsulfochlorid erhalten und durch dreimalige Vakuumdestillation gereinigt³⁾.

Dithiobrenzcatechin wurde nach den Angaben von Pollak⁴⁾ durch Reduktion von o-Benzol-disulfochlorid erhalten. Nach zweimaliger Vakuumdestillation zeigte es den Smp. 28°, der auch in der Literatur vermerkt ist, und wurde nicht weiter gereinigt. Die o-Benzol-disulfosäure wurde leicht in grössern Mengen aus p-Bromacetanilid über p-Bromanilin-sulfosäure und Orthanilsäure erhalten.

Das Dithioresorcin wurde aus m-Benzol-disulfochlorid gewonnen. (Ausgangsprodukt Metanilsäure.) Nach dreimaliger Vakuumdestillation zeigte es den konstanten Smp. von 27° (Literaturangabe 25°)⁵⁾.

Das Dithiohydrochinon wurde aus Sulfanilsäure über das p-Benzol-disulfochlorid hergestellt. Es wurde dreimal unter Luftabschluss aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Smp. 100—101°. (Literaturangabe 98°)⁶⁾.

2. Die Lösungen.

Der 100-proz. Alkohol wurde nach den von mir schon früher⁷⁾ benutzten Angaben von Goldschmid⁸⁾ hergestellt, währenddem die niedriger prozentigen Lösungsmittel aus etwa 93-proz. reinem Alkohol, nach vorangegangener Destillation über Silberoxyd und Bestimmung des spezifischen Gewichtes, gewonnen wurden.

Die Thiophenole wurden sogleich nach der Destillation bzw. Krystallisation in Mengen von etwa 0,5 g in kleine tarierte Ampullen eingeschmolzen. Das Zerschlagen der letzteren und das Auflösen des Thiophenols geschah unter völligem Luftabschluss. Die absolut alkoholische Natronlauge wurde durch Auflösen von frisch destilliertem Metall hergestellt. Die Lösungen in 90-, 80- und 60-proz. Alkohol wurden durch Auflösen einer völlig klaren etwa 14-n. wässrigen „Öllauge“ gewonnen. Die genaue Gehaltsbestimmung geschah nach Wegdampfen des Alkohols durch Titration

¹⁾ B. 58, 175 (1925).

²⁾ Die Gleichung wurde von Ebert nicht in dieser, sondern in einer andern Form verwendet.

³⁾ Organic Syntheses Bd. I. 71.

⁴⁾ Körner und Monselise, G. 6, 142 (1876).

⁵⁾ M. 34, 1676 (1913).

⁷⁾ Helv. 13, 899 (1930)

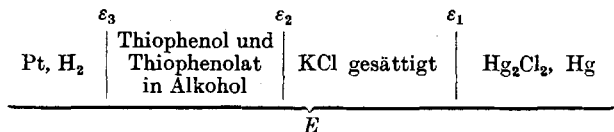
⁶⁾ Körner, G. 43, II 648 (1913).

⁸⁾ Z. physikal. Ch. 89, 136 (1914).

mit Salzsäure und nacheinander mit zwei Indikatoren von verschiedenem Umschlagsgebiet (Methylrot und Phenolphthalein).

3. Die Messung.

Es wurde mit Hilfe eines guten Potentiometers die E. M. K. der folgenden Kette gemessen:



Das Messgefäß war ähnlich beschaffen wie dasjenige, welches früher beschrieben wurde¹⁾. Die Calomelektroden waren in einen Ölthermostaten mit automatischer Temperaturregulierung versenkt. Eine kleine Pumpe schaffte das Öl aus dem Thermostaten auch durch den Kühlmantel, welcher das Wasserstoffelektrodengefäß umgibt (s. Abbildung¹⁾).

Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, mit KOH gewaschen, durch eine 30 cm lange, elektrisch geheizte Platinspirale geschickt, und passierte dann konz. Schwefelsäure, Kalilauge, eine Waschflasche mit der Versuchsflüssigkeit und das Elektrodengefäß. Die Elektroden wurden nach *Popoff, Kunz* und *Snow*²⁾ vergoldet und platinirt.

Jede Messung wurde mit zwei bis drei verschiedenen Verhältnissen von Lauge zu Thiophenol ausgeführt, und jedes dieser Verhältnisse dreimal gemessen. Die oben angegebenen Aciditätspotentiale sind also die Mittel aus je 6 bis 9 Einzelmessungen. Eine so oftmalige Messung war nötig, da Einzelmessungen mit reichlicher Unsicherheit behaftet sind. Die Elektroden werden nämlich durch die Thiophenole sehr leicht vergiftet, so dass sie nicht mehr richtig ansprechen. Es rührt dies wahrscheinlich daher, dass während des Einfüllens des Messgefäßes die Luft nicht immer vollkommen ferngehalten werden kann. Durch diese tritt dann eine Oxydation des Thiophenols ein. Die Oxydationsprodukte der Thiophenole sind nämlich schwer löslich in Alkohol und können so die Elektrodenoberfläche verunreinigen. Deshalb wurden die Elektroden sozusagen vor jeder Einzelmessung deplatinirt, vergoldet und replatinirt.

Wegen der Unsicherheit der Berechnung der Ionenaktivitäten ist es nötig, hier die Mittel aus den drei Einzelmessungen jeder Mischung wiederzugeben. Es bedeuten:

a = analytische Konzentration des Thiophenols in Mol per 10,000 Liter.

b = analytische Konzentration der Lauge in Mol per 10,000 Liter.

E = das am Potentiometer abgelesene Potential (Millivolt) gegenüber der gesättigten Calomelektrode (diese ist der positive Pol).

ε_{ac} = das daraus berechnete Normalaciditätspotential (Berechnung s. rechnerischer Teil).

¹⁾ Helv. **13**, 900 (1930).

²⁾ J. Phys. Chem. **32**, 1056 (1928).

Das Dithiobrenzcatechin dissoziiert in der zweiten Stufe so weit im alkalischen Gebiet, dass zur Berechnung seines ϵ_{HX} die Hydroxyl- bzw. die Äthylationenkonzentration während der Messung in Betracht gezogen werden muss. Man kann diese aus dem E berechnen, wenn man das Wasserstoffpotential in Lösungen kennt, welche nur Alkali enthalten. Zu diesem Zwecke wurden die in der folgenden Tabelle vermerkten Messungen ausgeführt.

Tabelle VII.

Vol.-% Alkohol	100	90	80	60		
Alkali in Mol per 10000 Liter	112	100,9	100,4	25,1	101,7	25,4
E in Millivolt	1081	1064	1047	1018	1017	984
ϵ_L	963	944	925	925	891	890

Rechnerischer Teil.

Das Phasengrenzpotential ϵ_2 wurde gleich Null gesetzt. Das Potential der gesättigten Calomelektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode wurde gleich 0,2490 Volt gesetzt¹⁾. Die Potentiale wurden in üblicher Weise auf den Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre umgerechnet. Da der mittlere Barometerstand 725 mm betrug, so ergeben sich unter Berücksichtigung der Dampftension der alkoholischen Lösungen Korrekturen von 0,8 bis 0,9 Millivolt.

Die zur Berechnung der Normalaciditätspotentiale

$$\epsilon_{uc} = -E + 0,2490 + 0,0581 \cdot \lg \frac{(\text{Säure})}{(\text{Base})} \quad (8)$$

zunächst notwendigen Molekelkonzentrationen [Säure] und [Base], können in den meisten Fällen aus den registrierten Versuchsverhältnissen ohne weiteres abgelesen werden. Die erste und die zweite Stufe der Dissoziation liegen so weit auseinander, dass keinerlei „Überlappung“ eintritt. Einzig bei der zweiten Stufe des Dithiobrenzcatechins muss die Hydrolyse in Betracht gezogen werden (s. unten).

Die Ionenaktivitäten berechnete ich aus den Konzentrationen nach der einfachsten Form der Gleichung von *Debye-Hückel*:

$$-\lg f = q \cdot z_i^2 \sqrt{\sum z_i^2 \cdot \gamma_i} \quad (9)$$

ohne Berücksichtigung des Ionenradius. Diese einfache Berechnungsweise lässt die Aktivitätskoeffizienten etwas zu klein werden. Doch dürften die Fehler nicht allzu gross sein, da die Konzentration von 0,01-n. nur um weniges überschritten wurde. Auch kann die

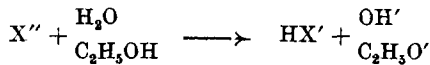
¹⁾ *Riehm*, Z. physikal. Ch. **160**, 1 (32).

²⁾ z_i bedeutet die Ladung des Ions und γ_i die Konzentration.

Unsicherheit einigermaßen ermessen werden, da jedes Potential unter einigen verschiedenen Konzentrationsverhältnissen gemessen worden ist. Die Übereinstimmung ist nicht schlecht, wenn man bedenkt, dass an die Konstanz der Werte grosse Anforderungen gestellt wurden. Die Differenz unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen bestimmter Normalaciditätspotentiale beträgt selten mehr als 10 Millivolt. Die Werte für q in der Gleichung (9) sind in den verschiedenen Wasser-Alkoholmischungen die folgenden:

Vol.-% Alkohol	100	90	80	60
q	1,915	1,475	1,156	0,775

Die Solvolyse des zweiwertigen Ions vom Dithiobrenzcatechin verläuft in unserem Lösungsmittel nach zwei Gleichungen:



Man muss nun die Summe der Ionenkonzentrationen $[OH'] + [C_2H_5O']$ kennen, wenn man die Solvolyse berechnen will. Dieses Kenntniss kann man sich leicht verschaffen durch die auf Seite 1478 registrierten Messungen. Denn es gilt die Gleichung:

$$\varepsilon = -E + 0,249 = \varepsilon_L - 0,0581 \cdot \lg([OH'] + [C_2H_5O']) \cdot f, \quad (11)$$

wobei f der Aktivitätskoeffizient für einwertige Ionen bedeutet, E das gemessene Potential und ε_L eine Konstante, welche aus der Messung von E hervorgehen soll. Die Gültigkeit der Gleichung (10) lässt sich wie folgt zeigen. Es lässt sich setzen:

$$K = (OH') / (C_2H_5O')$$

Ist b die Gesamtalkalikonkonzentration, so ist:

$$b \cdot f = (OH') + (C_2H_5O'),$$

also

$$(OH') = b \cdot f \cdot K / (1 + K) \quad (11)$$

Die Hydroxylionenaktivität (OH') ist also proportional der Gesamtalkalikonkonzentration b . Die allgemeine Gleichung (8) bekommt nun für die Säure H_2O die spezielle Form:

$$\varepsilon = \varepsilon_{H_2O} - \frac{RT}{F'} \cdot \ln(OH')$$

und durch Kombination mit (11) erhält man Gleichung (10). Dass die Grösse ε_L in der Tat eine Konstante ist, kann aus dem experimentellen Material für 60- und 80-proz. Alkohol ersehen werden (Tabelle VII).

Die Berechnung der Hydrolyse gestaltet sich derart, dass man für das gemessene Potential E die entsprechende Summe $[OH'] + [C_2H_5O']$ berechnet nach Gleichung (10), um diese Grösse von der Konzentration des $[X'']$ in Abzug zu bringen.

Anhang.

Viele Thiophenole bilden schwerlösliche Schwermetallverbindungen. Es war nun interessant, diese Angelegenheit vom analytischen Standpunkte aus etwas näher zu betrachten und zu verfolgen, ob die zweibasischen Thiophenole in dem Vermögen, Schwermetallionen zu fällen, eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff zeigen. Zu diesem Zweck wurden einfache Reagenzglasversuche angestellt, indem neutrale Schwermetallsalzlösungen mit kleinen Mengen alkoholischer Thiophenollösung versetzt wurden. Später wurde dann HCl und NH₃ zugegeben und die entstehenden oder verschwindenden Fällungen registriert.

Es wurde nun gefunden, dass das Dithiobrenzcatechin dem H₂S ausserordentlich ähnlich ist, offenbar darum, weil in ihm die beiden sauren H-Atome sich gegenseitig am nächsten stehen. Diese Ähnlichkeit ist viel weniger ausgesprochen beim Dithioresorcin und dem Dithiohydrochinon. Diese letzteren Körper verhalten sich fast gleich wie das gewöhnliche Thiophenol.

Beim Dithiobrenzcatechin kommt auch eine Ähnlichkeit mit dem Brenzcatechin zum Vorschein, indem es mit gewissen Metallen leicht Komplexe bildet, wie mit dem Fe (II) und dem Sn (IV). Mit vierwertigem Zinnion fällt eine tief karminrote Komplexverbindung. Die Fällung könnte, wäre das Dithiobrenzcatechin leichter erhältlich, vorzüglich als Nachweis auf Zinn(IV)ion neben Arsen(III)ionen und Antimon(III)ionen dienen. Jene liefern unter denselben Bedingungen nur schwach gelblich gefärbte Niederschläge¹⁾.

In der folgenden Tabelle, welche die Reagenzglasversuche registriert, bedeuten:

I: Thiophenol II: Dithiobrenzcatechin
 III: Dithioresorcin IV: Dithiohydrochinon

l_s = löslich in HCl, l_n = löslich in NH₃, u_s = unlöslich in HCl, u_n = unlöslich in NH₃,
 l_{ss} = nur löslich in starker HCl, z_s = zersetzlich mit HCl, z_n = zersetzlich mit NH₃.
 Wo nichts angegeben, tritt keine Fällung noch Färbung ein.

Es konnten natürlich nur solche Metallionen verwendet werden, welche keine Oxydationsmittel sind. Fe (III) z. B. oxydiert die Dithiophenole augenblicklich.

Co (II)	Ni	Fe (II)	Mn
I. grüngelb l_s, l_n	hellrot l_s, l_n	—	—
II. schwarz u_s, u_n	schwarz u_s, u_n	braunrote Lsg. z_s, z_n	schmutziggrün l_s, u_n
III. grünl.braun l_s, u_n	braunrot l_s, l_n	—	—
IV. grünl.braun l_s, u_n	braunrot l_s, l_n	—	—

Bi (III)	Cu (II)	Ag	Pb (II)
I. gelb l_{ss}, u_n	weiss u_s, u_n	weiss u_s, u_n	hellgelb l_s, u_n
II. hellrot l_{ss}, u_n	schwarz u_s, u_n	tiefgelb u_s, u_n	zitronengelb u_s, u_n
III. orange l_{ss}, u_n	grünl. gelb u_s, u_n	hellgelb u_s, u_n	hellorange l_s, u_n
IV. orange l_{ss}, u_n	braungelb u_s, u_n	zitronengelb u_s, u_n	orange l_s, u_n

¹⁾ Pollak hat diesen Komplex schon beobachtet bei der Herstellung des Dithiobrenzcatechins aus Disulfochlorid durch Reduktion mit Zinn. l. c.

Sn (II)	Sn (IV)	As (III)	Sb (III)
I. weiss l_s, l_n	weiss l_s, l_n	weiss l_s, l_n	weiss l_s, l_n
II. gelbl. l_s, l_n	rot l_{ss}, l_n	gelbl. l_s, l_n	gelb u_s, u_n
III. gelbl. l_s, l_n	hellgelb l_s, l_n	weiss l_s, l_n	gelb u_s, u_n
IV. gelb l_s, l_n	gelb l_s, l_n	gelbl. l_s, l_n	gelb u_s, u_n

Für eine materielle Unterstützung dieser Arbeit aus dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Sesquiterpen-Ketone

(Vorläufige Mitteilung)

von Alexander Pfau.

(31. X. 32.)

Während in der Terpen-Reihe die Anzahl der in der Natur vorkommenden Ketone derjenigen der Kohlenwasserstoffe fast gleich kommt, ist dies in der Sesquiterpen-Reihe nicht der Fall: auf rund 50 mit verschiedenen Namen belegte Sesquiterpene kennen wir nur ein einziges näher beschriebenes Keton, das Doremon der Formel $C_{15}H_{26}O$ im Ammoniakgummiöl¹⁾, über dessen Konstitution aber, abgesehen von einigen Derivaten, nichts bekannt ist. Ausserdem sind in der Literatur nur ganz wenige Angaben über Ketone mit 15 Kohlenstoff-atomen zu finden²⁾, was wohl mit der Schwierigkeit ihrer Isolierung und Charakterisierung zusammenhängt.

Vor etwa einer Woche (am 20. Oktober 1932) berichteten *A. E. Bradfield*, *A. R. Penfold* und *J. L. Simonsen* in einem Vortrage vor der Britischen chemischen Gesellschaft in London³⁾ über ein neues Sesquiterpen-Keton vom Eudesmoltypus, das sie im Öl von *Eremophila Mitchelli* Benth. aufgefunden haben.

Ich habe vor über zwei Jahren, am 22. Februar 1930, anlässlich der Frühjahrsversammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in

¹⁾ *F. W. Semmler*, *K. G. Jonas* und *P. Roenisch*, *B.* **50**, 1828 (1917).

²⁾ Ein Keton $C_{15}H_{24}O$ im Porschöl: *Kl. Lomidse*, *Ch. Z.* **27**, Repert. S. 284 (1903). Ein Keton $C_{15}H_{24}O$ im Latschenkiefernöl: *E. Böcker* und *A. Hahn*, *J. pr.* [2] **83**, 489 (1911); es wurde später trotz eingehender Untersuchung des Öls von *H. Wienhaus* und *H. Nahme*, Jubiläumsbericht der *Schimmel & Co.*, *A. G.* 1929, S. 265, nicht aufgefunden. Schliesslich ein Sesquiterpen-Keton unbekannter Bruttoformel im Öl von *Fokienia Hodginsi*: *L. S. Glitchitch*, *Les Parfums de France* **8**, 157 (1930).

³⁾ Referat: *J. Soc. Chem. Ind.* **51**, 910 (1932).

Sn (II)	Sn (IV)	As (III)	Sb (III)
I. weiss l_s, l_n	weiss l_s, l_n	weiss l_s, l_n	weiss l_s, l_n
II. gelbl. l_s, l_n	rot l_{ss}, l_n	gelbl. l_s, l_n	gelb u_s, u_n
III. gelbl. l_s, l_n	hellgelb l_s, l_n	weiss l_s, l_n	gelb u_s, u_n
IV. gelb l_s, l_n	gelb l_s, l_n	gelbl. l_s, l_n	gelb u_s, u_n

Für eine materielle Unterstützung dieser Arbeit aus dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Sesquiterpen-Ketone

(Vorläufige Mitteilung)

von Alexander Pfau.

(31. X. 32.)

Während in der Terpen-Reihe die Anzahl der in der Natur vorkommenden Ketone derjenigen der Kohlenwasserstoffe fast gleich kommt, ist dies in der Sesquiterpen-Reihe nicht der Fall: auf rund 50 mit verschiedenen Namen belegte Sesquiterpene kennen wir nur ein einziges näher beschriebenes Keton, das Doremon der Formel $C_{15}H_{26}O$ im Ammoniakgummiöl¹⁾, über dessen Konstitution aber, abgesehen von einigen Derivaten, nichts bekannt ist. Ausserdem sind in der Literatur nur ganz wenige Angaben über Ketone mit 15 Kohlenstoff-atomen zu finden²⁾, was wohl mit der Schwierigkeit ihrer Isolierung und Charakterisierung zusammenhängt.

Vor etwa einer Woche (am 20. Oktober 1932) berichteten *A. E. Bradfield*, *A. R. Penfold* und *J. L. Simonsen* in einem Vortrage vor der Britischen chemischen Gesellschaft in London³⁾ über ein neues Sesquiterpen-Keton vom Eudesmoltypus, das sie im Öl von *Eremophila Mitchelli* Benth. aufgefunden haben.

Ich habe vor über zwei Jahren, am 22. Februar 1930, anlässlich der Frühjahrsversammlung der Schweiz. chem. Gesellschaft in

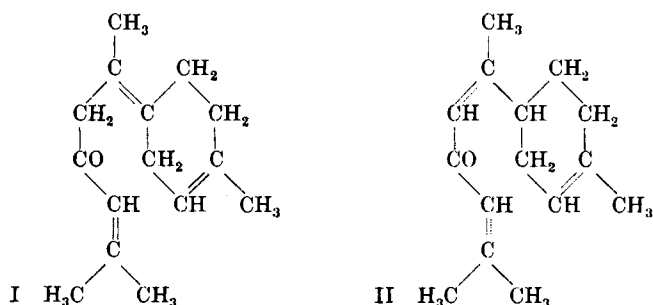
¹⁾ *F. W. Semmler*, *K. G. Jonas* und *P. Roenisch*, *B.* **50**, 1828 (1917).

²⁾ Ein Keton $C_{15}H_{24}O$ im Porschöl: *Kl. Lomidse*, *Ch. Z.* **27**, Repert. S. 284 (1903). Ein Keton $C_{15}H_{24}O$ im Latschenkiefernöl: *E. Böcker* und *A. Hahn*, *J. pr.* [2] **83**, 489 (1911); es wurde später trotz eingehender Untersuchung des Öls von *H. Wienhaus* und *H. Nahme*, Jubiläumsbericht der *Schimmel & Co.*, *A. G.* 1929, S. 265, nicht aufgefunden. Schliesslich ein Sesquiterpen-Keton unbekannter Bruttoformel im Öl von *Fokienia Hodginsi*: *L. S. Glitchitch*, *Les Parfums de France* **8**, 157 (1930).

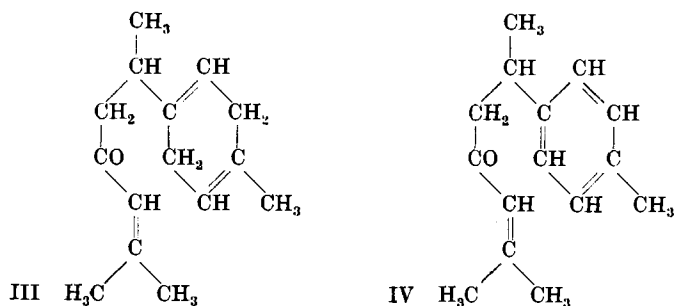
³⁾ Referat: *J. Soc. Chem. Ind.* **51**, 910 (1932).

Zürich, über zwei neue Sesquiterpen-Ketone, die Atlanton und Turmeron benannt wurden, vorgetragen¹⁾ und den fast völligen Beweis für ihre Konstitution beigebracht. Diese Arbeiten waren mit Herrn Dr. *Pl. Plattner*, für das Turmeron in Gemeinschaft mit Herrn Prof. *H. Rupe* in Fortführung von dessen Arbeiten über Curcumon²⁾, durchgeführt worden. Im Anschluss an den Vortrag der englischen Chemiker erachte ich es für angezeigt, die damals erzielten Resultate heute bekanntzugeben. Die Veröffentlichung der experimentellen Grundlagen dieser Arbeiten, die sich stark verzögert hat, wird bald erfolgen.

Danach besteht das Atlanton, der Hauptbestandteil des Atlascedernöls und des Himalaya-cedernöls aus einem Gemisch der beiden monocyclischen Ketone $C_{15}H_{22}O$ I und II.



Der Hauptbestandteil des Curcumaöls ist ein Gemisch eines monocyclischen hydroaromatischen Ketons $C_{15}H_{22}O$, des Turmerons, mit einem aromatischen $C_{15}H_{20}O$, Dehydro-turmeron. Die Lage einer Doppelbindung im Kern des Turmerons ist noch nicht festgelegt; es entspricht aber wahrscheinlich der Formel III, während Formel IV die Konstitution des aromatischen Ketons darstellt.



Es sind dies demnach die ersten natürlich vorkommenden Sesquiterpen-Ketone von bekannter Kon-

¹⁾ *Helv.* **13**, 721 (1930); ein Referat dieser Vorträge ist nicht erschienen.

²⁾ *H. Rupe* und *Fr. Wiederkehr*, *Helv.* **7**, 654 (1924).

stitution und es lässt sich der nahe Zusammenhang mit den monocyclischen Sesquiterpenen¹⁾ ersehen.

Später wird auch über zwei weitere Sesquiterpen-Ketone berichtet werden, die ich am Schlusse des Vortrages ebenfalls schon erwähnt hatte; sie besitzen wiederum die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O$, sind aber bicyclisch und stehen dem von den englischen Autoren neuerdings aufgefundenen Keton nahe.

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*

Recherches sur la chloruration du fluorène

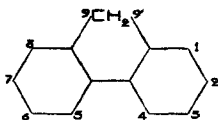
par **J. Buffle.**

(1. XI. 32.)

INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE.

Le chlore constituant actuellement un produit résiduaire très important de certaines fabrications (électrolyse des chlorures alcalins notamment), l'industrie cherche à l'employer pour l'obtention de produits finis de valeur. Ses principales applications se rencontrent dans la fabrication des produits intermédiaires utilisés dans l'industrie des colorants.

C'est dans cet ordre d'idée que nous avons entrepris nos recherches sur la chloruration du fluorène $C_{13}H_{10}$:



Cet hydrocarbure peut s'obtenir actuellement très pur, notamment auprès de la « *Gesellschaft für Teerverwertung* » à Duisburg-Meiderich.

Le fluorène, qui a fait ces derniers temps l'objet d'une série de recherches de la part de divers auteurs, est intéressant à plus d'un point de vue. Il fournit entre autre des colorants substantifs, et certains de ses dérivés possèdent des propriétés trypanocides marquées. (Voir ci-dessous la bibliographie.)

Par suite de la constitution spéciale de la molécule du fluorène (présence d'un groupe $—CH_2—$ fortement électronégatif) nous

¹⁾ Konstitution des Bisabolens: *L. Ruzicka und E. Capato, Helv. 3, 259 (1925); L. Ruzicka und A. G. van Veen, A. 468, 133 (1929).*

stitution und es lässt sich der nahe Zusammenhang mit den monocyclischen Sesquiterpenen¹⁾ ersehen.

Später wird auch über zwei weitere Sesquiterpen-Ketone berichtet werden, die ich am Schlusse des Vortrages ebenfalls schon erwähnt hatte; sie besitzen wiederum die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O$, sind aber bicyclisch und stehen dem von den englischen Autoren neuerdings aufgefundenen Keton nahe.

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*

Recherches sur la chloruration du fluorène

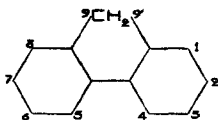
par **J. Buffle.**

(1. XI. 32.)

INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE.

Le chlore constituant actuellement un produit résiduaire très important de certaines fabrications (électrolyse des chlorures alcalins notamment), l'industrie cherche à l'employer pour l'obtention de produits finis de valeur. Ses principales applications se rencontrent dans la fabrication des produits intermédiaires utilisés dans l'industrie des colorants.

C'est dans cet ordre d'idée que nous avons entrepris nos recherches sur la chloruration du fluorène $C_{13}H_{10}$:



Cet hydrocarbure peut s'obtenir actuellement très pur, notamment auprès de la « *Gesellschaft für Teerverwertung* » à Duisburg-Meiderich.

Le fluorène, qui a fait ces derniers temps l'objet d'une série de recherches de la part de divers auteurs, est intéressant à plus d'un point de vue. Il fournit entre autre des colorants substantifs, et certains de ses dérivés possèdent des propriétés trypanocides marquées. (Voir ci-dessous la bibliographie.)

Par suite de la constitution spéciale de la molécule du fluorène (présence d'un groupe $—CH_2—$ fortement électronégatif) nous

¹⁾ Konstitution des Bisabolens: *L. Ruzicka und E. Capato, Helv. 3, 259 (1925); L. Ruzicka und A. G. van Veen, A. 468, 133 (1929).*

pensions que l'halogène introduit verrait sa mobilité fortement augmentée. Des recherches sont actuellement en cours pour vérifier ce point.

Nous nous sommes surtout attaché à obtenir le 2-chlorofluorène dans un état aussi pur que possible. Comme on n'a pas signalé jusqu'à présent d'autre isomère monochloré du fluorène, cette condition fut assez aisée à réaliser.

Fort peu d'auteurs se sont occupés de la chloruration du fluorène. Le plus ancien travail sur cette question est dû à *Hodgkinson* et *Matthews*¹⁾, qui ont chloré le fluorène dissous dans le chloroforme.

*Holm*²⁾ répéta l'opération en se servant de sulfure de carbone comme dissolvant.

Graebe et *von Mantz*³⁾ furent les premiers à chlorer le fluorène fondu. Ils observèrent à cette occasion un corps nouveau, prenant naissance par condensation de deux molécules de fluorène avec élimination de quatre molécules de gaz chlorhydrique, le di-biphénylène-éthène.

Werner et *Grob*⁴⁾ réussirent pour la première fois à remplacer un des atomes d'hydrogène du groupe méthylène par un atome de chlore.

*Ida Smedley*⁵⁾ en travaillant dans la même direction obtint le dichlorofluorène-9,9'.

Schmidt et *Wagner*⁶⁾ obtiennent un tétrachlorofluorène-2,7,9,9' par action du pentachlorure de phosphore sur la dinitrofluorène-2,7; les deux groupes nitro sont éliminés pendant la chloruration.

Courtot et ses élèves ont étudié d'une façon très détaillée un grand nombre de dérivés fluoréniques, pour la plupart inconnus jusqu'à lui. *Courtot* a réuni ses divers travaux sur ce sujet en un seul et volumineux mémoire paru en 1930⁷⁾. Dans ce travail magistral il étudie les dérivés sulfonés, halogénés, nitrés et aminés du fluorène. Il élucide bien des cas qui étaient restés douteux quant à la position des substituants. Il donne en particulier une méthode de préparation du 2-chlorofluorène pur, par la méthode de *Sandmeyer*. Il décrit aussi une méthode chimique de purification de ce corps obtenu par chloruration directe.

Signalons avant de terminer cette très rapide revue bibliographique les quelques travaux relatifs aux dérivés fluoréniques susceptibles d'applications pratiques.

Novelli et *Ruiz*⁸⁾ ont obtenus des colorants fluoréniques substantifs par copulation du tétrazoïque du 2,7-diaminofluorène sur les acides naphtylamine- et naphtholsulfoniques.

Morgan et *Harrison*⁹⁾ ont répété cette opération avec d'autres acides sulfoniques de la série du naphthalène.

Guglielmelli et *Ruiz*¹⁰⁾ se servent de dérivés du 2,7-diamino-fluorène en chimie analytique.

*Novelli*¹¹⁾ a préparé des colorants dérivant du 2,7-diamino-fluorène, doués de propriétés trypanocides.

Enfin *Sircar* et *Bhattacharyya*¹²⁾ ont obtenus des colorants fluoréniques par condensation d'aldéhydes aromatiques sur la 2-aminofluorène.

¹⁾ Soc. **43**, 170 (1883).

⁴⁾ B. **37**, 2896 (1904).

²⁾ B. **16**, 1082 (1883).

⁵⁾ Soc. **87**, 1251 (1905).

³⁾ A. **290**, 245 (1896).

⁶⁾ A. **387**, 150 (1905).

⁷⁾ Ann. chim. **14**, 5 (1930).

⁸⁾ An. Ass. Quim. Arg. **16**, 56 (1928).

⁹⁾ Chem. and Ind. **48**, 125 (1929).

¹⁰⁾ An. Ass. Quim. Arg. **17**, 189 (1929).

¹¹⁾ An. Soc. esp. Fis. Quim. **28**, 362 (1930).

¹²⁾ J. Ind. chem. soc. **8**, 637 (1931).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Appareils:

Nous nous sommes servi de chlore électrolytique comprimé dans un cylindre d'acier. Le gaz est séché dans un flacon laveur à acide sulfurique concentré puis dans un tube à chlorure de calcium.

Son débit est mesuré par un anémomètre gradué en molécules-gr./heures.

La chloruration s'opère dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur tournant très rapidement, et d'un thermomètre.

Le gaz chlorhydrique et l'excès de chlore éventuel sont évacués dans la cheminée.

Dosage du chlore fixé:

Nous l'avons dosé par la méthode très rapide et très précise de *Bobranski*¹⁾. Avec un peu d'habitude on fait un dosage en 30 ou 40 minutes.

Description d'une chloruration:

Introduire 41,5 gr. ($\frac{1}{4}$ mol-gr.) de fluorène pur dans le ballon à chloruration. Ajouter 0,32 gr. d'iode (1/400 mol-gr.) et 100 gr. du dissolvant choisi.

On tare le tout, met le ballon en place et chauffe au bain-marie ou au bain d'huile suivant la température à atteindre. Quand cette dernière ne varie plus, on fait arriver dans le ballon un courant de chlore de 35,5 gr. (1 mol-gr.) par heure, pendant une demi-heure.

Dans tous nos essais nous nous sommes basé uniquement sur la durée et non sur l'augmentation de poids, qui varie beaucoup trop suivant la température à laquelle on travaille. A basse température l'augmentation est trop forte par suite de la rétention d'acide chlorhydrique par la masse, et à température élevée cette augmentation est trop faible, une partie du dissolvant étant toujours entraînée par les gaz qui s'échappent quelles que soient les précautions prises pour empêcher ces pertes.

Séparation des produits de chloruration:

La chloruration achevée on élimine le dissolvant par distillation. Ceci fait on transvase le résidu (produit de chloruration) dans un ballon de *Claisen*.

Le 2-chlorofluorène est alors purifié par distillation au vide.

Ce procédé est le seul qui se soit révélé vraiment efficace; la séparation des divers constituants du mélange n'est cependant jamais complète, et l'on n'obtient pas, quel que soit le soin apporté à l'opération, un 2-chlorofluorène chimiquement pur. Plusieurs recristallisations dans l'alcool ou l'acide acétique sont encore nécessaires pour obtenir un produit exempt d'impuretés. L'avantage de la distillation est d'éliminer d'un seul coup la majeure partie de ces impuretés.

Nous avons fait ces distillations dans l'appareil de *Thorne*). Nous l'avons perfectionné en munissant la chambre d'accumulation d'un système de chauffage électrique qui maintenait le 2-chlorofluorène en fusion. Sans cette précaution ce corps se serait pris en masse en sortant du *Claisen*.

Durant la distillation, la température passe sans aucun saut brusque de 164 à 204° sous un vide de 12,5 mm. Nous avons alors adopté, après plusieurs essais, les intervalles de fractionnement suivants:

Première fraction: de 164 à 182° C.

Mélange de fluorène non transformé et de 2-chlorofluorène. Ce dernier s'y trouve dans la proportion de 55 à 60%.

Deuxième fraction: de 182 à 204° C.

Le mélange est formé de 94 à 96% de 2-chlorofluorène et de 4 à 6% de dichlorofluorène 2,7.

¹⁾ Z. anal. Ch. **133**, 225 (1931).

²⁾ B. **16**, 1327 (1883).

Troisième fraction: Au-dessus de 204° C.

Le résidu contient le reste du dichlorofluorène 2,7 (60 à 65%) et des résines formées de produits d'oxydation parmi lesquels on trouve, entre autres, du dibiphénylène-éthène.

Afin d'avoir des résultats comparables et d'obtenir des fractions de composition aussi invariable que possible, nous avons distillé notre mélange de chloruration, toujours à la même vitesse. Pour contrôler cette dernière nous comptons le nombre de gouttes tombant dans la chambre d'accumulation pendant un temps donné.

On peut arriver à une séparation complète et rapide du 2-chlorofluorène d'avec le 2,7-dichlorofluorène, en utilisant une méthode chimique décrite par *Courtot*¹⁾. On nitre le mélange brut obtenu par chloruration. Seul le monochlorofluorène est nitré. On le sépare alors facilement du 2,7-dichlorofluorène par recristallisation dans beaucoup de benzène.

Essais de chloruration:

Les méthodes de dosage du chlore et de séparation des produits chlorés étant bien mises au point, nous avons pu entreprendre l'étude systématique de la chloruration du fluorène.

Nous nous proposons de rechercher les conditions optima de production du 2-chlorofluorène en évitant autant que possible la formation de 2,7-dichlorofluorène difficile à éliminer par la suite.

Graebe et *von Mantz* (loc. cit.) en chlorant le fluorène fondu ont obtenu de médiocres rendements, ceci surtout, à notre avis, à cause de la trop haute température nécessaire pour maintenir la masse en fusion.

Les autres auteurs ayant chloré le fluorène (voir la bibliographie) l'ont tous fait en le dissolvant préalablement dans divers liquides. Les rendements ont été généralement bons.

C'est la raison qui nous a fait adopter ce procédé. Nous voulions aussi nous rendre compte si les procédés et les règles appliqués à la chloruration du naphthalène par *Ferrero*, *Fehlmann* et *Corbaz*²⁾ pouvaient s'étendre à d'autres hydrocarbures aromatiques.

En conséquence nous avons étudié divers dissolvants à des températures et en quantités variables. Nous avons fait nos essais soit en absence soit en présence de catalyseurs. Dans ce dernier cas nous avons examiné des substances susceptibles d'accélérer la réaction ou de favoriser la monohalogénéation.

Tous nos essais ont été faits sur 41,5 gr. ($\frac{1}{4}$ de mol-gr.) de fluorène avec un débit de chlore de 35,5 gr. par heure (1 mol-gr./heure) sous une pression de 17 cm. d'acide sulfurique conc. à 18° C. ce qui correspond à environ 2,3 cm. de mercure à 0°.

En divisant le poids du fluorène par celui du dissolvant on obtient une certaine proportion que nous avons appelée rapport de dilution.

¹⁾ Ann. Chim. **14**, 104 (1930).

²⁾ *Fehlmann*, thèse Genève 1928; Helv. **11**, 763 (1928); *Corbaz*, thèse Genève 1930, Helv. **13**, 1009 (1930).

Tableau 6.

Série IV. Chloruration dans le benzène.

Débit de chlore: 35,5 $\frac{\text{gr.}}{\text{heure}}$

Quantité de dissolvant: 100 gr.

Catalyseur: Iode.

Rapport de dilution: 2/5.

Nos. des Essais	Catal. gr.	Temp. degrés C.	Durée en min.	Augm. Poids gr.	Dissol. récup. gr.	Fluorène récup.		$C_{13}H_9Cl$ gr.	$C_{13}H_8Cl_2$ gr.	Résid. gr.
						gr.	%			
9	0,32	2,5	30	15	97	5	12	41	5	1,2
10	0,32	30	30	11	96	6	14	41	5	1,6
11	0,32	60	30	8	96	12	29	34	4	1,9
12	0,32	80	30	7	105	14	34	33	4	2
Rendements en %.										
$C_{13}H_9Cl$ sur $C_{13}H_{10}$		$C_{13}H_8Cl_2$ sur $C_{13}H_{10}$		$C_{26}H_{13}$ sur $C_{13}H_{10}$						
de dép.	cons.	de dép.	cons.	de dép.	cons.	de dép.	cons.			
82	94	8	10	1,4	1,6					
82	95	9	12	2	2,3					
68	96	6	9	2,4	3,4					
66	99	6	9	2,5	3,7					

Pour ne pas alourdir ceux-ci, nous avons supprimé dans tous les tableaux, les décimales des chiffres des rendements en monochlorofluorène et dichlorofluorène.

Tableau 7.

Série V. Chloruration dans le benzène.

Débit de chlore: 35,5 $\frac{\text{gr.}}{\text{heure}}$

Quantité de dissolvant: 210 gr.

Catalyseur: Iode.

Rapport de dilution: 1/5.

Nos. des Essais	Catal. gr.	Temp. degrés C.	Durée en min.	Augm. Poids gr.	Dissol. récup. gr.	Fluorène récup.		$C_{13}H_9Cl$ gr.	$C_{13}H_8Cl_2$ gr.	Résidu gr.
						gr.	%			
13	0,32	4	30	19	213	6	14	33	8	3
14	0,32	30	28	15	211	5	12	35	8	3
15	0,32	60	30	11	215	6	14	38	6	2
16	0,32	80	30	11	203	5	12	42	4	2
Rendements en %.										
$C_{13}H_9Cl$ sur $C_{13}H_{10}$		$C_{13}H_8Cl_2$ sur $C_{13}H_{10}$		$C_{26}H_{13}$ sur $C_{13}H_{10}$						
de dép.	cons.	de dép.	cons.	de dép.	cons.	de dép.	cons.			
65	76	13	15	3,8	4,4					
69	79	14	16	3,3	3,9					
75	87	10	12	2,6	3,3					
83	95	7	9	2,6	2,9					

D'après les auteurs ayant étudié la chloruration du naphthalène (*Ferrero, Fehlmann, Corbaz*, loc. cit.) et d'après nos observations personnelles, le rapport de dilution optimum est de 2/5 environ.

Les graphiques qui suivent indiquent les rendements en fonction de la température. Pour tous les dissolvants étudiés, l'élévation de température favorise la monohalogenation jusqu'à une certaine limite cependant, au-delà de laquelle les rendements baissent de nouveau; les catalyseurs ne font qu'augmenter ou diminuer le rendement en 2-chlorofluorène sans déplacer l'optimum de température, et aussi semble-t-il sans faire varier la vitesse de réaction.

Tableau 8.

Série VI. Chloruration dans le benzène.

Débit de chlore: 35,3 $\frac{\text{gr.}}{\text{heure}}$
Pas de catalyseur.

Quantité de dissolvant: 210 gr.
Rapport de dilution: 1/5.

Nos. des Essais	Catal. gr.	Temp. degrés C.	Durée en min.	Augm. Poids gr.	Dissol. récup. gr.	Fluorène récup.		C ₁₃ H ₉ Cl gr.	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ gr.	Résidu gr.	
						gr.	%				
17	—	2	28	18	209	1,3	3	37	12	4,5	
18	—	25	32	15	212	1,9	4,5	37	12	3,2	
19	—	66	30	10	210	11	27	31	6	1,7	
20	—	80	30	8	235	20	48	19	3	4,4	
Rendements en %.											
C ₁₃ H ₉ Cl sur C ₁₃ H ₁₀		C ₁₃ H ₈ Cl ₂ sur C ₁₃ H ₁₀				C ₂₆ H ₁₃ sur C ₁₃ H ₁₀					
de dép.	cons.	de dép.	cons.	de dép.	cons.	de dép.	cons.				
74	76	20	21	5,4	5,6						
75	78	20	21	4,1	4,3						
62	85	10	14	2,1	2,9						
38	72	5	9	5,3	10,2						

Série I; Chloruration du fluorène fondu à 116° C. avec et sans catalyseur¹⁾.

Nous avons répété les expériences de *Graebe* et *von Mantz* sur le fluorène fondu, ceci pour avoir un point de comparaison avec nos essais en phase dissoute. Le fluorène ne fond qu'à 116°, température

¹⁾ Faute de place nous devons renoncer à publier les tableaux 1, 2, 3, 4, 5, 11 et 12, correspondant aux séries I, II, III, IX et X; c'est aussi la raison pour laquelle notre méthode de calcul des rendements et les schémas des appareils à chloruration et à distillation ne figurent pas dans cet article. Pour plus de détails consulter notre thèse (*Buffle*, thèse Genève 1932).

déjà de 25 à 35° supérieure à la température optimum de chloruration dans un dissolvant. Une comparaison rigoureuse entre les deux méthodes ne serait donc justifiée qu'à partir de cette température de 116°.

Le rendement en monochlorofluorène est médiocre ou même très mauvais en absence de catalyseur. La quantité de résines qui se forme est très considérable.

Série II; Chloruration dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Nous n'avons essayé ces dissolvants, que pour reproduire les essais d'*Hodgkinson* et *Matthews* (loc. cit.) ainsi que ceux de *Courtot* et *Vignati* (loc. cit.).

Les rendements en monochlorofluorène sont médiocres. Ces deux dissolvants favorisent la dichloruration ainsi que la formation de résines. D'autre part étant donné leur grande volatilité, les pertes en dissolvant, par entraînement, sont sensibles.

Série III; Chloruration dans l'éther ordinaire et dans l'alcool éthylique.

L'éther n'est guère favorable non plus pour la chloruration, surtout à cause de son point d'ébullition peu élevé. Les rendements en monochlorofluorène sont relativement bas. La proportion de dichlorofluorène diminue rapidement avec l'augmentation de température.

L'éther forme avec l'acide chlorhydrique des combinaisons d'addition dites oxoniennes qui gênent beaucoup lors de l'élimination du dissolvant¹).

L'alcool (nous avons employé de l'alcool à 92%) présente le même inconvénient. De tous les dissolvants étudiés c'est le seul qui soit légèrement attaqué par le chlore avec formation de chloral.

Les rendements en 2-chlorofluorène sans être aussi élevés que dans le benzène sont cependant bons. D'autre part c'est avec l'alcool que nous avons observé la plus faible quantité de dichlorofluorène-2,7. Ce fait nous permet de retenir l'alcool pour cette chloruration.

Série IV; Chloruration dans le benzène. Tableau 6 et graphiques 1 et 2.

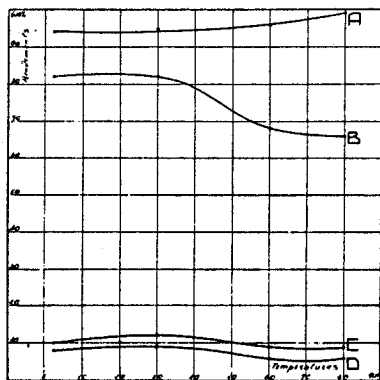
Le benzène est sans contredit le meilleur des dissolvants parmi ceux que nous avons étudiés. Comme on pouvait s'y attendre le rendement maximum en monochlorofluorène est obtenu à la température d'ébullition du benzène. L'accroissement de rendement n'augmente cependant qu'assez lentement avec l'élévation de température.

¹) *Baume*, Arch. Gen. **33**, 415 (1912) et **38**, 5 (1914).

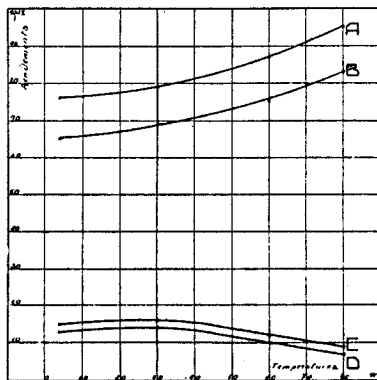
Le benzène est très facilement récupérable et n'est pas attaqué par le chlore.

Série V; Chloruration dans le benzène. Tableau 7 et graphiques 3 et 4.

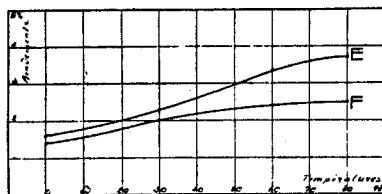
La température a ici une action beaucoup plus marquée que dans les essais de la série précédente. La dilution plus grande augmente la vitesse de réaction, mais cet avantage est compensé par un défaut sensible: la plus grande proportion de 2,7-dichlorofluorène.



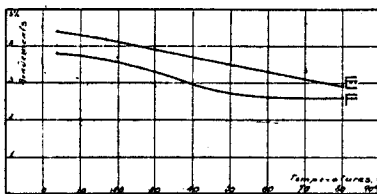
Graphique 1.



Graphique 3.



Graphique 2.



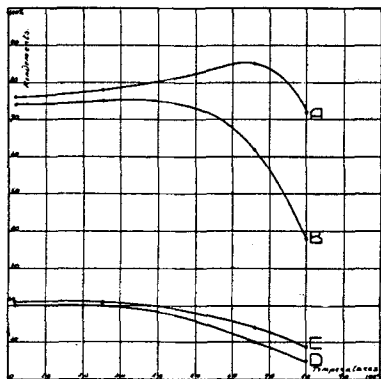
Graphique 4.

Dans tous les graphiques:

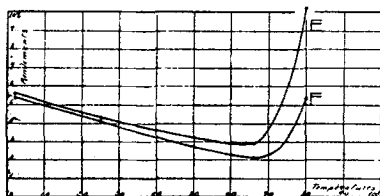
A	représente le rendement en $C_{13}H_9Cl$	sur le fluorène consommé.
B	" " " "	$C_{13}H_9Cl$ " " " de départ.
C	" " " "	$C_{13}H_8Cl_2$ " " " consommé,
D	" " " "	$C_{13}H_8Cl_2$ " " " de départ.
E	" " " "	résines " " " consommé.
F	" " " "	résines " " " de départ.

Série VI; Chloruration dans le benzène. Tableau 8 et graphiques 5 et 6.

Ces essais ont été faits sans catalyseur. Cette absence n'est surtout sensible qu'au-dessus de 60° . Le rendement en monochlorofluorène tombe à une valeur minimum à la température d'ébullition du dissolvant. La quantité de résine est très forte.



Graphique 5.



Graphique 6.

Série VII; Chloruration dans l'acide acétique glacé.

Tableau 9 et graphiques 7 et 8.

Nous avons essayé ce dissolvant en pensant que l'augmentation possible de température, grâce au point d'ébullition plus élevé de l'acide acétique, nous permettrait d'améliorer encore les conditions de monochloruration (voir Ferrero, Fehlmann, Corbaz, loc. cit.).

Cette hypothèse s'est trouvée infirmée. En effet le rendement en monochlorofluorène passe par un maximum très prononcé à la température de 90°. Au delà le rendement redescend à des valeurs passablement inférieures.

Tableau 9.

Série VII; Chloruration dans l'acide acétique glacé.

Débit de chlore: 35,5 $\frac{\text{gr.}}{\text{heure}}$

Quantité de dissolvant: 100 gr.

Pas de catalyseur.

Rapport de dilution: 2/5.

Nos des Essais	Catal. gr.	Temp. degrés C.	Durée min.	Augm. Poids gr.	Dissol. récup. gr.	Fluorène récup.		C ₁₃ H ₉ Cl gr.	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ gr.	Résidu gr.
						gr.	%			
21	—	30	28	17	104	6	14	32	7	2,4
22	—	55	28	14	100	8	20	31	7	2,7
23	—	80	30	10	99	7	17	35	5	1,9
24	—	90	30	9	100	8	20	37	4	1,3
25	—	100	30	8	98	10	24	32	4	1,1
26	—	118	30	10	100	11	27	30	3	1,3

Tableau 9 (suite).

$C_{13}H_9Cl$ sur $C_{13}H_{10}$		Rendements en %			
de dép.	cons.	$C_{13}H_8Cl_2$ sur $C_{13}H_{10}$		$C_{26}H_{13}$ sur $C_{13}H_{10}$	
		de dép.	cons.	de dép.	cons.
64	75	13	14	2,8	3,5
61	77	12	15	3,2	4,1
69	83	8	9	2,3	2,7
74	91	8	9	1,6	1,9
63	84	7	9	1,3	1,8
61	83	6	8	1,3	1,7

Tableau 10.

Série VIII; Chloruration dans l'acide acétique glacial.

Débit de chlore: 35,5 $\frac{gr.}{heure}$

Quantité de dissolvant: 100 gr.

Catalyseur: Iode.

Rapport de dilution: 2/5.

Nos des Essais	Catal. gr.	Temp. degrés C.	Durée min.	Augm. Poids gr.	Dissol. récup. gr.	Fluorène récup.		$C_{13}H_9Cl$ gr.	$C_{13}H_8Cl_2$ gr.	Résidu gr.
						gr.	%			
27	0,32	20	30	18	100	7	17	30	10	1,9
28	0,32	55	30	15	100	7	17	34	8	1,8
29	0,32	80	30	13	100	9	20	36	5	1,6
30	0,32	90	30	11	98	10	24	36	5	1,7
31	0,32	100	28	11	97	11	27	33	5	1,8
32	0,32	118	30	6	93	12	28	31	4	2,0

Rendements en %					
$C_{13}H_9Cl$ sur $C_{13}H_{10}$		$C_{13}H_8Cl_2$ sur $C_{13}H_{10}$		$C_{26}H_{13}$ sur $C_{13}H_{10}$	
de dép.	cons.	de dép.	cons.	de dép.	cons.
60	73	16	20	2,4	2,9
67	81	13	16	2,3	2,6
73	91	8	10	1,9	2,4
72	94	8	11	2	2,8
67	91	8	11	2,1	2,9
61	85	5	10	2,4	3,3

La formation de 2,7-dichlorofluorène est assez restreinte. L'emploi d'acide acétique absolu ne modifie pas ces conclusions.

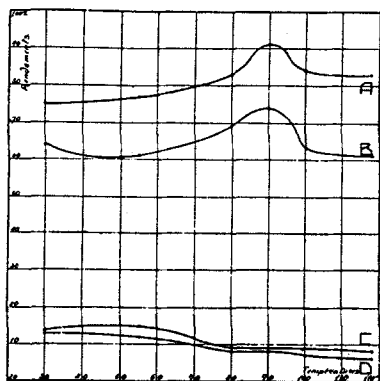
Série VIII; Chloruration dans l'acide acétique glacial.

Tableau 10 et graphiques 9 et 10.

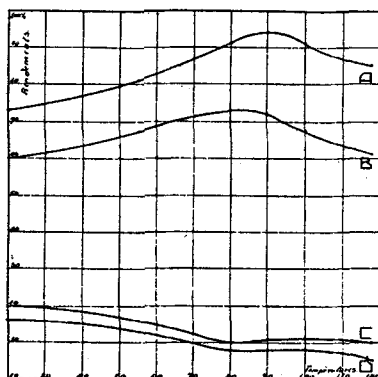
Les essais de cette série sont semblables à ceux de la précédente, à cette différence près qu'ils ont été faits en présence d'iode comme catalyseur.

Le maximum de rendement en monochlorofluorène se trouve également à 90°, mais moins accentué qu'en l'absence de catalyseur.

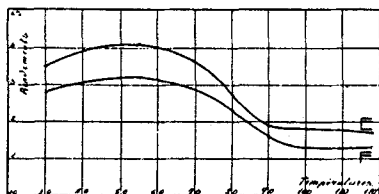
Le rendement maximum en 2-chlorofluorène est voisin de celui obtenu dans le benzène. Ce dernier dissolvant reste cependant préférable, car il est toujours difficile de récupérer l'acide acétique à l'état pur.



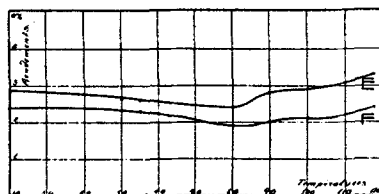
Graphique 7.



Graphique 9.



Graphique 8.



Graphique 10.

Série IX; Chloruration dans le chlorobenzène.

Ce dissolvant, excellent dans le cas du naphtalène (voir *Ferrero, Fehlmann, Corbaz*, loc. cit.) s'est révélé peu favorable pour le fluorène.

L'optimum de température se place à 80°. Au delà de cette valeur le rendement en monochlorofluorène tombe très rapidement puis remonte un peu à partir de 115°.

Le chlorobenzène présente un inconvénient sensible. Il est très difficile de l'éliminer complètement de la masse chlorée. Il ne subit pas de chloruration plus poussée.

Série X; Chloruration en présence de divers catalyseurs.

Ces essais ont été faits dans le benzène à une température de 80°. Nous nous proposons de voir s'il était possible de remplacer l'iode, trop coûteux pour des applications industrielles, par d'autres substances aussi actives et meilleur marché.

La tournure de cuivre et le chlorure ferrique nous ont donné de mauvais résultats. Le pentachlorure d'antimoine, par contre, s'est montré très favorable et presque aussi actif que l'iode¹).

REMARQUES GÉNÉRALES ET CONCLUSIONS.

Ce travail est une étude systématique de la chloruration du fluorène en phase dissoute.

Nous avons montré dans notre introduction l'intérêt certain que présentait le fluorène comme matière première pour des colorants nouveaux, principalement pour des colorants substantifs, ainsi que pour des produits pharmaceutiques.

La chloruration du fluorène a été effectuée dans divers dissolvants et constitue en somme une généralisation du procédé *Ferrero-Fehlmann-Corbaz*, mis au point par ces auteurs pour la chloruration du naphthalène.

Si nous comparons nos résultats avec ceux qu'ont obtenus *Ferrero*, *Fehlmann* et *Corbaz* en chlorant le naphthalène, on voit immédiatement que les différences de rendement en 2-chlorofluorène entre les diverses catégories de dissolvants, sont bien moins marquées que dans le cas du naphthalène. Le benzène présente cependant une nette supériorité sur les autres liquides étudiés.

Un fait assez remarquable est que l'alcool, mauvais avec le naphthalène, se montre, sinon excellent, tout au moins très favorable. Cette observation a été confirmée par *Favarger* lors de la chloruration de l'acénaphène, chloruration qui fait actuellement l'objet d'un travail de thèse de la part de cet auteur dans nos laboratoires.

Ce fait montre qu'il est prématuré de vouloir dès à présent généraliser le comportement des dissolvants vis-à-vis des substances dissoutes, pendant la chloruration.

Le rapport de dilution ne semble pas jouer un rôle aussi important qu'on aurait pu le supposer tout d'abord. La plus ou moins grande quantité de dissolvant paraît agir surtout sur la vitesse de réaction, dans un sens positif ou négatif.

La nature du dissolvant n'influence que peu l'orientation du chlore, exception faite des dérivés perchlorés (CCl_4 , CHCl_3) qui favorisent nettement la polyhalogénéation.

La température et le catalyseur exercent une action beaucoup plus décisive. Pour le naphthalène, plus on élève la température plus le rendement en monochloronaphthalène augmente et celui en dichloro diminue. On n'est limité dans cette direction que par des phénomènes d'oxydation qui commencent à se manifester aux environs de 160° .

¹) Voir à ce sujet *Wertyporoch*, A. 493, 156 (1932).

Le fluorène se comporte différemment: pour tous les dissolvants étudiés, il y a une zone optimum comprise entre 80 et 90°, en deçà et au delà de laquelle le rendement en 2-chlorofluorène baisse, et ceci d'une façon très marquée pour certains dissolvants.

Comme pour le naphthalène par contre un abaissement de température est moins nuisible en présence d'iode qu'en son absence.

Les catalyseurs ont une grande importance dans l'amélioration du rendement en dérivé monochloré. L'iode est très actif, et, comme toujours, favorise la monohalogénéation, sans accélérer pour cela semble-t-il, la vitesse de réaction. On peut le récupérer dans la plupart des dissolvants, sauf dans l'acide acétique d'où il est fort difficile à extraire.

Le chlorure ferrique agit dans le sens d'une augmentation de la polychloruration et de la formation de résines. En outre, il souille les produits lors de la distillation au vide, car il sublime en partie; il est donc peu favorable.

Le pentachlorure d'antimoine par contre est excellent et vaut l'iode à peu de chose près. On peut facilement le récupérer car il reste dans la troisième fraction. D'ailleurs son prix peu élevé permettrait de l'abandonner dans les applications techniques, ce que l'on ne pourrait pas faire avec l'iode.

Enfin nous avons vérifié que la première fraction obtenue en distillant les produits chlorés, et contenant du fluorène et du 2-chlorofluorène, pouvait être remise en oeuvre dans une opération ultérieure, sans que le 2-chlorofluorène subisse de chloruration plus poussée. On peut donc utiliser entièrement le fluorène.

Si l'on compare maintenant les résultats de la chloruration du fluorène dissous à ceux de la chloruration du fluorène fondu, on voit immédiatement les avantages du premier de ces procédés:

1) Le rendement en 2-chlorofluorène est plus élevé dans les mêmes conditions.

2) Le rendement en 2,7-dichlorofluorène est plus faible dans les mêmes conditions.

3) La quantité de résines est également beaucoup plus faible.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici tous mes remerciements à M. le Professeur *E. Briner*, Directeur des Laboratoires de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève, ainsi qu'à M. le Dr *H. Ch. Paillard*, chef de travaux, et à M. le Dr *J. Corbaz*, ancien premier assistant dans ces mêmes laboratoires, pour les utiles conseils qu'ils ont bien voulu me donner au cours de ces recherches.

Laboratoires de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève. Juillet 1932.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXVII¹⁾.

Weitere Beiträge zur Dehydrierung des Betulins, des Gypsogenins und der Siaresinolsäure. Über das Oxy-sapotalin

von L. Ruzicka, H. Brünnger, R. Egli, L. Ehmann und M. W. Goldberg.

(2. XI. 32.)

Wir haben die von uns früher²⁾ bei verschiedenen Vertretern der Polyterpene und Polyterpenoide untersuchte Dehydrierung mit Selen nach *Diels* weiter verfolgt und berichten hier über einige in-zwischen erzielte neue Ergebnisse.

Betulin. Aus den tiefsiedenden Anteilen der Dehydrierungs-produkte konnte man jetzt noch das 1,2,3,4-Tetramethyl-benzol isolieren, dessen Identifizierung durch das Dibromderivat und die bei der Oxydation erhaltene Mellophansäure sichergestellt ist. Man kann sich die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus dem von uns vorgeschlagenen²⁾ hypothetischen Kohlenstoffgerüst der Triterpene (vgl. Formel I) gut erklären, z. B. durch Zerfall der Molekel an der gestrichelten Linie im Ringe IV.

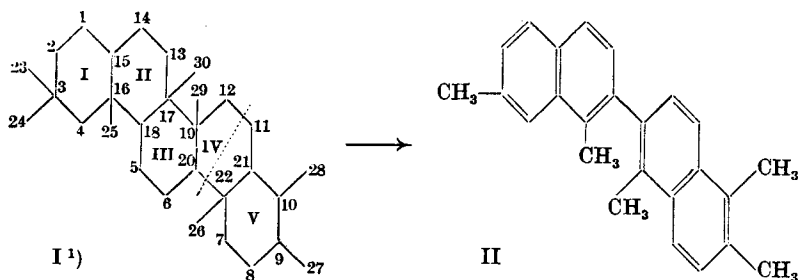
Siarsinolsäure. Auch hier konnte die Entstehung des 1,2,3,4-Tetramethyl-benzols ziemlich sichergestellt werden. Ferner wurde das von uns schon in einigen Fällen (bei Betulin, den Amy-rinen, Hederagenin, Gypsogenin) beobachtete Naphtol $C_{13}H_{14}O$ iso-liert. Schliesslich stellten wir die zwei höchstmolekularen Dehydrie-rungsprodukte, deren Formel wir früher als nicht ganz feststehend be-trachteten, in grösserer Menge her, um sie vielleicht besser reinigen zu können. Dies ist bei dem Kohlenwasserstoff, der sich durch die Bildung eines Dipikrats und Distyphnats auszeichnet, tatsäch-lich gelungen. In folgender kleinen Tabelle sind die früher und jetzt beobachteten Schmelzpunkte³⁾ (korr.) zusammengestellt:

Kohlenwasserstoff	Dipikrat	Distyphnat	Di-trinitro-benzolat
früher 138°	202°	226°	—
jetzt 143°	212°	226°	227°

¹⁾ LXXVI. Mitt. Helv. **15**, 1454 (1932).

²⁾ Siehe besonders Helv. **15**, 431 (1932), wo die ältere Literatur angegeben ist.

³⁾ Die Schmelzpunkte im experimentellen Teil sind nicht korrigiert.



Das Distyphnat, dessen Schmelzpunkt gleich beobachtet wurde, gab auch ungefähr die früher erhaltenen Analysenwerte, erschien aber unter dem Fluoreszenzmikroskop als nicht einheitlich. Beständiger als dieses Derivat erwies sich das Dipikrat und noch mehr das Di-trinitrobenzolat. Die Analysen der letzteren zwei Produkte sowie auch des Kohlenwasserstoffs selbst gaben nun Werte, die gut auf die Formel $C_{25}H_{24}$ für den Kohlenwasserstoff stimmen, die wir an Stelle der früheren „ $C_{27}H_{28}$ (?)“ setzen möchten. Obwohl die neue Formel als ziemlich gut fundiert betrachtet werden kann, möchten wir doch eine endgültige Entscheidung einer noch eingehenderen Untersuchung vorbehalten, besonders auch des bei Dehydrierung der Sumaresinolsäure entstehenden gleichen Kohlenwasserstoffs. Wenn sich die neue Bruttoformel als feststehend erweisen sollte, so scheint uns die Bedeutung dieses Kohlenwasserstoffs für die Aufklärung des Kohlenwasserstoffgerüsts der Triterpene noch zu gewinnen. Während sich die Entstehung des aus der Formel $C_{27}H_{28}$ und unter Annahme des Kohlenstoffgerüsts I ableitbaren Pentamethyl-dinaphthyl-äthans²⁾ auch durch Zusammenschweissen zweier methylierter Naphtaline hätte erklären lassen können, fällt eine solche Entstehungsweise für den Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$, für den sich aus dem Kohlenstoffgerüst I die Formel II ableiten würde, als äusserst unwahrscheinlich wohl ausser Betracht. Man müsste sich bei der Entstehung von II aus I nur die Öffnung der Bindung 5—6 in Formel I denken, die ja auch bei der Bildung des Sapotalins gesprengt werden muss³⁾.

Der Schmelzpunkt des bei der Dehydrierung der Sioresinolsäure auftretenden, am schwersten löslichen Kohlenstoffs konnte jetzt bis auf 304—305° (korr.), gegenüber 299° früher, gebracht werden. Die Analysen stimmten aber immer noch sehr gut auf die damals angenommene Formel $C_{25}H_{20}$ eines Trimethyl-picens⁴⁾.

¹⁾ Die Bezifferung behält ihren Wert, auch wenn man den Bindungsort einiger Methylgruppen ändern müsste.

²⁾ Vgl. Helv. 15, 441 (1932), Formel IX).

³⁾ Vgl. die genauen Formulierungen in Helv. 15, 441 (1932).

⁴⁾ Siehe Formel VIII in Helv. 15, 441 (1932).

Gypsogenin. Wir haben früher¹⁾ die Dehydrierung des Gypsogenins mit Selen beschrieben und uns damals mit der Isolierung des von *Ruzicka* und *Huyser* zuerst bei der Dehydrierung der Amyrine²⁾ erhaltenen Sapotalins, des Hauptproduktes der Dehydrierung, begnügt.

Im Juliheft 1931 dieser Zeitschrift³⁾ hatten wir angegeben, dass die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs von uns als die des 1,2,7-Trimethyl-naphtalins festgestellt wurde. Das am 1. Februar des laufenden Jahrganges ausgegebene Heft⁴⁾ enthielt dann die Beschreibung der Synthese des Sapotalins, deren Veröffentlichung wir so lange zurückgehalten hatten, um sie zusammen mit der aller anderen noch unbekanntem Trimethyl-naphtaline bringen zu können, deren Kenntnis uns für die völlige Sicherstellung der Formel erwünscht erschien⁵⁾. *Späth* und *Hromatka*⁶⁾ reichten am 21. Februar d. J. der Wiener Akademie ein Manuskript ein, das genau die gleiche Synthese des Sapotalins enthält, wie die von uns beschriebene, ohne diese Tatsache zu erwähnen. Diese Autoren nahmen sogar folgenden Satz in ihre im Juni erschienene Abhandlung auf: „Über die Stellung der Methylgruppen in der Sapotalinmolekel konnten von *Ruzicka* keine Aussagen gemacht werden.“ Zur vollständigen Charakterisierung dieses Vorgehens sei betont, dass den beiden Autoren selbstverständlich unsere vorausgehenden Abhandlungen bekannt waren, denn sie mussten unsere Arbeiten genau verfolgen, nachdem sie glaubten, uns bei der Konstitutionsaufklärung des Sapotalins helfen zu sollen⁷⁾.

Wir haben nun auch die Untersuchung der Produkte der Dehydrierung des Gypsogenins fortgesetzt. Im Vorlaufe wurde das 2,7-Dimethyl-naphtalin nachgewiesen und in den höheren Anteilen das Naphtol $C_{13}H_{14}O$. Ausser diesen schon in verschiedenen Fällen von uns aufgefundenen Verbindungen war noch ein Gemisch von Naphtalinkohlenwasserstoffen anwesend, woraus sich bisher einer von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}$ über das Pikrat und Styphnat isolieren liess, dessen Reinheitsgrad vorläufig ungewiss bleibt, so dass sich noch nicht entscheiden lässt, ob derselbe von dem früher in anderen Fällen beobachteten $C_{14}H_{16}$ wirklich verschieden ist, wie man aus dem rund 20° tiefer liegenden Schmelzpunkt des Pikrats und Styphnats schliessen könnte. Aus dem schwerstlöslichen Anteil der Dehydrierung erhielten wir den Kohlenwasserstoff vom Smp. 304° (korr.), der nach Smp., Mischprobe und Analyse mit dem bei verschiedenen anderen Dehydrierungen auftretenden $C_{25}H_{20}$ identisch ist. Den gleichen Kohlenwasserstoff haben auch *Späth* und *Hromatka*⁸⁾ beschrieben und eine auf diese Formel stimmende Analyse angeführt.

¹⁾ R. 48, 1018 (1929).

³⁾ Helv. 14, 811 (1931).

²⁾ A. 471, 21 (1929).

⁴⁾ Helv. 15, 141 (1932).

⁵⁾ Die genaueren Gründe haben wir damals angegeben.

⁶⁾ M. 60, 117 (1932).

⁷⁾ Da *Späth* und *Hromatka* die Anwesenheit der homologen Kohlenwasserstoffe neben dem Sapotalin entgangen ist (vgl. unten), so ist die Oxydation ihres „Sapotalins“ ein ziemlich wertloser Versuch, da die anderen Kohlenwasserstoffe die gleichen Oxydationsprodukte wie Sapotalin liefern.

⁸⁾ l. c. Die beiden Autoren geben in dieser Arbeit nur einzelne Analysen für 5 verschiedene Kohlenwasserstoffe an und erwähnen eine Formel lediglich für das Sapotalin. Die Anwesenheit des $C_{12}H_{12}$, $C_{13}H_{14}O$ und $C_{14}H_{16}$ haben dieselben nicht beobachtet.

Ferner haben wir aus der im Hochvakuum bei etwa 200° siedenden Fraktion einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 117—118° (korr.) isoliert, den *Späth* und *Hromatka* auch beobachteten. Die von diesen Autoren angeführten Analysenwerte für den Kohlenwasserstoff (Smp. 116°) und sein Pikrat (Smp. 213—215°), sowie das von uns analysierte Styphnat (Smp. 228—229°, korr.) stimmen für einen Kohlenwasserstoff C₂₇H₂₈ und sein Dipikrat und Distyphnat. Diese Formel muss vorläufig als ungewiss gelten und soll noch weiter geprüft werden. Jedenfalls scheint sicher zu sein, dass dieser Kohlenwasserstoff verschieden ist von dem aus Siarésinolsäure erhaltenen C₂₅H₂₄ und wir halten es nicht für ausgeschlossen, dass in C₂₇H₂₈ ein Dinaphtyläthan¹⁾ vorliegen könnte. Vorausgesetzt wäre dabei im tetracyclischen Gypsogenin die gleiche Anordnung der vier Ringe wie beim Tetracyclo-squalen²⁾.

Das Naphtol C₁₃H₁₄O, das bei der Zinkstaubdestillation Sapatalin liefert, und schon aus einer Reihe von Triterpenen und dem Triterpenoid Gypsogenin erhalten wurde, scheint uns von besonderer Bedeutung für die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen diesen Verbindungen zu sein, die ja auf Grund des Auftretens der gleichen Dehydrierungsprodukte in den meisten Fällen recht enge sein dürften. Die Bildung des Oxy-sapatalins deutet darauf hin, dass die sekundäre Hydroxylgruppe, deren Anwesenheit auf Grund der üblichen Nachweismethoden schon bekannt war, bei diesen Verbindungen immer am gleichen Ort gebunden ist. Je eine ausgehend vom Betulin und vom Hederagenin durchgeführte Reaktionsreihe ist geeignet, noch weiteren Einblick in die Umgebung der sekundären Alkoholgruppe der Triterpene zu gewähren³⁾. *Dischendorfer* und *Juvan*⁴⁾ haben u. a. durch Herstellung einer m-Nitrobenzylidenverbindung aus Allo-betulon gezeigt, dass neben der Ketogruppe eine sterisch nicht gehinderte⁵⁾ CH₂-Gruppe anwesend sein muss. Ferner haben *Jacobs* und *Gustus*⁶⁾ bewiesen, dass im Hederagenin die primäre und die sekundäre Hydroxylgruppe in 1,3-Stellung zueinander stehen müssen. In den Ringen I und II des Kohlenstoffgerüsts I kommen danach nur zwei Möglichkeiten für den Bindungsort der sekundären Hydroxylgruppe in Betracht, nämlich 2 oder 13. Wir

¹⁾ Typus der Formel IX, *Helv.* 15, 441 (1932).

²⁾ Formel IV, *Helv.* 15, 441 (1932).

³⁾ Voraussetzung ist dabei natürlich, dass das Oxy-sapatalin nicht durch irgendeine sekundäre Reaktion bei der Dehydrierung gebildet wird.

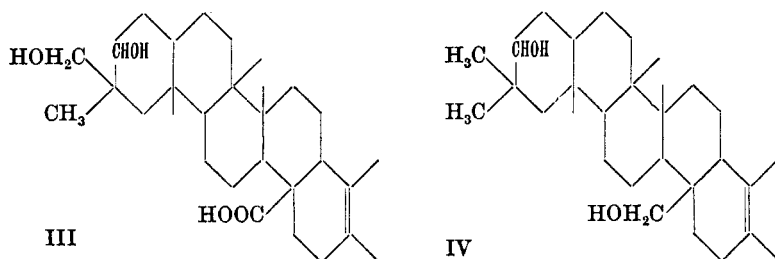
⁴⁾ *M.* 56, 272 (1930).

⁵⁾ Die beiden Autoren schliessen nur auf eine benachbarte CH₂-Gruppe, uns scheint jedoch die oben gemachte weitergehende Einschränkung auf eine „sterisch nicht gehinderte“ Gruppe erlaubt zu sein, was durch die oben angegebenen Schlussfolgerungen aus dem Verhalten des Hederagenins bestätigt wird.

⁶⁾ *J. Biol. Chem.* 69, 641 (1926).

sind damit beschäftigt, die beiden Möglichkeiten durch die Synthese der entsprechenden zwei Oxy-sapotaline zu prüfen.

Man kann dann noch eine weitere teilweise Aussage machen über die Art der Bindung der Carboxylgruppe beim Hederagenin und den anderen Triterpencarbonsäuren, sowie der primären Alkoholgruppe beim Betulin. Es ist wahrscheinlich, dass die Bindungsart beider Gruppen die gleiche ist, da die Säuren nach *Winterstein*¹⁾ sowie nach *Kitasato* und *Sone*²⁾ zur Lactonbildung neigen und da das Betulin nach *Schulze* und *Pieroh*³⁾ ins Allo-betulin überführbar



ist, wobei in beiden Fällen die sauerstoffhaltige Gruppe mit der Doppelbindung unter Entstehung eines Ringes (Lacton- bzw. Oxyd- ring) reagiert. Wir möchten unter Benützung unseres hypothetischen Kohlenstoffgerüsts der Triterpene die eben auseinander- gesetzten Schlussfolgerungen durch zwei hypothetische Formelbilder für Hederagenin (III) und Betulin (IV) verdeutlichen⁴⁾. Es wurden dabei die funktionellen Gruppen, die zueinander keine Beziehungen zeigen, einfach in zwei verschiedene Ringe untergebracht; es könnten dies natürlich auch gewisse andere Ringe sein, als die von uns vor- läufig angenommenen. Wir sind damit beschäftigt, durch die genauere Untersuchung der anderen Dehydrierungsprodukte und die weitere Ausdehnung der Abbaureaktionen der Triterpene selbst die Einzelheiten in den obigen Formeln genauer festzulegen.

Zum Schluss noch eine Bemerkung über die Begriffe „Terpenoid“ und „Polyterpenoid“. Die letztere Bezeichnung haben wir besonders für Körper, die den Triterpenen ähnlich sind, wie z. B. das Gypso-genin und die Sterine, vorgeschlagen⁵⁾ und den ersteren für

¹⁾ *Winterstein* und *Wiegand*, Z. physiol. Ch. **199**, 46 (1931) und folgende Abhandlungen.

²⁾ *Acta phytochimica* **6**, 179 (1932) und folgende Abhandlungen.

³⁾ *B.* **55**, 2332 (1922).

⁴⁾ Es haben schon *Kitasato* und *Sone*, l. c., versucht, vorläufige Formeln für Hederagenin und Oleanolsäure (eine Oleanolsäureformel ergäbe sich z. B. aus obiger Hederagenin-formel III durch Weglassen des primären Hydroxyls) ausgehend von unserem hypothetischen Kohlenstoffgerüst I abzuleiten, aber wie uns scheinen will, in ungeeigneter und den Tatsachen nicht völlig Rechnung tragender Weise.

⁵⁾ *Helv.* **14**, 811 (1931).

terpenähnliche Körper im allgemeinen¹⁾. *Wagner-Jauregg*²⁾ hat, ohne unsere Definitionen zu erwähnen, die Bezeichnung „Terpenoid“ auch noch auf Körper ausgedehnt, die wohl in einem Teil der Molekel terpenartigen Bau, d. h. 5 Kohlenstoffatome als Isopentangerüst, aufweisen, aber sonst unbedingt zu anderen Körperklassen zu rechnen sind, wie z. B. das Rotenon u. a. Da die Bezeichnung „Terpenoid“ nur einen Sinn hat, wenn man damit Klassifizierungsprinzipien verbindet, so ist ohne weiteres klar, dass eine übertriebene und unberechtigte Ausdehnung des „Terpenbegriffes“ im Sinne von *Wagner-Jauregg* abzulehnen ist, denn sonst müssten letzten Endes auch z. B. Toluol, Leucin und Isoamylalkohol zu den „Terpenoiden“ zu zählen sein, was wohl zu vermeiden ist.

Experimenteller Teil.

Dehydrierung des Betulins.

(*H. Brünnger*).

1,2,3,4-Tetramethyl-benzol. Die von der Dehydrierung einer grösseren Menge Betulin herrührende bei 80—100° (12 mm) siedende Fraktion gab in methylalkoholischer Lösung durch Abkühlen auf —15° ein in grossen goldgelben Nadeln krystallisierendes Pikrat, das roh bei 82—84° schmolz. Nach einmaligem Umlösen aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt³⁾ auf 88—89° und blieb bei weiterem Umkrystallisieren konstant. Zur Analyse wurde über Nacht im Vakuumexsikkator getrocknet.

4,510 mg Subst. gaben 8,69 mg CO₂ und 1,89 mg H₂O
 C₁₆H₁₇O₇N₃ Ber. C 52,87 H 4,72%
 Gef. „ 52,55 „ 4,69%

Beim Liegen des Pikrats an der Luft beginnt der Kohlenwasserstoff bald zu verdunsten und es bleibt nach einiger Zeit reine Pikrinsäure zurück. Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff betrug nur etwa $\frac{1}{10}$ der Ausgangsfraktion. Der Siedepunkt lag bei etwa 200°. Zur Analyse wurde über Natrium destilliert.

3,091 mg Subst. gaben 10,15 mg CO₂ und 2,92 mg H₂O
 2,910 mg Subst. gaben 9,55 mg CO₂ und 2,725 mg H₂O
 C₁₀H₁₄ Ber. C 89,48 H 10,52%
 Gef. „ 89,56; 89,50 „ 10,59; 10,48%

$d_4^{22} = 0,9107$, $n_D^{22} = 1,5213$, M_D Ber. für C₁₀H₁₄ $\sqrt[3]{\bar{v}} = 44,78$, Gef. = 44,86

Dibromverbindung. Wenige mg des Kohlenwasserstoffs wurden mit etwas Brom verrieben, wobei sofort heftige Reaktion unter Bildung eines festen Produkts stattfindet. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte den Smp. auf 203—204°.

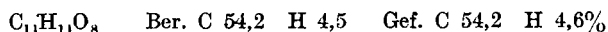
¹⁾ Annual Review of Biochemistry 1, 581 (1932).

²⁾ A. 496, 52 (1932).

³⁾ Den gleichen Schmelzpunkt geben *L. Smith* und *Mac Dougall*, Am. Soc. 51, 3001 (1929) an.

Mit der bei der gleichen Temperatur schmelzenden Dibromverbindung¹⁾ des 1, 2, 3, 4-Tetramethyl-benzols gemischt tritt keine Schmelzpunktsdepression ein. Bemerkenswert ist, dass mit der bei 197—198° schmelzenden Dibromverbindung²⁾ von 1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol³⁾, die in analoger Weise bereitet war, gemischt ein Schmelzpunkt von etwa 197° beobachtet wird.

Oxydation. 0,35 g Kohlenwasserstoff wurden mit einer Lösung von 3,7 g Kaliumpermanganat und 0,6 g Kaliumhydroxyd in 65 cm³ Wasser 2 Tage in einem Ölbad von etwa 130° am Rückfluss gekocht, wonach die Violettfärbung verschwunden war. Aufgearbeitet wurde durch Zusatz von Bisulfit und Schwefelsäure. Der vollständig krystallisierende Ätherextrakt wurde mit Diazomethan verestert. Der Schmelzpunkt des Tetramethylesters lag nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 123° und stieg bei weiterem Umlösen auf 132°. Die Mischprobe mit synthetischen 1, 2, 3, 4-Benzol-tetracarbonsäure-methylester gab keine Depression.



Dehydrierung des Gypsogenins.

(M. W. Goldberg).

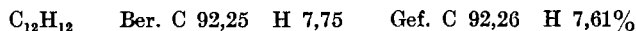
39 g Gypsogenin vom Smp. 270° wurden mit der doppelten Menge Selen bei etwa 350° 33 Stunden dehydriert. Das Reaktionsgemisch kochte man mehrmals mit Äther aus und extrahierte den Rückstand schliesslich mit Benzol. Das in Äther gelöste Produkt gab beim Destillieren folgende Fraktionen:

1) bis 165° (13 mm), 7 g 2) 125—155° (0,4 mm), 3,1 g 3) 155—225° (0,4 mm), 2,1 g.

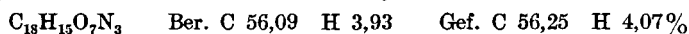
Aus der Fraktion 1 wurde das Pikrat bereitet, woraus man die aromatischen Kohlenwasserstoffe regenerierte. Eine sorgfältige Fraktionierung derselben bei 12 mm aus einem *Widmer*-Kolben lieferte folgende Anteile:

a) bis 120°, 0,1 g b) 120—123°, 0,9 g c) 123—140°, 0,5 g d) 140—147°, 1,6 g
e) etwa 160°, 0,25 g.

Während alle anderen Fraktionen flüssig blieben, krystallisiert b) grösstenteils. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man bei 96° schmelzende Krystalle, die mit 2, 7-Dimethyl-naphthalin gemischt keine Schmelzpunktsdepression gaben.



Das aus dem reinen Kohlenwasserstoff bereitete Pikrat schmolz bei 134—135° und das *Styphnat* bei 157—158°. Mit den Vergleichspräparaten trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Das Pikrat wurde analysiert.



1) *Auwers und Köckritz*, A. **352**, 319 (1907).

2) *Jannasch*, B. **8**, 356 (1875).

3) Hergestellt aus Brom-mesitylen.

Aus der Fraktion d) konnte das *Sapotalin* durch das Pikrat und Styphnat (Schmelzpunkt und Mischprobe 127° bzw. 156°) identifiziert werden.

Fraktion e lieferte ein ziegelrotes, nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 139—140° schmelzendes Pikrat. Da man aus Erfahrung wüsste, dass der früher beschriebene¹⁾ Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₆ aus einem bei dieser Temperatur schmelzenden Pikratgemisch leicht krystallisiert erhalten werden kann, wurde unser Kohlenwasserstoff regeneriert. Da er aber flüssig blieb, bereitete man daraus das Styphnat, das bei 135—136° schmolz.

C₂₀H₁₉O₃N₃ Ber. C 55,93 H 4,46 Gef. C 55,91 H 4,39%

Die Analyse stimmt also auf einen Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₆.

Fraktion 2 wurde in tiefsiedendem Petroläther bei —10° stehen gelassen, wobei sich Krystalle abschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin vom Sdp. 70—80° bei 152—153° schmolzen und bei der Mischprobe mit dem Oxy-sapotalin aus Hederagenin keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

C₁₃H₁₄O Ber. C 83,82 H 7,58 Gef. C 83,83 H 7,56%

Der Petrolätherlösung der Fraktion 2 wurde der Rest des Naphtols durch Schüttern mit *Claisen'scher* Lauge entzogen. Man isolierte daraus die pikratbildenden Kohlenwasserstoffe, über deren Fraktionierung später berichtet werden soll.

Aus Fraktion 3 schieden sich beim Stehen in Petroläther geringe Mengen des Naphtols ab, die abfiltriert wurden. Aus der Mutterlauge bereiteten wir in methylalkoholischer Lösung das Styphnat, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 223—224° schmolz und bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr änderte.

Die hier angegebenen Analysen 1 und 2 wurden mit dem frischen Präparat ausgeführt, Analyse 3 dagegen nach etwa einem Monat.

3,840 mg Subst. gaben 7,78 mg CO₂ und 1,38 mg H₂O

3,922 mg Subst. gaben 7,99 mg CO₂ und 1,45 mg H₂O

3,073 mg Subst. gaben 6,28 mg CO₂ und 1,19 mg H₂O

C₃₉H₃₄O₁₈N₈ Ber. C 55,56

H 4,06%

Gef. „ 55,25; 55,56; 55,78 „ 4,11; 4,14; 4,33%

Das rein gelbe Präparat war nach der Herstellung im Fluoreszenzmikroskop einheitlich. Nach mehreren Monaten weist es fluoreszierende Partikelchen auf.

Der aus dem reinen Styphnat hergestellte Kohlenwasserstoff wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, wobei schliesslich ein Schmelzpunkt von 115—117° erreicht werden konnte. Das daraus bereitete Pikrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Benzol-Benzin bei 207—209°.

Die durch Benzol extrahierten Dehydrierungsprodukte wurden im Hochvakuum destilliert. Aus dem über 220° siedenden Anteil konnte durch Lösen in Benzin und durch wiederholtes Umkrystalli-

¹⁾ Helv. 15, 437 (1932).

erstarrende Produkt wurde einmal aus Aceton, zweimal aus einem Aceton-Alkoholgemisch (1:1) und dann wiederholt aus einem Aceton-Pentangemisch (1:1) umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt allmählich bis auf den konstanten Wert von 141—141,5° gebracht werden konnte.

3,210 mg Subst. gaben	10,92 mg CO ₂	und	2,13 mg H ₂ O
3,020 mg Subst. gaben	10,26 mg CO ₂	und	1,99 mg H ₂ O
0,791 mg Subst. in	6,791 mg Campher	gaben eine Depression von	13,5° (im Mittel)
C ₂₅ H ₂₄	Ber. C 92,54	H 7,47%	Mol.-Gew. 324,2
C ₂₄ H ₂₂	Ber. „ 92,9	„ 7,1%	„ „ 310,2
	Gef. „ 92,77; 92,65	„ 7,42; 7,37%	„ „ 326

Zur Darstellung des Dipikrats wurden 0,2 g Kohlenwasserstoff mit 1 Mol Pikrinsäure in etwa 8 cm³ Benzol heiss gelöst. Nach dem Eindunsten auf die Hälfte krystallisiert das Pikrat aus. Sechsmaliges Umkrystallisieren aus Benzol führte zum konstanten Smp. 206,5—207,5°. Die rotbraunen Nadelchen erscheinen im Fluoreszenzmikroskop einheitlich. Zur Analyse gelangte auch noch ein Präparat vom Smp. 205—206°, das von einer anderen Darstellung herrührte. Getrocknet wurde 10 Stunden bei 0,1 mm und 20°.

205—206°.	3,181 mg Subst. gaben	6,59 mg CO ₂	und	1,19 mg H ₂ O
206,5—207,5°.	4,105 mg Subst. gaben	8,545 mg CO ₂	und	1,49 mg H ₂ O
	3,418 mg Subst. gaben	7,12 mg CO ₂	und	1,24 mg H ₂ O
C ₃₇ H ₃₀ O ₁₄ N ₆	Ber. C 56,76	H 3,87%		
	Gef. „ 56,50; 56,77; 56,81	„ 4,19; 4,06; 4,06%		

Die Additionsverbindung an Trinitrobenzol wurde in der gleichen Weise hergestellt. Die orange-gelben Krystalle schmolzen nach sechsmaligem Umkrystallisieren bei 221—222°.

3,557 mg Subst. gaben	7,72 mg CO ₂	und	1,34 mg H ₂ O
3,350 mg Subst. gaben	7,27 mg CO ₂	und	1,26 mg H ₂ O
C ₃₇ H ₃₀ O ₁₂ N ₆	Ber. C 59,18	H 4,03%	
	Gef. „ 59,19; 59,18	„ 4,22; 4,20%	

Auch das Distyphnat wurde sechsmal aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der orange-gelben Krystalle lag dann bei 219,5—220,5°.

Dieses Derivat kann zur Feststellung der Formel nicht benützt werden, da es unter dem Fluoreszenzmikroskop eine teilweise schwachblaue Fluoreszenz zeigt, also etwas freien Kohlenwasserstoff enthält.

Kohlenwasserstoff C₂₅H₂₀. Die bei 220—240° siedende Fraktion wurde in ziemlich viel reinem Benzol gelöst und etwa 20 mal mit je 50 cm³ konz. Schwefelsäure geschüttelt, wobei sich anfangs gewisse Begleitstoffe mit dunkelrotbrauner Farbe lösen. Die Benzollösung zeigt schliesslich eine starke, blaue Fluoreszenz. Nach dem Eindampfen derselben bleibt eine weisse, blaufluoreszierende Krystallmasse zurück, die bei 283—284° schmolz. Zweimalige Sublimierung bei 0,1 mm Druck und 245° erhöhte den Smp. auf etwa 289°. Sechsmaliges Umlösen aus Benzol oder einem Benzol-Acetongemisch führte zum konstanten Schmelzpunkt von 293—294°.

2,816 mg Subst. gaben	9,66 mg CO ₂	und	1,59 mg H ₂ O
2,906 mg Subst. gaben	9,97 mg CO ₂	und	1,64 mg H ₂ O
2,601 mg Subst. gaben	8,92 mg CO ₂	und	1,47 mg H ₂ O
C ₂₅ H ₂₀	Ber. C 93,70	H 6,30%	
	Gef. „ 93,56; 93,57; 93,53	„ 6,32; 6,31; 6,32%	

Zur Kenntnis des Naphtols $C_{13}H_{14}O$.

(L. Ehmman).

Zinkstaubdestillation. Das Naphtol wurde mit der zwanzigfachen Menge reinem Zinkstaub gemischt und in einem Rohre in ganz schwachem Stickstoffstrome 15 Minuten auf 400° erhitzt. Den Rohrinhalt kochte man mit Äther aus und schüttelte die ätherische Lösung mit Natronlauge. Das im Äther gelöste neutrale Öl destillierte man über Natrium und versetzte es mit einer methylalkoholischen Pikrinsäurelösung. Das erhaltene orangefarbige Pikrat schmolz bei $127-127,5^{\circ}$ und ist nach der Mischprobe identisch mit dem Sapotalin-pikrat. Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff wurde mit Trinitrobenzol umgesetzt. Die erhaltene hellgelbe Additionsverbindung schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 143° und gab mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden, aus synthetischem 1,2,7-Trimethyl-naphtalin bereiteten Trinitrobenzolat gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

3,930 mg Subst. gaben 8,59 mg CO_2 und 1,50 mg H_2O

$C_{19}H_{17}O_8N_3$ Ber. C 59,51 H 4,47 Gef. C 59,61 H 4,27%

Methyläther. Da die Umsetzung mit Diazomethan sehr langsam vor sich geht, löste man das Naphtol in einem kleinen Überschuss *Claisen'scher* methylalkoholischer Lauge (Zusammensetzung siehe oben), verdünnte es mit dem gleichen Volumen Methylalkohol und liess in der Siedehitze 1 Mol Dimethylsulfat zutropfen. Den Zusatz von Lauge und Dimethylsulfat wiederholte man noch achtmal. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und mit *Claisen'scher* Lauge gut durchgeschüttelt. Der erhaltene Methyläther schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei $89,5-90^{\circ}$. Die farblosen Blättchen fluoreszieren im ultravioletten Licht hellblau.

2,988 mg Subst. gaben 9,23 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O

$C_{14}H_{16}O$ Ber. C 84,0 H 8,0 Gef. C 84,25 H 8,24%

Das in methylalkoholischer Lösung bereitete Trinitrobenzolat besteht nach dem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel aus bei $145-146^{\circ}$ schmelzenden roten langen Nadelchen.

3,373 mg Subst. gaben 7,26 mg CO_2 und 1,27 mg H_2O

$C_{20}H_{17}O_7N_3$ Ber. C 58,4 H 4,1 Gef. C 58,7 H 4,21%

Die Mikroanalysen haben Dr. M. Furter und A. Brack ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule.

Über ein Oxyd des Carotins

von H. v. Euler, P. Karrer und O. Walker.

(4. XI. 32.)

Bevor die Funktion der Sauerstoffatome des Xanthophylls aufgeklärt und gezeigt worden war, dass dieselben in Form von Hydroxylgruppen vorliegen¹⁾, hat man bekanntlich im Xanthophyll ein Oxyd des Carotins mit ätherartig gebundenem Sauerstoff vermutet. Es war daher von Interesse, eine Verbindung dieser Art künstlich herzustellen und ihre Eigenschaften mit denjenigen der Phytoxanthine zu vergleichen.

Als ein Weg hiezu kam die Anlagerung von Sauerstoff an Carotin mittels Benzopersäure in Betracht. *R. Pummerer, L. Rebmann* und *W. Reindel*²⁾ haben vor einiger Zeit die durchgreifende Oxydation des Carotins mittels Benzopersäure beschrieben und beobachtet, dass das Pigment unter diesen Umständen 8 Mol Benzopersäure verbraucht. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte wurden nicht näher untersucht.

Bei der Einwirkung von 1 Mol Benzopersäure auf 1 Mol β -Carotin bildet sich in bescheidener Ausbeute (ca. 10—15%) ein gut krystallisiertes Carotinoxid, das sich durch chromatographische Analyse von nicht in Reaktion getretenem Carotin und von Nebenprodukten, die bei der Oxydation entstehen, trennen lässt. Dieses Carotinoxid löst sich in Benzin viel leichter als Carotin, und die Farbe der Lösung ist beträchtlich heller. Auch von Schwefelkohlenstoff wird es nicht mit der gelbroten Farbe, die der Schwefelkohlenstoff-Carotin-Lösung eigen ist, aufgenommen; die rote Nüance tritt stark zurück und weicht einer orange gelben.

Bei der Entmischungsprobe zwischen Methylalkohol und Benzin bleibt Carotinoxid fast vollständig in der Benzinphase. Es unterscheidet sich also in dieser Beziehung von den Phytoxanthinen, welche von der Alkoholschicht aufgenommen werden.

Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab keinen aktiven Wasserstoff, ein Beweis, dass der Sauerstoff oxydartig gebunden vorliegt. Der Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisierten Präparates wurde bei 161° gefunden, doch halten wir es für möglich, dass bei Verwendung grösserer Substanzmengen noch etwelche Erhöhung des Schmelzpunkts möglich ist.

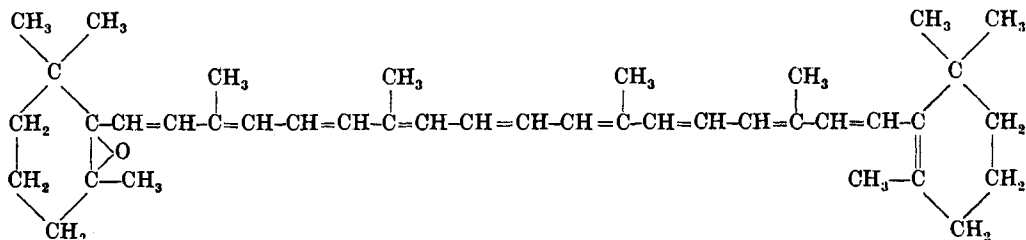
¹⁾ *P. Karrer, H. Wehrli, A. Helfenstein*, Helv. **13**, 87, 268 (1930).

²⁾ *R. Pummerer, L. Rebmann und W. Reindel*, B. **62**, 1411 (1929).

Carotinoxyd absorbiert kurzwelliger als β -Carotin. In Schwefelkohlenstoff wurden folgende Absorptionsmaxima bestimmt: 486, 456, 427 m μ . In Chloroform liegen die gemessenen Absorptionsmaxima bei 465, 437, 410, 390, 364, 320 m μ .

Der C.L.O.-Wert beträgt ca. 425.

Da die Verschiebung der im sichtbaren Teil des Spektrums liegenden Absorptionsbanden des Carotinoxyds gegenüber denjenigen des Carotins nur ca. 30—25 m μ beträgt, ist es unwahrscheinlich, dass die Anlagerung des Sauerstoffs an einer mittelständigen Doppelbindung der Carotinmolekel erfolgt und die Konjugation dadurch unterbrochen worden ist. Dies würde höchstwahrscheinlich eine viel stärkere Farbaufhellung zur Folge haben. Wir halten es im Gegenteil für möglich, dass die Anlagerung des Sauerstoffs an einer endständigen Doppelbindung des Systems konjugierter Doppelbindungen vor sich ging, d. h. also an der in dem einen Kohlenstoffring enthaltenen Doppelbindung, im Sinn der folgenden Formel:



Carotinoxyd besitzt ausgezeichnete Wachstumswirkung.

Bei Versuchen von *M. Rydbom* sind an Ratten bei Tagesdosen von 5 γ bis jetzt folgende Gewichtszunahmen gefunden worden:

Gewichtszunahme per Tag: 0,9 g; 0,7 g; 0,7 g; 0,5 g.

Die Wachstumswirkung ist also von derjenigen des Carotins nicht wesentlich verschieden; die Versuche mit kleineren Carotinoxydmengen sind noch nicht abgeschlossen. Carotinoxyd kommt also neben Carotin entweder als Provitamin in Betracht, oder es könnte neben Vitamin A ein selbständiger Wachstumsstoff sein.

Es scheint uns nicht ausgeschlossen, dass Verbindungen vom Typus des Carotinoxyds beim natürlichen Abbau der Carotinoide in den Pflanzen gebildet werden, und wir beabsichtigen daher, solche in absterbenden Pflanzenteilen, gelbem Laub usw. zu suchen.

Neben dem Carotinoxyd bildet sich bei der Einwirkung der Benzopersäure auf Carotin manchmal als Nebenprodukt in sehr geringer Menge eine Substanz, die wir für Iso-carotin halten. Dieselbe wurde allerdings nicht bei allen Ansätzen beobachtet, ihr Entstehen scheint von Zufälligkeiten abzuhängen. Die Verbindung wird

durch chromatographische Analyse von Carotin und Carotinoxyd getrennt; sie wird von Tonerde etwas weniger zurückgehalten als Carotinoxyd, dagegen stärker als Carotin, so dass sie sich im Chromatogramm zwischen die obere Carotinoxydschicht und die unterste Carotinschicht einschleibt. Nach der Ablösung und dem Umkrystallisieren zeigte die Verbindung die für Iso-carotin charakteristischen Absorptionsmaxima:

In CS_2 : 543, 504, 472 $\text{m}\mu$; in CHCl_3 : 518, 485, 455 $\text{m}\mu$ ¹⁾)

Das Auftreten des Iso-carotins als Oxydationsprodukt des Carotins bei der Einwirkung von Benzopersäure ist von erheblichem Interesse, macht aber das Entstehen dieses eigenartigen, mit Carotin isomeren Kohlenwasserstoffs, den *R. Kuhn* und *E. Lederer*¹⁾) zuerst aus dem Carotin-tetrajodid durch Acetoneinwirkung dargestellt haben, noch rätselhafter.

Experimentelles.

0,536 g Carotin ($\frac{1}{1000}$ Mol) werden in 100 cm^3 Chloroform gelöst und mit 5,2 cm^3 Benzopersäurelösung, entsprechend 0,0166 g aktiven Sauerstoffs ($\frac{1}{1000}$ Mol + 4% Überschuss), versetzt. Man lässt die Lösung 36 Stunden im Dunkeln stehen. Die ursprünglich tiefrote, durchsichtige Lösung wird gegen Ende bräunlichrot und gänzlich undurchsichtig. Die Chloroformlösung haben wir zweimal mit sehr verdünnter Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, um die gebildete Benzoesäure zu entfernen. Durch Filtrieren durch mehrere Faltenfilter wird die Lösung getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der krystallinische Rückstand wird in wenig Benzol aufgenommen und mit Methylalkohol bis zur ersten Trübung versetzt. Nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank haben wir die abgetrennten Krystalle abgesogen, mit Methylalkohol nachgewaschen und in ca. 50 cm^3 Petroläther gelöst. Diese Lösung wird in üblicher Weise der chromatographischen Analyse an Fasertonerde nach *Tswett* unterworfen.

Das Chromatogramm zeigt folgendes Bild: Zuerst eine ca. 1 cm breite Schicht von rötlichgelber Farbe. Ihr folgt eine 4—5 cm breite Schicht von einheitlich gelber Färbung. Nach einer bisweilen nahezu $\frac{1}{2}$ cm tiefen fast farblosen Zone beobachtet man eine dritte Schicht, die lachsrote Färbung zeigt und meist etwa 2—3 cm breit ist. Nach einer gegen 2 cm tiefen ausgewaschenen Zone folgt eine letzte Schicht. Sie ist intensiv gelbroth gefärbt. Ein Teil des

¹⁾ *R. Kuhn* und *E. Lederer*, *Naturwiss.* **19**, 306 (1931); *B.* **65**, 637 (1932).

²⁾ Vgl. *P. Karrer*, *K. Schöpp*, *R. Morf*, *Helv.* **15**, 1158 (1932). Infolge eines Druckfehlers findet sich hier S. 1172 das zweite Absorptionsmaximum in CHCl_3 -Lösung als 586 $\text{m}\mu$ angegeben statt 486 $\text{m}\mu$.

in dieser Zone adsorbierten Farbstoffs wird beim Auswaschen mit Petroläther herausgelöst.

Darauf werden die einzelnen Schichten vorsichtig getrennt, mit 90-proz. Methylalkohol eluiert und die adsorbierten Farbstoffe in Petroläther übergeführt. Aus I konnten wir bisher keinerlei kristallisierte Substanzen erhalten; es handelt sich vermutlich um ein Gemisch höherer Oxydationsprodukte.

Aus II verbleiben nach dem Abdampfen des Petroläthers ca. 80 mg eines hellroten, kristallisierten Körpers, den wir zuerst aus Benzol/Methylalkohol und darauf mehrmals aus Petroläther umkristallisierten. Wir erhielten ca. 30—70 mg einer gelblichroten, kristallisierten Substanz, die bei 160—161° schmilzt. Nach der Analyse liegt ein Carotinmonoxyd vor.

4,794 mg Subst. gaben	15,290 mg CO ₂	und	4,370 mg H ₂ O
C ₄₀ H ₅₆ O	Ber. C 86,94	H 10,01%	
	Gef. „ 86,98	„ 10,20%	

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff* fiel negativ aus.

Absorptionsspektren:

in CS ₂	486, 456 (427) m μ
in CHCl ₃	465, 437, 410, 390, 364, 320 m μ

Der aus der dritten Schicht isolierte Farbstoff wurde zur weiteren Reinigung ein zweites Mal an Fasertonerde adsorbiert. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte aus der lachsroten Hauptschicht ein dunkelroter Farbstoff in geringer Menge gewonnen werden. Wir haben ihn ebenfalls aus Benzol/Methylalkohol und schliesslich aus Petroläther umkristallisiert. Der so gereinigte Farbstoff schmolz gegen 180°. Die erhaltene Menge war für weitere Reinigung zu klein. Das Absorptionsspektrum dürfte aber das Vorliegen von Isocarotin sehr wahrscheinlich machen.

Absorptionsspektrum:

in CS ₂	542, 503, 472 m μ
in CHCl ₃	518, 486, 455 m μ

Stockholm und Zürich, Chemische Institute der Universitäten.

Oxydationen mit Fluor XIX¹⁾.

Über die Einwirkung von Fluor auf wässrige Lösungen von Ammoniak und von Ammoniumcarbonat

von Fr. Fichter und A. Goldach.

(25. X. 32.)

1. Das Problem.

Die seit etwa zehn Jahren hier ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von Fluorgas auf die wässrigen Lösungen verschiedener Stoffe haben ergeben, dass mit dem genannten Reagens sehr weitgehende Oxydationseffekte erzielt werden können, ähnlich den bisher nur durch elektrochemische Oxydation an Platinanoden erreichten Wirkungen, wie Bildung von Persulfaten und Perphosphaten, von Kobalt(III)sulfat, Silber-peroxyd-nitrat, von Schwefeltetroxyd aus Schwefelsäure, von Äthan aus Acetat usw. Dies veranlasste uns zu Versuchen über die Oxydation von wässrigem Ammoniak mit Fluor.

O. Ruff hat bei seinen schönen Arbeiten über die Gewinnung von Stickstoff-fluorid²⁾ durch Elektrolyse von Mischungen aus Ammoniumfluorid und wasserfreier Flussäure betont, dass die erste Bedingung für das Gelingen des Versuchs das möglichste Fernhalten von Wasser ist. Bei Gegenwart von Wasser erhält man an der Anode an Stelle der Stickstoff-fluoride Stickstoffoxyde (N_2O , NO , N_2O_3). Hier finden wir also bereits eine Angabe über die Oxydation von Ammoniak bei Anwesenheit von Wasser durch Fluor.

Andrerseits haben *H. v. Wartenberg* und *Gertrud Klinkott*³⁾ bei der Einwirkung von Sauerstoff-fluorid auf Ammoniak die Bildung von Salpetersäure festgestellt; das Sauerstoff-fluorid dürfte in wässriger Lösung dem Fluor ähnlich wirken.

Bei der grossen Ähnlichkeit der Oxydation von wässrigen Lösungen durch Fluor mit der anodischen Oxydation erwarteten wir beim Fluorieren von Ammoniak und Ammoniumcarbonat die Bildung von Hyponitrose, bzw. von Stickoxydul neben Nitrit und Nitrat und Stickstoff, wie sie *G. Oesterheld*⁴⁾ aus ammoniakhaltigem Ammoniumcarbonat an der Platinanode erhalten und in ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht hat. Diese Erwartungen sind teilweise erfüllt, teilweise sogar übertroffen worden.

¹⁾ XVIII, vgl. *Helv.* **14**, 862 (1931).

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **198**, 32 (1931).

³⁾ *Z. anorg. Ch.* **193**, 413 (1930).

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* **86**, 105—142 (1914).

2. Methodisches.

Sowohl für die Gehaltsbestimmung des Fluorstroms als für die Einwirkung von Fluor auf Ammoniumcarbonat und auf Ammoniak haben wir eine Verbesserung an der früheren Apparatur angebracht. Auch wenn man das Fluorgas in kleinen Bläschen in die wässrigen Lösungen eintreten lässt und es durch einen raschlaufenden Rührer¹⁾ (4000 Touren/Minute) sofort an der Mündung fein verteilt, so entweicht immer noch unverbrauchtes, am Geruch ohne weiteres kenntliches Gas.

Wir brachten darum am Platineinleitungsrohr drei nach unten flach gewölbte Bakelitschalen in ca. 5 mm Entfernung voneinander an, mit gegen oben zunehmenden Durchmessern (25, 30, 40 mm). Alle drei Schalen sind mit feinen Löchern versehen; das Fluor sammelt sich zunächst unter der untersten, bis die Blase eine gewisse Grösse erreicht hat, steigt dann durch die Bohrungen in das nächste Stockwerk usw. Das Gas bleibt so längere Zeit in Berührung mit der zu oxydierenden Lösung und es entweicht kaum mehr unverbrauchtes Fluor.

Da alle Versuche in alkalischer Lösung²⁾ durchgeführt wurden (d. h. in ammoniakalischer für die eigentlichen Versuche, in kaliumhydroxydhaltiger für die Gehaltsbestimmung³⁾), so kamen einfache Glasgefässe zur Anwendung.

3. Qualitative Erkennung der Oxydationsprodukte.

Beim Fluorieren von Ammoniumcarbonatlösungen fanden wir als gelöste Produkte Hydrazin, Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat, als gasförmige Produkte Stickoxydul, Stickstoff und Sauerstoff.

Das Fluorieren von Ammoniaklösungen liefert mit Ausnahme von Ammoniumnitrat dieselben Produkte, doch sind die Versuche dadurch erschwert, dass je nach der Konzentration der Ammoniaklösung, je nach der Stärke des Fluorstroms und je nach der Temperatur Feuererscheinungen und Explosionen auftreten.

Das interessanteste Produkt ist zweifellos das Hydrazin; sein Nachweis sei darum etwas näher geschildert. Das erste, was an den fluorierten Lösungen auffällt, ist ihre Reduktionskraft gegenüber Lösungen von Quecksilber(II)salzen und Silbersalzen, sowie gegenüber *Fehling'scher* Lösung. Diese Reduktionen könnten an sich auch durch Hydroxylamin bewirkt sein; gerade Hydroxylamin ist als erstes Oxydationsprodukt des Ammoniaks äusserst wahrscheinlich, ja es ist in der *Oesterheld'schen* Arbeit direkt postuliert worden. Allein das fragliche Reduktionsmittel reduzierte auch saure Tetra-chloraurisäurelösungen sofort, was nach *Gmelin-Kraut-Friedheim*⁴⁾ und nach unsern eigenen Beobachtungen für Hydrazin im Gegensatz zum Hydroxylamin kennzeichnend ist.

Eine völlig eindeutige Reaktion des Hydrazins ist die Bildung von Benzalazin mit Benzaldehyd; wir haben diese darum sowohl zum qualitativen Nachweis als zur quantita-

¹⁾ Helv. **13**, 716 (1930).

²⁾ die bei längerer Berührung den Bakelit etwas angreift.

³⁾ Helv. **13**, 714 (1930).

⁴⁾ Hdb. I, I, 196 (1907); das bekannte Lehrbuch von *K. A. Hofmann* (6. Aufl., 1928, S. 136) schreibt die Fähigkeit der Reduktion von Gold(III)chlorid in saurer Lösung speziell Hydroxylaminsalzen zu, allein mit diesen tritt die Reduktion nur langsam, meist erst beim Stehen oder Erwärmen ein.

tiven Bestimmung herangezogen¹⁾. Das bei den verschiedenen Versuchen angesammelte Benzalazin wurde aus Alkohol umkristallisiert (gelbliche Krystalle) und schmolz bei 93—94°; *Curlius* und *Jay*²⁾ geben 93° an.

4,390 mg Subst.	gaben 13,035 mg CO ₂ und 2,235 mg H ₂ O	
4,785 mg Subst.	gaben 14,200 mg CO ₂ und 2,425 mg H ₂ O	
4,670 mg Subst.	gaben 0,5815 cm ³ N ₂ (15°, 708 mm)	
4,740 mg Subst.	gaben 0,5880 cm ³ N ₂ (16°, 708 mm)	
C ₁₄ H ₁₂ N ₂	Ber. C 80,73	H 5,80 N 13,46%
	Gef. „ 80,98; 80,94	„ 5,69; 5,67 „ 13,75; 13,65%

4. Analytische Trennungen und Bestimmungen.

Wir beschränken die Besprechung zunächst auf die Bestimmung der in Lösung vorhandenen Bestandteile Hydrazin, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat, neben überschüssigem Ammoniumcarbonat oder Ammoniak. An sich wäre das Hydrazin nach dem Verjagen des Ammoniaks im Vakuum in Gegenwart von Kaliumhydroxyd gasvolumetrisch durch die Oxydation mit Mercurioxyd bestimmbar. Doch spricht gegen die Methode der Übelstand, dass das Vertreiben des freien oder des durch die Kalilauge aus den Ammoniumsalzen freigemachten Ammoniaks längeres Erwärmen der Lösung erfordert, wobei die Gefahr der Zersetzung wenigstens eines Teils des Hydrazins nicht zu umgehen ist. Ohne Vertreiben des Ammoniaks aber gibt die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung unbrauchbare Werte.

In saurer Lösung ist die Bestimmung von Hydrazin mit Hilfe aller möglichen Oxydationsmittel bequem durchführbar. Aber an eine derartige Methode war nicht zu denken, weil die freigemachte salpetrige Säure mit Hydrazin reagiert, und zwar in einer von der Wasserstoffionenkonzentration abhängigen Weise, wie *F. Sommer* und *H. Pinkas*³⁾ gezeigt haben. Das von *F. Sommer*⁴⁾ vorgeschlagene quantitative Verfahren zur Bestimmung von Hydrazin neben Nitrit durch jodometrische Titration in bicarbonathaltiger Lösung kam für uns nicht in Betracht, da Ammoniak ebenfalls mit Jod reagiert.

So sind wir schliesslich dazu übergegangen, das Hydrazin in Form von Benzalazin zu fassen und zu wägen. Zu der in einem *Erlenmeyer*-Kolben befindlichen Mischung von Ammoniak bzw. Ammoniumcarbonat, Hydrazin, Ammoniumnitrit und gegebenenfalls Ammoniumnitrat werden ein paar Tropfen Benzaldehyd gegeben; ein Überschuss ist zu vermeiden wegen der Gefahr der Auflösung von Benzalazin. Man schüttelt darauf eine Stunde lang auf der Maschine, sammelt das ausfallende gelbliche Benzalazin auf einem Glasfiltertiegel, wäscht es 3—4 mal mit Wasser, trocknet bei 80—85° und wägt. In den ammoniakhaltigen Lösungen könnte sich aus dem Benzaldehyd auch Hydrobenzamid C₂₁H₁₈N₂, Smp. 110°, bilden, doch entsteht dieses Produkt nur langsam und stört darum nicht. In der Tat besitzt das erhaltene Benzalazin jedesmal sofort den richtigen Smp. 93—94° schon direkt nach der Fällung.

Kontrollversuche mit eingewogenen Mengen von Hydrazinsulfat zeigten, dass in einem Volumen von 300—400 cm³ 0,02—0,04 g Hydrazin mit Fehlbeträgen bis zu etwa 4% bestimmt werden können, vorausgesetzt, dass die Lösung vor der Fällung durch Verdünnung auf eine Ammoniak-Konzentration von etwa 0,1-n. gebracht wurde. Der Unvollkommenheit der Fällung, die auf der ungenügenden Schwerlöslichkeit des Benzalazins beruht, stehen als Vorteile die absolute Eindeutigkeit der Reaktion und die Ausführbarkeit fast unmittelbar nach der Fluorierung gegenüber. In neutraler und saurer Lösung sind die Fehler viel grösser und steigen bis über 40%. Auf alle Fälle gibt die Methode vergleichbare Werte und erlaubt uns, den Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Hydrazinbildung zu prüfen.

¹⁾ Vgl. *G. Bredig* und *A. Koenig*, *Naturwiss.* **16**, 493 (1928).

²⁾ *J. pr.* [2] **39**, 44 (1889).

³⁾ *B.* **49**, 259 (1916); vgl. *E. Oliveri-Mandalà*, *G.* **51**, II, 201 (1922).

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* **83**, 119 (1913).

Zur Bestimmung von Nitrit und Nitrat verfahren wir folgendermassen. Nach Beendigung der Fluorierung wurde die Lösung auf 150 cm³ aufgefüllt und in drei gleiche Teile geteilt, deren erster nach geeigneter Verdünnung zur Bestimmung von Hydrazin diente.

Im zweiten Teil der Lösung wurde das Hydrazin durch Zusatz von Jod und Natriumbicarbonat zerstört, dann das Ammoniak durch Eindampfen in alkalischer Lösung vertrieben und im Rückstand die Summe von Nitrat plus Nitrit nach *Devarda* bestimmt.

Die dritte Portion endlich wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, wobei Kohlendioxyd und Ammoniak aus dem Ammoniumcarbonat, und Stickstoff aus dem Ammoniumnitrit entweichen. Hierauf wird noch 45 Minuten lang auf 110° erhitzt, zur völligen Zersetzung des Ammoniumnitrits, und endlich der Rückstand in Wasser gelöst und das Hydrazin mit Jod und Natriumbicarbonat oxydiert. Zum Schluss ist noch das dem Ammoniumnitrat entsprechende Ammoniak durch Eindampfen der alkalisch gemachten Lösung im Vakuum zu vertreiben, und im Rückstand kann dann das Nitrat allein nach *Devarda* bestimmt werden. Das Nitrit ergibt sich aus der Differenz zwischen der zweiten und dritten Analyse.

Beim Zersetzen des Ammoniumnitrits auf dem Wasserbad und durch Erhitzen auf 110° geht etwas Ammoniumnitrat verloren. Aber in 4 Stunden macht dies erst etwas mehr als 1⁰/₁₀₀ aus, während wir nur 45 Minuten lang erhitzten.

Es muss überhaupt betont werden, dass unsere Ausbeutezahlen keinen Anspruch auf grosse Präzision erheben. Es kam uns in erster Linie auf vergleichbare Werte und auf qualitative Sicherheit an, weil gerade die Bildung von Hydrazin eine Überraschung war.

5. Bestimmung der gelösten Produkte der Fluorierung von Ammoniumcarbonatlösung.

Die bei Zimmertemperatur (18°) gesättigte Ammoniumcarbonatlösung wies folgende Zusammensetzung auf:

5 cm³ enthalten 0,5309 g CO₂ und 0,2225 g NH₃, ein Liter demnach 106,18 g CO₂ und 44,5 g NH₃, oder die Lösung ist 4,82-n. an CO₃'' und 2,61-n. an NH₄·; sie entspricht also angenähert der Formel NH₄HCO₃, bei der zwei Val CO₃'' auf ein Val NH₄· kommen; das gefundene Verhältnis ist 2 : 1,08.

Die Sättigung der Lösung wurde während des Fluorierens durch gelegentliche Zugabe von festem Ammoniumcarbonat möglichst aufrechterhalten.

Bei diesen Versuchen konnten die verschiedenen Faktoren nicht in weiten Grenzen geändert werden, denn bei Temperaturen unter 3° nimmt die Löslichkeit des Ammoniumcarbonats zu stark ab, und bei über 35° beginnt sein Zerfall unter Abgabe von Kohlendioxyd merklich zu stören.

In Tabelle I sind zwölf Versuche zusammengestellt in drei Gruppen, bei den Temperaturen 3°, 18° und 35° und mit den Versuchszeiten von ½ Stunde, 1 Stunde, 3 Stunden und 5 Stunden. Wir geben die Fluormenge in cm³ 0.1-n. Thiosulfat, das NO₃' , das NO₂' und das N₂H₄ in mg.

In diesen Zahlen stecken die häufig auftretenden Unregelmässigkeiten, die bei Versuchen mit Fluor stets zu beobachten sind, wegen der Inkonstanz des Gasstroms und wegen lokaler Erwärmung an der Mündung des Einleitungsrohrs, die infolge der Unbeständigkeit des Ammoniumnitrits und des Hydrazins zu Verlusten führt. Selbstverständlich kommt auch die Unvollkommenheit der Analysenmethode zum Ausdruck. Allein man kann doch aus der Tabelle wichtige Schlüsse ziehen.

Tabelle I.

Vers.- Nr.	Zeit	Temp.	Fluor	NO ₃ ' mg	NO ₂ ' mg	N ₂ H ₄ mg	Ausbeute bezogen auf Fluor in %		
							NO ₃ '	NO ₂ '	N ₂ H ₄
1	30'	3°	221,34	30,1	2,4	—	17,5	1,1	—
2	1 h	3°	442,68	53,9	4,1	3	15,7	1,2	0,4
3	3 h	3°	1370,88	111,6	17,9	4,2	10,4	1,7	0,2
4	5 h	3°	2142	250,1	14,2	3,9	15,1	0,8	0,1
5	30'	18°	214,2	24,1	9,6	4,8	14,5	5,9	1,4
6	1 h	18°	446,88	40,9	5,5	10,5	12,1	1,6	1,5
7	3 h	18°	1413,72	187,8	49,6	19,2	17,1	4,6	0,8
8	5 h	18°	2213,4	331,0	57,5	27,3	19,3	3,4	0,7
9	30'	35°	236,28	33,4	0,9	12,9	18,2	0,5	3,4
10	1 h	35°	472,56	213,9	22,0	26,7	58,4	6,1	3,5
11	3 h	35°	1370,88	225,0	42,7	94,2	21,2	4,0	4,2
12	5 h	35°	2248,8	297,6	41,4	162,9	17,1	2,4	4,5

Die Ausbeute an Nitrat wächst mit der Zeit, jedoch nicht proportional derselben. Beim Nitrit ist die Ausbeute nach fünf Stunden gleich oder kleiner als nach 3 Stunden. Beim Hydrazin hinwiederum nimmt sie wenigstens bei 35° regelmässig zu mit der Versuchsdauer.

Die Erhöhung der Temperatur fördert am meisten die Ausbeute an Hydrazin, während beim Nitrit, namentlich bei längerer Dauer, das schon Vorhandene infolge von Zersetzung zu Stickstoff und Wasser wieder schwindet. Da das Nitrit die Vorstufe des Nitrats ist, macht sich der ungünstige Einfluss der höheren Temperatur bei längerer Versuchsdauer auch dort geltend.

Die Temperaturerhöhung beeinflusst nun im vorliegenden Fall nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Fluor und Ammoniak, sondern sie ändert auch die Zusammensetzung der Lösung, denn Ammoniumbicarbonat verliert Kohlendioxyd und wird somit ammoniakreicher. Dies bedingt aber eine Zunahme der Hydrazinbildung und eine Abnahme der Nitratbildung, wie sich beim Vergleich mit den Versuchen der Fluorierung von Ammoniak noch deutlicher zeigen wird.

Über die Ausbeute, bezogen auf die Oxydationskraft des Fluors, soll später noch diskutiert werden.

6. Bestimmung der gelösten Produkte der Fluorierung von Ammoniaklösung.

Um Explosionen bei der Einwirkung von Fluor auf Ammoniaklösung zu vermeiden, muss man entweder die Stärke des Elektrolysisstroms am Fluorapparat und damit die Konzentration des Fluors herabsetzen, oder die Konzentration des Ammoniaks niedriger wählen.

Bei einer ganz schwachen Erzeugung von 0,14 g Fluor/Stunde kann man bei 18° allerdings 13,4-n. Ammoniak ohne Gefahr oxydieren, aber schon mit 0,34 g Fluor/Stunde läuft man mit 1,87-n. Ammoniak Gefahr, bei 18° Explosionen hervorzurufen; erst 1,64-n. Ammoniak ist harmlos; steigt die Fluormenge auf 0,48 g/Stunde, so treten gelegentlich Explosionen mit 1,2-n. Ammoniak ein, und erst von 1-n. an ist man dagegen gesichert.

Bei der Temperatur von 3° darf die Konzentration bis zu 3-n. gesteigert werden und bei -8°, wobei das Gefrieren durch Zusatz von Ammoniumfluorid verhindert wurde, ist sogar 6-n. Ammoniak zulässig.

Wir stellen in Tabelle II drei Gruppen von Versuchen mit den Temperaturen -8, +3, +18° und den zugeordneten Ammoniakkonzentrationen 6-n., 3-n. und 1,3-n. zusammen; die Oxydationslösung hatte stets ein Volumen von 200 cm³, damit auch bei längerer Versuchsdauer die Anfangskonzentration nicht zu weit sinkt. Diese wurde übrigens stets durch titrimetrische Bestimmung vor und nach der Fluorierung kontrolliert; die Konzentration des 6-n. Ammoniak sank durchschnittlich auf 5,8-n., die des 3-n. auf 2,6-n. und die des 1,3-n. auf 1,1-n.; nach der Fluorierung wurde auf 250 cm³ aufgefüllt und je 50 cm³ zur Analyse verwendet. Nitrat entsteht, wie schon bemerkt, bei diesen Versuchen nicht.

Tabelle II.

Vers.-Nr.	Zeit	Temp.	Fluor ¹⁾	NH ₃ Konz.	NO ₂ ' mg	N ₂ H ₄ mg	Ausbeute bezogen auf Fluor		NH ₄ F
							NO ₂ '	N ₂ H ₄	
5	30'	-8°	214,2	6-n.	115,0	17,3	70,0%	5,0%	ja
6	1 h	-8°	442,68	6-n.	135,7	29,5	40,0%	4,1%	ja
7	3 h	-8°	1320,4	6-n.	193,2	56,9	19,1%	2,7%	ja
11	30'	+3°	214,2	3-n.	43,7	26,0	26,6%	7,6%	
12	1 h	+3°	428,4	3-n.	92,0	108,0	28,0%	15,7%	
13	3 h	+3°	1199,5	3-n.	133,4	94,0	14,5%	4,9%	
15	5 h	+3°	2142,0	3-n.	163,3	176,0	9,9%	5,1%	
16	30'	+18°	299,9	1,3-n.	23,0	42,4	10,0%	8,8%	
17	1 h	+18°	614,04	1,3-n.	34,5	187,0	7,3%	19,0%	
20	3 h	+18°	1888,9	1,3-n.	78,2	66,0	5,4%	2,1%	

Folgende Einflüsse von Konzentration des Ammoniaks, Temperatur der Lösung und Dauer des Versuchs lassen sich erkennen:

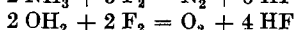
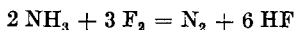
Je konzentrierter das Ammoniak und je tiefer die Temperatur, desto höher steigt bei gleicher Dauer die Ausbeute an Nitrit. Die Ausbeute wächst auch mit der Versuchsdauer, aber bei weitem nicht proportional.

Für die Bildung des Hydrazins ist die tiefere Temperatur ebenfalls günstig, die höhere Ammoniakkonzentration aber ungünstig; die längere Versuchsdauer vermehrt die Ausbeute bei den höheren Ammoniakkonzentrationen, aber nicht mehr bei 1,3-n. Ammoniak.

¹⁾ cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃.

7. Untersuchung der beim Fluorieren entstehenden Gase.

Die Oxydationslösung befand sich in einem Glasstutzen, der mit einer starken Gummiplatte verschlossen war. Ein gasdicht eingeführter Platinrührer sorgte für Verteilung des Fluors; das Fluoreinleitungsrohr befand sich neben dem zentral angebrachten Rührer. Ein Wassermantel diente zur Aufrechterhaltung der Temperatur. Vor der eigentlichen Gasmessung wurde eine Stunde lang fluoriert, um die Luft zu verdrängen; der Fluorgehalt des Gasstroms wurde vor und nach dem Versuch mit alkalischer Kaliumjodidlösung bestimmt. In dem über Schwefelsäure bzw. bei den Versuchen mit Ammoniumcarbonat über Natronlauge aufgefangenen Gas wurde der Sauerstoff durch Absorption mit Hyposulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, bestimmt, nachdem zuvor mit Kalilauge Fremdgase (Fluorwasserstoff, Kohlendioxyd von der Anode des Fluorapparats usw.) entfernt worden waren. Nach den Gleichungen:



entwickelt ein Grammatom Fluor, entsprechend $10\,000 \text{ cm}^3$ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{3}$ Grammatom Stickstoff oder $3735 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$, während andererseits durch dieselbe Fluormenge $\frac{1}{2}$ Grammatom Sauerstoff oder $5603 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ gebildet werden sollen.

Als Durchschnittswerte aus zahlreichen Gasanalysen fanden wir

Tabelle III.

Vers.- Nr.	Lösung	Temp.	Fluor ¹⁾	N ₂ ²⁾ cm ³	O ₂	Ausbeute be- zog. auf Fluor		Dauer	auf- gefangen über
						N ₂	O ₂		
2	NH ₃ , 3-n.	3°	1197,5	209,8	167,48	46,9%	24,9%	2 h 45'	H ₂ SO ₄
3	(NH ₄) ₂ CO ₃ ges.	18°	743,75	20,4	289,03	7,3%	69,3%	2 h 05'	NaOH

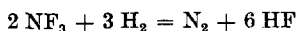
Zählt man zu obigem Versuch 2 die unter denselben Bedingungen erhaltene Ausbeute an NO_2 (14,5%, Tabelle II, Versuch 13) und an N_2H_4 (4,9%), alles auf Fluor bezogen, so erhält man eine Gesamtausbeute von 91,2%, während sich beim obigen Versuch 3 unter entsprechender Zurechnung von Versuch 7 der Tabelle I eine Gesamtausbeute von 99,1% ergibt, wobei noch das im folgenden Abschnitt zu besprechende Stickoxydul nicht eingerechnet ist.

Abgesehen von diesen kleinen Unstimmigkeiten bekommt man durch die obigen Versuche über die Zusammensetzung der entstehenden Gase ein sehr klares Bild von der Verschiedenheit der Fluorierung in den beiden Medien Ammoniak und Ammoniumcarbonat: es zeigt sich ohne weiteres an der reichlichen Sauerstoffentwicklung, dass die Oxydation in der Ammoniumcarbonatlösung mit höherem Potential verläuft, was ja dort die Bildung von Nitrat veranlasst, während die Oxydation in der Ammoniaklösung beim Nitrit stehen bleibt und gleichzeitig die Ausbeute an Hydrazin höher ausfällt. Dafür ist die Ausnützung der Oxydationskraft des Fluors viel besser in der Ammoniaklösung, was vollkommen im Einklang

¹⁾ cm^3 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

²⁾ Die direkt gemessene Stickstoffmenge enthält noch das Kohlenstofftetrafluorid vom Angriff der Anode sowie unter Umständen einen Rest Luftstickstoff. Die obigen Zahlen sind auf Grund von Blindversuchen korrigiert.

steht mit den Beobachtungen von *Oesterheld* über die elektrolytische Oxydation von Ammoniak¹⁾. Bei diesen ersten Gasanalysen wurde das Stickoxydul nicht berücksichtigt; es steckt teilweise in den als Stickstoff angegebenen Werten. Aber es verursachte überall kleine Störungen, unerwartete Volumenabnahme durch Absorption in den wässrigen Reagenzien und Verbrauch von Wasserstoff bei der Explosion. Ob Stickstoff-trifluorid vorhanden ist, das mit Wasserstoff nach



reagiert²⁾, liess sich nicht mit Sicherheit feststellen; es kann sich nur um kleine Mengen handeln.

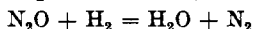
8. Nachweis und Messung von Stickoxydul.

In ähnlicher Art wie dies *G. Oesterheld*³⁾ bei der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks durchgeführt hat, wurde nun das in den entweichenden Gasen enthaltene Stickoxydul durch flüssige Luft kondensiert und derart zur Bestimmung gebracht.

Die Gase aus dem Fluorierungsgefäss wurden durch 3 ganz kleine Waschflaschen mit konz. Phosphorsäure geleitet⁴⁾, um das Ammoniak zurückzuhalten, und zum Schluss mit Phosphorperoxyd getrocknet und mit Kaliumfluorid von Flussäure befreit. Hierauf gelangte das Gas in zwei spitzzulaufende miteinander verbundene Reagenzgläser und von dort entwich das nicht Kondensierbare durch eine letzte Phosphorsäurewaschflasche. Das erste Kondensationsgefäss enthielt das Kupfer-Konstantan-Thermoelement.

Nach vollzogener Kondensation als weisser Schnee (N_2O Smp. $-102,4^\circ$) wurde das im ersten Gefäss verfestigte Gas verflüssigt, kam dann ins Sieden und kondensierte sich wieder im zweiten Gefäss; so konnte die Siedepunktbestimmung wiederholt werden. Sie ergab -90 bis -94° , während für Stickoxydul unter Atmosphärendruck $-89,8^\circ$ angegeben wird⁵⁾. $24,4 \text{ cm}^3$ des Gases lösten sich in einer mit Alkohol beschickten Gaspipette bis auf einen Rest von $4,5 \text{ cm}^3$ auf.

$13,5 \text{ cm}^3$ von Sauerstoff befreites Gas wurden mit $23,9 \text{ cm}^3$ Wasserstoff gemischt und explodiert. Die Kontraktion betrug $13,7 \text{ cm}^3$, der verbrauchte Wasserstoff (durch Absorption in der Palladiumsol-Pipette bestimmt) $12,9 \text{ cm}^3$. Nach der Gleichung



müssen Kontraktion und Wasserstoffverbrauch dasselbe Volumen ergeben.

Mit dem Gas aus fluorierter Ammoniumcarbonatlösung wurden ganz ähnliche Zahlen erhalten.

Die Hoffnung, in dem Kondensat auch Stickstoff-trifluorid durch den Sdp. -119° nachzuweisen, hat sich nicht erfüllt.

Wir geben zum Schluss noch eine Übersicht der aus Ammoniak und aus Ammoniumcarbonat erzielten Ausbeute an Stickoxydul, berechnet nach der Gleichung



¹⁾ loc. cit., S. 117.

²⁾ *O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, Z. anorg. Ch.* **172**, 417 (1928). ³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Beim Versuch mit Ammoniumcarbonat zuerst durch konz. Kalilauge zur Absorption von Kohlendioxyd. ⁵⁾ *Ramsay, Shields, Soc.* **63**, 833 (1893).

Tabelle IV.

Vers.-Nr.	Lösung	Temp.	Dauer	Fluor ¹⁾	N ₂ O	Ausbeute bezogen a. Fluor
1	NH ₃ 3-n.	3 ^o	6 h	3247,2 cm ³	42,2 cm ³	4,6%
2	(NH ₄) ₂ CO ₃ ges.	18 ^o	5 h	2598 „	16,9 „	2,3%

Die geringe Ausbeute beim Ammoniumcarbonat steht wieder im Zusammenhang mit der intensiveren Oxydation in jenem Medium, denn das Stickoxydul entspricht der untersalpetrigen Säure, dort wird aber als Hauptprodukt Ammoniumnitrat erzeugt.

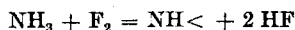
9. Theoretisches.

Der Unterschied im Verlauf der Oxydation von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat durch Fluor ist in der Konzentration an freiem oder durch Hydrolyse frei gewordenem Ammoniak begründet. Durch *Oesterheld's* Untersuchungen ist deren Einfluss auf die elektrochemische Oxydation festgestellt worden.

Der Unterschied in der Konzentration von freiem Ammoniak in einer Ammoniaklösung und in einer (doch nach Ammoniak riechenden) Ammoniumcarbonatlösung lässt sich durch die Bestimmung des p_H ermitteln. Die gesättigte Ammoniumcarbonatlösung besitzt bei 18^o $p_H = 8,2 - 8,4$, während schon eine nur 0,006-n. Ammoniaklösung bereits $p_H = 9$ aufweist.

Mit dem Einfluss der Ammoniakkonzentration hängt es zusammen, dass aus Ammoniumcarbonat in der Wärme bei Begünstigung der Hydrolyse mehr Hydrazin entsteht als in der Kälte. Die Hauptfrage, die uns aus dem Verlauf dieser Oxydationsversuche mit Fluor entgegentritt, ist die nach dem Zusammenhang zwischen Nitrit und Nitrat einerseits und Hydrazin andererseits. Sind diese Reaktionen voneinander unabhängig oder voneinander abhängig?

Das Hydrazin entsteht durch Wasserstoffentzug aus dem Ammoniak



wobei man die intermediäre Bildung von Imid $\text{NH} <$ annehmen kann; $\text{NH} <$ vereinigt sich mit NH_3 alsbald zu N_2H_4 , wie dies *G. Bredig* und *A. König* bei der Behandlung von Ammoniak im Hochspannungslichtbogen angegeben haben²⁾.

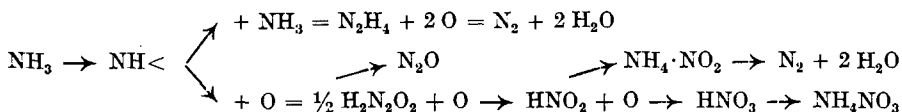
Eine Reaktion ähnlich der Hydrazinsynthese von *Raschig* unter intermediärer Bildung von Aminfluorid NH_2F , das seinerseits mit Ammoniak Hydrazin erzeugen würde,

¹⁾ cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃.

²⁾ Naturwiss. 16, 493 (1928). Vgl. auch die Arbeiten von *G. R. Gedye* und *E. K. Rideal*, Soc. 1932, 1160; ferner *Koenig* und *Brings*, Z. physikal. Ch., Bodensteinfestband, 541 (1931). Ähnlich formulieren *K. A. Hofmann* und *Joachim Korpium*, B. 62, 3000 (1929) den oxydativen Abbau des Ammoniaks, unter Bildung von $\text{NH} <$, das mit Sauerstoff Nitrit und mit Ammoniak Hydrazin liefert.

scheint wenig wahrscheinlich, denn nach *O. Ruff* und *Lisbeth Staub*¹⁾ bildet Aminfluorid mit Ammoniaklösung Stickstoff und nicht Hydrazin.

Die Hypothese vom intermediären Auftreten von Imid erlaubt, alle beobachteten Produkte in Zusammenhang zu bringen. Ammoniak ergibt mit Fluor Imid, und dieses kann nun in zwei Richtungen reagieren, entweder mit überschüssigem Ammoniak unter Bildung von Hydrazin, oder mit dem aus Fluor und Wasser gebildeten atomaren Sauerstoff unter Bildung von untersalpetriger Säure bzw. Stickoxydul, Ammoniumnitrit bzw. Stickstoff und schliesslich Ammoniumnitrat.



Eine Weiteroxydation von Hydrazin zu salpetriger Säure ist wenig wahrscheinlich. Allerdings haben *W. Strecker* und *H. Thiene-mann*²⁾ aus Hydrazinhydrat und Ozon geringe Mengen Hydrazin-nitrat und Ammoniumnitrat erhalten. Aber sie selbst bezeichnen diese Oxydation als Nebenreaktion; das Hauptprodukt ist stets Stickstoff. Ebenso wenig gelang es uns, aus Hydrazinhydratlösung durch Einwirkung von Fluor irgend erhebliche Mengen von Nitrit zu erzeugen. Endlich hat *Oesterheld*³⁾ bewiesen, dass auch anodisch aus Hydrazin nur Stickstoff gebildet wird.

Das obige Schema lässt voraussehen, dass für die Bildung von Hydrazin eine höhere Konzentration von Ammoniak vorteilhaft ist, darum gibt Ammoniaklösung mehr Hydrazin als Ammonium-carbonatlösung, aber bei der Ammoniaklösung selbst bewirkt Steigerung der Konzentration eine bessere Ausbeute an Nitrit, während das Hydrazin zurücktritt. Die beste Hydrazinausbeute erhielten wir mit 1,3-n. NH_3 bei 18°. Sie vereinigt 19% der Oxydationskraft des Fluors auf sich. Die beste Nitritausbeute erhielten wir bei -8° mit 6-n. NH_3 , 70%; die beste Nitrat ausbeute mit gesättigter Ammoniumcarbonatlösung bei 35°, sie verbraucht 58,4% der Oxydationskraft des Fluors.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1932.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **198**, 35 (1931).

²⁾ B. **53**, 2096 (1920).

³⁾ loc. cit. 131.

Procès-Verbal

de l'assemblée d'été de la Société suisse de Chimie
à l'occasion de l'assemblée annuelle de la Société Helvétique des Sciences naturelles
à Thoune le 7 août 1932 à l'Aarefeldschulhaus.

A. Partie administrative.

La séance est ouverte à 8 h. 20 par M. de *Diesbach*, président. L'assemblée fixe le lieu de la réunion d'hiver à Neuchâtel. Elle approuve les propositions du trésorier concernant les cotisations et les abonnements au périodique qui restent sans changement sauf une diminution des ports pour l'étranger et du prix de la table des matières, fixé à 5 frs.

B. Partie scientifique.

Les communications suivantes furent présentées:

- 1^o Prof. Dr. *Fichter* (Bâle): Jodessigsäure und Persulfat (nach Versuchen von *L. Panizzon*).
- 2^o Prof. Dr. *Emde* (Königsberg): Spaltung quartärer Ammoniumverbindungen durch Hydrierung.
- 3^o *H. Biedermann* und Prof. Dr. *Briner* (Genève): Besonderheiten der chemischen Reaktivität des Ozons in Abwesenheit von Sauerstoff.
- 4^o Dr. *R. Signer* (Freiburg i. B.): Über die Strömungsdoppelbrechung polymerer Stoffe.
- 5^o Prof. Dr. *P. Ruggli* (Bâle): a) Über peri-Disazo-Farbstoffe; b) Über Derivate von neuartigen Doppelindolen (Pyrrindolen).
- 6^o Dr. *W. Feilknecht* (Berne): Über die Struktur des α -Hydroxyds und der basischen Salze des Zinks.
- 7^o Prof. Dr. *A. Stoll* et *W. Kreis* (Bâle): Zur Kenntnis der Digitalis- und Scillaglykoside.
- 8^o Dr. *R. E. Meyer* (Berne): Über eine Synthese der Pimelinsäure.
- 9^o Prof. Dr. *H. de Diesbach* (Fribourg): La 2,2'-dianthraquinonylcétone.
- 10^o Prof. Dr. *A. Stoll* et *E. Wiedemann* (Bâle): Über den Reaktionsverlauf der Phasenprobe und die Konstitution von Chlorophyll a und b.

La séance est close à 13 h. 20.

Le secrétaire: *L. Chardonnens*.

Conseil de la chimie suisse.

Séance du 30 septembre 1932, à Zurich.

La séance est ouverte à 14 h. 15, sous la présidence de M. *Fichter*, Président; sont présents: MM. *Briner*, *Bosshard*, *de Diesbach*, *Engi*, *Tschumi* et *Waser*; M. le Dr. *Rehsteiner* s'est fait excuser.

Les articles 1 et 2 de l'ordre du jour, le protocole de la séance du 31/10 1931, et le rapport d'activité du Conseil en 1931 destiné à être publié dans les Actes de la Société helvétique des Sciences naturelles, n'ayant soulevé aucune objection, sont adoptés.

L'article 3 donne l'occasion à M. le Président de présenter un rapport intéressant sur la séance du Bureau de l'Union Internationale de Chimie, le 23 septembre 1932, à Paris, sous la présidence de M. *Bilmann*. Le point capital de cette séance était le renvoi du Congrès de Madrid, prévu pour 1932, et la fixation d'une date convenable pour sa prochaine organisation; après une discussion nourrie, le Bureau décide de fixer à 1934 le Congrès de Madrid et de reporter à 1936 la Conférence attribuée à la Suisse pour 1934; cette dernière serait fixée à la fin d'août ou au commencement de septembre. MM. *Briner* et *Engi* remercient notre Président pour les résultats obtenus. A une question posée par M. *Briner*, M. le Président répond que les Espagnols regrettent d'avoir dû renvoyer ce Congrès et sont par contre reconnaissants du maintien à Madrid du siège de la prochaine réunion.

Une discussion s'engage à propos du Dr. *Schweizer*, délégué à la réunion de la Société de chimie industrielle à Varsovie; l'invitation ayant été adressée par erreur au doyen de la Faculté des sciences de Bâle, le Conseil de la Chimie ne pouvait par conséquent prendre les responsabilités de cette délégation; d'après les Statuts, les Sociétés faisant partie du Conseil désignent elles-mêmes leurs délégués; après une discussion à laquelle prennent part MM. *Briner*, *Waser*, *Bosshard* et *Engi*, il ressort que l'on peut être reconnaissant au Dr. *Schweizer* d'avoir bien voulu représenter la Suisse à ce Congrès, vu que dans la situation économique actuelle, les charges de délégués ne sont guère enviées et qu'il devient de plus en plus difficile pour les Sociétés de supporter les frais de délégation.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 14 h. 45, pour permettre aux organisateurs de la manifestation en l'honneur du 50ème anniversaire de la Société suisse des Industries chimiques de se rendre aux séances de leurs comités respectifs.

Bâle, le 27 octobre 1932

Fr. Fichter, Président.

Lausanne, le 26 octobre 1932

L. Tschumi, Secrétaire.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1932.

Mars.

81. *Benvegnin (L.) et Capt (E.)*. Contribution à l'étude de quelques méthodes de dosage de l'acide lactique dans les moûts et vins. Stat. fédér. d'essais viticoles, Lausanne. — Mitt. **23**, 46.
82. *Bernasconi (Eduard)*. Zur Kenntnis der blauen Schwefelfarbstoffe. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Fierz) und Helv. **15**, 287.
83. *Bernoulli (August L.)*. Eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung des Cholesterins. Phys.-chem. Anst. Univ. Basel. — Helv. **15**, 274.
84. *Bloch (Br.) und Schaaß (F.)* — Über die Pigmentbildung in der Haut, unter besonderer Berücksichtigung der optischen Spezifität der Dopaoxydase. Univ. Zürich. — Klin. Wochenschr. **11**, 10.
85. *Bretscher (Egon)*. Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Polarisation einiger Benzolderivate. Physikal. Institut. E. T. H., Zürich. — Physik. Z. **32**, 765 (1931).
86. *Bürgi (J.)*. Zur Bestimmung der höheren Alkohole nach Komarowsky-v. Fellenberg (Mikromethode), Brunnen; und *Ruffy (J.)*. Beitrag zu vorstehender Arbeit. Lab. des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern. — Mitt. **23**, 94, 95.
87. *Cherbuliez (Emile) et Bernhard (Karl)*. Recherches sur la graine de croton. I. Sur le crotonoside (2-oxy-6-amino-purine-d-riboside). Lab. chim. organ. Univ. Genève. Helv. **15**, 464.
88. *Descombes, E.* Die Ausscheidung von Kreatinin und Farbstoffen bei Diuresen unter möglichst physiologischen Bedingungen (Beiträge zur Physiologie der Drüsen, von *Leon Asher*, Nr. 126). Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern. — Bioch. Z. **246**, 59.
89. *Euler (Beth v.) und Karrer (P.)*. Zur Kenntnis der Carr-Price-Reaktion an Carotinoiden. Chem. Institut. Univ. Stockholm und Zürich. — Helv. **15**, 496.
90. *Euler (H. v.), Karrer (P.), Klusmann (E.) und Morf (R.)*. Spektrometrische Messungen an Carotinoiden. Chem. Institut. Univ. Stockholm und Zürich. — Helv. **15**, 502.
91. *Fellenberg (Th. von)*. Nachweis der Solubilisierung und Bestimmung des Solubilisierungsgrades von Kakao. Lab. des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern. — Mitt. **23**, 29.
92. *Fellenberg (Th. von)*. Kupferbestimmung in Wein. — Ibid. **23**, 70.
93. *Fellenberg (Th. von)*. Ein Sublimationskühler. — Ibid. **23**, 97.
94. *Fellenberg (Th. von) und Krauze (Stan.)*. Titrimetrische Zuckerbestimmung in Wein. — Ibid. **23**, 77.
95. *Fellenberg (Th. von) und Ruffy (J.)*. Zur polarimetrischen Bestimmung von Rohrzucker in Schokolade. — Ibid. **23**, 6.
96. *Goldstein (Henri)*. Friedrich Kehrman 1864—1929. Ecole de Chimie Univ. Lausanne. — Helv. **15**, 315.
97. *Haller (Robert) und Hove (Hugo vom)*. Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens der Wollfaser zu Chromtrioxyd und zu Bichromaten. Anst. f. organ. Chemie Univ. Basel. — Helv. **15**, 357.

98. *Hofer (Betty)*. Chemische Untersuchungen über die Erregung des Nervus accelerans unter dem Einflusse von Wasserstoffionen und kapillaraktiven Substanzen. *Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern.* — *Bioch. Z.* **246**, 46.
99. *Hostettler (H.)*. Über den Nachweis von Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure-methyl-, äthyl-, propylester, Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure in Schmelzkäse. *Chem. Lab. Schweizer. milchwirtschaftl. und bakteriolog. Anstalt, Liebefeld-Bern.* — *Mitt.* **23**, 65.
100. *Karrer (P.)*, von *Euler (Hans)* und *Hellström (Harry)*. Über isomere Carotine. *Chem. Institut. Univ. Zürich und Stockholm. Arkiv Kemi, Mineral. Geol., Abt. B* **10**, Nr. **15**, 1 (1931).
101. *Karrer (P.)*, von *Euler (H.)* und *Schöpp (K.)*. Über Lovibondwerte der Leberöle verschiedener Tiere und über Zuwachswirkung verschiedener Vitamin-Präparate. *Chem. Institut. Univ. Stockholm und Zürich.* — *Helv.* **15**, 493.
102. *Karrer (P.)* und *de Meuron (G.)*. Pflanzenfarbstoffe XL. Zur Kenntnis des oxydativen Abbaus der Anthocyane. Konstitution des Malvons. *Chem. Institut. Univ. Zürich.* — *Helv.* **15**, 507.
103. *Karrer (P.)*, *Morj (R.)*, v. *Krauss (E.)* und *Zubrys (A.)*. Pflanzenfarbstoffe XXXIX. Vermischte Beobachtungen über Carotinoide (α -Carotin, Zeaxanthin, Carotinoide aus Kaki-früchten). — *Ibid.* **15**, 490.
104. *Light (Louis)*. Die Zukunft der organischen Chemie. — *Ch. N.* **143**, 362 (1931).
105. *Naegeli (U.)* und *T'yabji (A.)*. Darstellung einiger neuer Isonitroso-acetylaminoazobenzolkohlenwasserstoffe. *Chem. Institut. Univ. Zürich.* — *Helv.* **15**, 403.
106. *Ott (E.)*. Tragbare Vorrichtung zur Ausführung der vollständigen Gasanalyse. *Zürich.* — *Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmänner* **11**, 310 (1931).
107. *Ott (E.)* und *Schmidt (A.)*. Eine neue, einfache Vorrichtung für die exakte Analyse von Gasgemischen bis zu etwa 5 cbm herab. *Zürich und Berlin.* — *Ibid.* **11**, 333 (1931); *Gas- und Wasserfach* **74**, 1107 (1931).
108. *Reichstein (T.)*, *Ammann (C.)* und *Trivelli (G.)*. Über Hexa-dienol, Okta-trienol und Deka-tetraenol. *Institut. f. allgem. Chemie E. T. H. Zürich.* — *Helv.* **15**, 261.
109. *Reichstein (T.)* und *Trivelli (G.)*. Über Sorbylchlorid. 1. Mitt. — *Ibid.* **15**, 254.
110. *Reichstein (T.)* und *Zschokke (H.)*. Über 5-Methyl-furfuryl-chlorid. — *Ibid.* **15**, 249.
111. *Reichstein (T.)* und *Zschokke (H.)*. Über Furan- β -carbonsäure. — *Ibid.* **15**, 268.
112. *Riner (H.)* et *Kunz (Susanne)*. De l'action du phénylsénévol sur les phénols en présence de chlorure d'aluminium. *Institut. de chimie Univ. Neuchâtel.* — *Helv.* **15**, 376.
113. *Rudy (Hermann)*. Über Chloressigsäureester der Cellulose. *Lab. f. allgeni. und analyt. Chemie E. T. H. Zürich.* — *Cellulosechemie* **13**, 49.
114. *Ruzicka (L.)*, *Brüngger (H.)*, *Egli (R.)*, *Ehmann (L.)*, *Furter (M.)* und *Höslí (H.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXV. Über die Dehydrierung einiger Triterpene, Sapogenine und damit verwandter Körper. *Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich.* — *Helv.* **15**, 431.
115. *Ruzicka (L.)* und *Furter (M.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXVI. Beiträge zur genauen Bestimmung der Bruttoformeln einiger Triterpene und Triterpenoide von saurem Charakter. — *Ibid.* **15**, 472.
116. *Ruzicka (L.)*, *Silbermann (H.)* und *Furter (M.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXVII. Beiträge zur Ermittlung der Zahl der Doppelbindungen bei den Amyrinen. — *Ibid.* **15**, 482.
117. *Schenk (Max)*. Über den Einfluss von Salzsäure auf das optische Drehvermögen der Glucose. *Physikal.-chem. Anst. Univ. Basel.* — *Helv.* **15**, 409.
118. *Schwarz (H.)*. Die Rolle des Eisens, des Ammoniaks, Wassers und der Mikroorganismen im Heubrandproblem. *Zürich.* — *Vierteljahrssch. naturforsch. Ges. Zürich* **76**, 316 (1931).

119. *Schweizer (Ch.)*. Über die physikalisch-chemischen Vorgänge beim Altern des Eiklars. Lab. des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern. — Mitt. **23**, 17.
120. *Stalé (J.)*. Contribution à l'analyse des arsénates par iodométrie. Etabl. féd. de chimie agricole, Lausanne. — Mitt. **23**, 72.
121. *Stein (Israël)*. 1. Beitrag zur elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure. 2. Versuche zur Nachahmung der von J. Tafel erzielten elektrochemischen Reduktionseffekte an Bleikathoden auf rein chemischem Wege. Diss. Basel 1931 (Prof. Fichter).
122. *Süllmann (H.)*. Über Umladung und Umlagerung von Farbstoffen. Physiol.-chem. Anst. Univ. Basel. — Protoplasma **13**, 509 (1931).
123. *Widmer (A.)*, *Braun (F.)* und *Kalberer (O. E.)*. Über das Verhalten der schwefeligen Säure in Obstsaften. Eidg. Versuchsanst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau, Wädenswil. — Mitt. **23**, 82.
124. *Zetzsche (Fritz)* und *Kälin (Oskar)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen VI. Quantitative Bestimmung des Polymer-Bitumens (Sporopollenine, Cutine, polym. Harze usw.) der Braun- und Steinkohlen. Institut. f. organ. Chemie, Univ. Bern. — Helv. **15**, 412.
125. *Zetzsche (Fritz)* und *Kälin (Oskar)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen VIII. Pollenin aus der Braunkohle des Geiseltales b. Halle a. S. — Ibid. **15**, 457.

Avril.

126. *Abelin (J.)* und *Biderbost (A.)*. Zur Brotfrage. III. Mitt.: Über die Ausnutzung des Kohlenhydrats der verschiedenen Brotsorten im Tierkörper. Physiol. Institut. Univ. Bern. — Bioch. Z. **247**, 429.
127. *Ackermann (Max)*. Über den Gehalt an reduzierenden und die Osazon-Reaktion erzeugenden Stoffen im Serum der Pferde. Diss. vet.-med. Fak. Univ. Zürich 1931 (Prof. Krupski).
128. *Almasy (F.)*. Prädissoziation der Benzolmolekel im Elektronengrundzustand. Physikal.-chem. Institut. Univ. Zürich. — Naturwiss. **20**, 296.
129. *Baur (Emil)*. Desensibilatoren, Antioxygene und Antifluorescenten. Physikal.-chem. Lab. E.T.H. Zürich. — Z. physikal. Ch. [B] **16**, 465.
130. *Baur (Emil)*. Zur Theorie der Becquereleffekte. Physikal.-chem. Lab. E.T.H. Zürich. — Z. wiss. Phot. **30**, 359.
131. *Bürgin (Eugen)*. Becquereleffekte am Zinkoxyd. Prom.-Arbeit E.T.H. Zürich (Prof. Baur) und Z. wiss. Phot. **30**, 334.
132. *Bürkel ((Helene)*. Über das Vorkommen von Cholesterin im normalen und pathologischen Stuhl. Diss. med. Univ. Zürich 1931 (Priv.-Doz. Herzfeld).
133. *Courtin (Alfred)*. Über ortho- und peri-Disazofarbstoffe. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
134. *Cueni (Othmar)*. Der Phosphorgehalt des Phosphorlebertrans und seiner Ersatzmittel. Diss. med. Basel 1931 (Prof. Spiro).
135. *Gander (Josef)*. Die Herzwirkungen des Gitalins und Gitaligenins. Pharmakol. Institut. Univ. Zürich. — Arch. expt. Path. Pharmakol. **164**, 324.
136. *Hocs (Samuel)*. Oligodynamie von Metallsalzlösungen. Diss. med. Basel 1931 (Prof. Spiro).
137. *Kohlschütter (V.)* und *Torricelli (A.)* (unter Mitarbeit von *A. Good*). Über elektrolytische Krystallisationsvorgänge IV. Anorg.-chem. Lab. Univ. Bern. — Z. El. Ch. **38**, 213.
138. *Márkus (Ester)*. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. Der Abbau der Chaulmoogra- und Hydnocarpussäure und ihrer Dihydro-derivate. Diss. Univ. Zürich 1931 (Priv.-Doz. Naegeli).
139. *Maurice (R.)*. Etude géologique, minéralogique et chimique sur le gisement de St-Avre (Maurienne). Thèse Genève 1931 (Prof. Duparc).

140. *Moawad (David)*. L'acétylcholine. Propriétés pharmacodynamiques et physiologiques. Applications thérapeutiques. Thèse méd. Genève (Prof. Bickel).
141. *Monsch (Alfred)*. Zur Kenntnis des 9,10-Dichloranthracens und einiger Anthrachinon-derivate. Prom.-Arbeit E.T.H. Zürich 1931 (Prof. Fierz).
142. *Niemann (Emil)*. Beiträge zur Kenntnis der Kunstharze (Albertole). Diss. Bern 1931 (Prof. Tschirch).
143. *Rilliet (Albert)*. La méthylcodéine. Thèse Genève (Prof. Cherbuliez).
144. *Rosenthaler (L.)*. Über die Konstitution der Aloine. Bern. — Arch. Pharm. **270**, 214.
145. *Treadwell (William Dupré)*. Tabellen zur qualitativen Analyse (13. Aufl. der Tabellen von *Frederick Pearson Treadwell* und *Victor Meyer*). Zürich (Leipzig und Wien: Verl. Deuticke, 1932).
146. *Weigle (Jean)*. L'effet Raman des molécules polyatomiques. Colloques de physique, Univ. Genève. — Arch. Gen. **1932**, 82.

Mai.

147. *Aeschlimann (John A.)* und *Reinert (Marc)*. Die pharmakologische Wirkung einiger Analoga des Physostigmins. Chem. und pharmakol. Lab. „Roche“ Basel. — J. pharmacol. **43**, 413 (1931).
148. *Albareda y Herrera (J. M.)*. Über den Suspensionseffekt von Wiegner und Pallmann. II. Der Suspensionseffekt und die Oberfläche der dispersen Phase. Agrikulturchem. Inst. E. T. H. Zürich und Pflanzenbau-Inst. Univ. Königsberg. — Anales soc. españ. fis. quim. **29**, 681 (1931).
149. *Azmacher (Fr.)*. Das Verhalten von Natriumpyrophosphat bei Gelatinequellung und Diffusion in Gelatine. Physiol. chem. Anst. Univ. Basel. — Bioch. Z. **248**, 218.
150. *Azmacher (Fr.)*. Über hydrolysierbare Phosphorverbindungen im Speichel und Harn. — *ibid.* **248**, 231.
151. *Barbier (Henri)*. Les tert.-butyl-cymènes et leurs produits de nitration. Lab. scientif. Usines Givaudan & Cie., Genève. — Helv. **15**, 592.
152. *Baur (Emil)*. Wilhelm Ostwald. Gestorben den 4. April 1932. Zürich. — Naturwiss. **20**, 321.
153. *Brändli (Max)*. Untersuchungen über chemische Trinkwassersterilisation im Kleinen mit Halazone, Aquapurool und Hydrosept. Diss. med. dent. Univ. Zürich (Prof. Silberschmidt).
154. *Briner (E.)*, *Bron-Stalet (Mme J.)* et *Paillard (H.)*. Recherches sur la déshydratation du phénol. Contribution à la catalyse de contact. Lab. chim. techn. et théor. Univ. Genève. — Helv. **15**, 619.
155. *Burckhardt (Walter)*. Versuche zum histologisch-chemischen Nachweis intravenös injizierter Substanzen (speziell 1-3,4-Dioxyphenylalanin) innerhalb der Epithelzellen. Anhang: histologisch-chemischer Nachweis reduzierender, wahrscheinlich zuckerartiger Substanzen in der Haut von Menschen und Tieren mit Silbernitrat. Diss. med. Univ. Zürich (Prof. Bloch) und Arch. Dermatol. Syphilis **165**, 157.
156. *Cherbuliez (E.)*, *Ehninger (E.)* et *Bernhard (K.)*. Recherches sur la graine de croton. II. Le principe vésicant. Lab. chim. org. Univ. Genève. — Helv. **15**, 658.
157. *Cherbuliez (Emile)* et *Schneider (Margarethe-Lily)*. Recherches sur la caséine. I. La caséine n'est pas un corps homogène. Etude de son fractionnement par le chlorure d'ammonium. Lab. chim. org. Univ. Genève. — Helv. **15**, 597.
158. *Dutoit (Paul)* et *Rossier (Michel)*. Sur la décomposition du carbure de calcium. Lab. chim. inorg. Univ. Lausanne. — J. chim. phys. **29**, 238.
159. *Emde (Hermann)*. Über Diastereomerie VII. Zur Stereochemie der China-Alkaloide. Pharmaz. Anst. Univ. Basel und pharmaz.-chem. Inst. Univ. Königsberg. — Helv. **15**, 557.

160. *Esser (Margaret)*. Der Wassergehalt im Organismus unter normalen und pathologischen Bedingungen. Diss. med. Basel (Prof. Spiro) und Schweiz. med. Wochschr. **62**, 61.
161. *Fichter (Fr.)* und *Siegrist (Walter)*. Elektrochemische Versuche mit Cyclohexancarbonsäure. Anst. f. anorg. Chemie Univ. Basel. — Helv. **15**, 698.
162. *Gerlach (Walter)* und *Gerlach (Werner)*. Der Elementnachweis im Gewebe. I. Mitt. Der exakte Bleinachweis im Gewebe. Univ. München und Basel. — Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. **2**, 7 (1931).
163. *Gisiger (L.)*. Beitrag zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln. Eidg. landw. Versuchsanst. Oerlikon-Zürich. — Landw. Vers.-Stat. **113**, 221 (1931).
164. *Koestler (G.)*. Zur Chemie gestört sezernierter Milch (unt. Mitarbeit von *W. Lehmann* und *E. Wegmüller*). Eidg. milchw. und bakteriolog. Anst., Liebefeld-Bern. — Landw. Jahrb. Schweiz **45**, 795 (1931).
165. *Krause (Gerhard)*. Kondensationen von Benzilsäure mit Naphtalin, 1-Methylnaphtalin, 1,6-Dimethylnaphtalin, sowie mit 2,7-Dioxynaphtalin. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
166. *Leuthardt (Franz)*. Untersuchungen über die Komplexverbindungen der Aminosäuren mit Neutralsalzen. Physiol.-chem. Anst. Univ. Basel. — Helv. **15**, 540.
167. *Müller (Arno)*. Neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Kapillaraktivität). Ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe (Vorl. Mitt.). Genf. — J. pr. **134**, 158.
168. *Nitschmann (Hans)*. Über Kleinraumreaktionen. Versuche mit Kupferverbindungen Anhang: Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
169. *Plüss (Ernst)*. Über die elektrolytische Nitrierung von Naphtalin. Diss. Basel (Prof. Fichter).
170. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Über einen neuen Kohlensäurebestimmungsapparat. Basel. — Ch. Z. **56**, 364.
171. *Rosenthaler (L.)*. Zum Nachweis von Phosphorsäureestern (insbesondere Kresylphosphat) in Apiol. Bern. — Pharm. Acta Helv. **7**, 87.
172. *Rosenthaler (L.)*. Brom-acidimetrische Verfahren, IV. — *ibid.* **7**, 88.
173. *Rossier (P. H.)*. Etudes sur l'équilibre acide-base du sang. Thèse d'habilitation fac. méd. Univ. Lausanne (Prof. Michaud).
174. *Ruggli (Paul)* und *Welge (Morton)*. Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe II (VIII. Mitt. über Acetylenderivate). Anst. f. organ. Chemie Univ. Basel. — Helv. **15**, 576.
175. *Ruzicka (Leopold)*. The Life and Work of Otto Wallach. (Third Pedler lecture, delivered on March 10th 1932.) Zurich. — Soc. **1932**, 1582.
176. *Ruzicka (L.)*, *Brüngger (H.)* und *Gustus (E. L.)*. — Polyterpene und Polyterpenoide LXVIII. Zur Kenntnis des Betulins. Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 634.
177. *Ruzicka (L.)*, *Eichenberger (E.)*, *Furter (M.)*, *Goldberg (M. W.)* und *Wakeman (R. L.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXIX. Zur Kenntnis der Harzsäuren des Manila-Elemi. — *ibid.* **15**, 681.
178. *Schwob (Louis)*. Über den Gesamteiweissgehalt und das Albumin-Globulinverhältnis in normalen und pathologischen Pferde-, Rinder- und Kälberseren. Diss. vet.-med. Univ. Zürich (Prof. Krupski).
179. *Seiler (K.)*. Über die Adsorptionsfähigkeit der Seitz E. K.-Filter. Lab. Eidg. Armeepotheker, Bern. — Pharm. Acta Helv. **7**, 100.
180. *Thomann (J.)*. Beobachtungen bei der Prüfung von Arzneigläsern. Eidg. Armeepotheker, Bern. — Pharm. Acta Helv. **7**, 75.
181. *Tobler (Ewald)*. Arbeiten über Gossypol. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
182. *Tschirch (A.)*. Über das Kupferphyllocyanat. Bern. — Pharm. Zentralhalle **73**, 33.

183. *Verda (A.)*. Sur la nature chimique des vitamines. Lugano. — Pharm. Acta Helv. **7**, 95.
184. *Welge (Morton)*. Über o,o'-Disulfosäuren der Stilben-, Tolan- und Desoxybenzoinreihe. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
185. *Winkelmann (Willy F.)*. Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung. Diss. Basel (Prof. Bernoulli und Schmid).
186. *Wyss (Oswald)*. Energielieferung und Leistung arbeitender Salpetersäure-Elektroden. Diss. Basel (Prof. Bernoulli und Schmid).
187. *Zetzsche (Fritz) und Kälin (Oskar)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen IX. Das thermische Verhalten der Sporopollenine. Instit. f. organ. Chemie. Univ. Bern. — Helv. **15**, 670.
188. *Zetzsche (Fritz) und Kälin (Oskar)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen X. Die Inkohlungstemperatur der Steinkohlen. — *ibid.* **15**, 675.
189. *Züllig (Walter)*. Die Einwirkung von Speichel und Dentaladsorptat auf Glucose und Fructose und die dabei eintretende Kalklösung. Ein Beitrag zum Kariesproblem. Diss. med. dent. Basel (Prof. Spiro) und Schweiz. med. Wochschr. **62**, 208.

Juni.

190. *Azmacher (Fr.)*. Oberflächenwirkung und Austauschadsorption von Pyrophosphat an Kohle. Physiol.-chem. Anst. Univ. Basel. — Koll. Z. **59**, 298.
191. *Baumeler (Chr.)*. Contribution à la biochimie comparée des pigments. Thèse Fribourg (Prof. Dhéré).
192. *Buffle (J.) et Corbaz (J.)*. Recherches sur la chloruration de l' α -nitronaphtalène. Lab. chin. techn. et théor. Univ. Genève. — Arch. Gen. [5] **14**, 149.
193. *Bühl (A.)*. Wasserfalleffekt und Oberflächenstruktur von Flüssigkeiten. Zürich. — Koll. Z. **59**, 346.
194. *Cantièni (Remy)*. Gasometrische und polarimetrische Untersuchungen zur Photolyse von Fructose und Glucose. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
195. *Emde (Hermann)*. Rekonstruktive Biochemie am Beispiele von Pflanzenstoffen. IX. Mitt. zur Biosynthese. Univ. Basel. — Ber. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss., math.-physik. Kl. **83**, 219 (1931).
196. *Fellenberg (Th. von) und Krauze (Stan.)*. Nachweis von Konservierungsmitteln. Lab. Eidg. Gesundheitsamt, Bern. — Mitt. **23**, 111.
197. *Fellenberg (Th. von) und Krauze (Stan.)*. Über das natürliche Vorkommen von Benzoesäure in Wein. — *ibid.* **23**, 138.
198. *Fischer (Hans)*. Die Bedeutung der anorganischen Ionen für die normalen und pathologischen Lebensvorgänge (speziell für Erregung und Lähmung). Zürich (Orell Füssli, 1932).
199. *Goldschmidt (Erich)*. Die Glykolyse des Blutes unter verschiedenen experimentellen Bedingungen. Diss. med. Basel (Prof. Gigon).
200. *Leuthardt (Fr.)*. Karl Spiro †. Basel. — Koll. Z. **59**, 257.
201. *Muheim (Anton)*. Beiträge zur Kenntnis des γ -Pyrons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
202. *Niggli (P.)*. Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma und die Bildung magmatischer Restlösungen. Mineral.-petr. Inst. E. T. H. Zürich. — R. **51**, 633.
203. *Pieth (Peter)*. Die Konstitution der Alantolaktone. Prom.-Arbeit E. T. H. Zürich (Prof. Ruzicka).
204. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Zur Kenntnis des Ziegenfettes (nebst einem Beitrag zur Bestimmung der festen Fettsäuren). Basel. — Z. Unters. Lebensmittel **63**, 612.
205. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Zur Kenntnis des Hühnerfettes. Basel. — Mitt. **23**, 139.

206. *Schidlof (A.)*. Constitution et stabilité des noyaux atomiques. Instit. de physique Univ. Genève. — Arch. Gen. [5] **14**, 125.
207. *Schidlof (A.)* et *Saini (H.)*. Essai d'une théorie de l'émission des rayons β par les noyaux radio-actifs. Lab. phys. Univ. Genève. — Helv. phys. acta **5**, 73.
208. *Schmiderer (Louis)*. Zur Kondensation mit p-Dimethylamino-benzaldehyd. I. Teil: p-Dimethylamino-benzalacetone und p, p'-Tetramethyldiamino-dibenzalacetone. Diss. Basel (Prof. Rupe).
209. *Sigg (Walker)*. Über Kondensationsprodukte mit p-Dimethylamino-benzaldehyd und ihre färbenden Eigenschaften (ein Beitrag zur katalytischen Hydrierung). Diss. Basel (Prof. Rupe).
210. *Szörényi (E.)*. Die Löslichkeit der Fettsäuren in Galle unter Einwirkung des Lecithins. Physiol. Institut. Univ. Basel. — Bioch. Z. **249**, 182.
211. *Zäch (Clemens)*. Untersuchungen über den Gehalt von Gewürzen an ätherischem Öl. III. Mitt. — Lab. Eidg. Gesundheitsamt, Bern. — Mitt. **23**, 156.
212. *Zbinden (Christian)*. Nouvelle méthode de micro-dosage de l'ion cuivre. Lab. chim. minérale Univ. Lausanne. — Bull. soc. chim. **13**, 35 (1931).
213. *Zbinden (Christian)*. Application d'une nouvelle méthode du micro-dosage du cuivre dans le lait. Lab. recherches Nestlé and Anglo Swiss Condensed Milk Co., Vevey. — Le lait **12**, 481.
214. *Zetzsche (Fritz)* und *Kälin (Oscar)*. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen VII. Eine Methode zur Isolierung des Polymerbitumens (Sporenmembranen, Kutikulen usw.) aus Kohlen. Instit. f. organ. Chemie, Univ. Bern. — Braunkohle **31**, 345, 363.

Juillet.

215. *Baur (Emil)*. Über Knoop's Aminosäureabbau, F. Ehrlich's alkoholische Gärung der Aminosäuren und C. Neuberg's vierte Gärungsform. Physik.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — Helv. **15**, 734.
216. *Beck (G.)*. Energetische Betrachtungen über die Valenzfelder der Ammoniakate. Gerichtl.-med. Inst. Univ. Zürich. — Z. anorg. Ch. **206**, 416.
217. *Berenstein (Simon)*. Contribution à l'étude de la tyrosinase et de la pseudo-peroxydase. Thèse Genève (Prof. R. Chodat).
218. *Bernoulli (August L.)* und *Veillon (Emmanuel A.)*. Konstitutionsanalyse aromatischer Zweistoff-Systeme mittelst der Gradienten der Reibung und der Dichte. Physik.-chem. Anst. Univ. Basel. — Helv. **15**, 810.
219. *Bistrzycki (A.)* und *Jabłoński (Stephan von)*. Über das Dimethylaurin und verwandte Verbindungen. I. Chem. Lab. Univ. Freiburg (Schw.). — Helv. **15**, 890.
220. *Briner (E.)*, *Demolis (A.)* et *Paillard (H.)*. Recherches sur l'action de l'ozone comme catalyseur d'oxydation; ozonation de l'aldéhyde benzoïque. Lab. chim. techn. et théor. Univ. Genève. — J. chim. phys. **29**, 339.
221. *Briner (E.)* et *Wakker (Ch. H.)*. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VI. Influence de la nature des électrodes sur la fixation d'azote sous forme d'oxyde, d'ammoniac et d'acide cyanhydrique. Mesure des facteurs de puissance de l'arc. Lab. chim. techn. et théor. Univ. Genève. — Helv. **15**, 959.
222. *Briner (E.)*, *Wakker (Ch. H.)* et *Paillard (H.)*. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VII. Etude d'un four de 3 kilowatts fonctionnant avec des électrodes de cuivre renfermant de faibles proportions de lithium et de calcium. — ibid. **15**, 970.
223. *Bron (Antoine-Ami)*. Recherches sur la déshydratation catalytique de quelques phénols: phénols substitués, diphénols et naphthols. Thèse Genève (Prof. Briner).
224. *Bron-Stalet (Mme Jeanne)*. Recherches sur la déshydratation du phénol. Thèse Genève (Prof. Briner).
225. *Büchi (J.)*. Die neuere Digitalisforschung und ihre Bedeutung für die Bereitung der galenischen Digitalispräparate. Zürich. — Schw. Ap. Z. **70**, 329, 345.

226. *Cherbuliez (Emile) et Bernhard (Karl)*. Remarques sur le crotonoside. Lab. chim. organ. Univ. Genève. — *Helv.* **15**, 978.
227. *Cherbuliez (E.), Bernhard (K.) et Ehwingler (E.)*. Recherches sur la graine de croton. III. Sur l'improbabilité de l'existence de l'alcaloïde de Tuson, et sur la présence de saccharose et de glucosides du glucose dans la graine de croton. — *ibid.* **15**, 855.
228. *Cherbuliez (Emile) et Rilliet (Albert)*. Sur la diméthyl-morphine ou méthyl-codéïne. — *ibid.* **15**, 857.
229. *Demolis (André)*. Recherches sur l'ozonation de l'aldéhyde benzoïque et sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. Thèse Genève (Prof. Briner).
230. *Dhéré (Ch.)*. Sur la fluorescence de la phylloérythrine et sur la structure de ses spectres de fluorescence. Univ. Fribourg. — *C. r.* **195**, 336.
231. *Ehwingler (Eugen)*. Recherches sur l'huile et la graine de croton. Thèse Genève (Prof. Cherbuliez).
232. *Engeler (A.)*. Untersuchungen an schweizerischen Fichtenrinden. Versuchsanstalt St. Gallen. — *Collegium* **1932**, 146.
233. *Fichter (Fr.) und Panizzon (Leandro)*. Die Oxydation von Essigsäure und Acetat mit Persulfat. Anst. f. anorg. Chemie Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 996.
234. *Francey (Pierre)*. Nouveaux dérivés halogénés de l'acide α -naphtoïque. Thèse Lausanne (Prof. Goldstein).
235. *Freudweiler (R.)*. Composition chimique de l'ergot de seigle et dosage des principes actifs. Thèse pharm. Lausanne (Prof. Golaz) et *Pharm. Acta Helv.* **7**, 116, 139, 191.
236. *Georg (Alfred)*. Sur les 2,3,4,6-tétra-acétyl-d-glucoses α et β et sur une nouvelle source d'erreur dans la détermination des points de fusion en tube capillaire. Lab. chim. organ. Univ. Genève. — *Helv.* **15**, 924.
237. *Goldstein (Henri) et Cornamusaz (Ernest)*. Synthèse de la 3-iodo-2-naphtylamine. Lab. chim. organ. Univ. Lausanne. — *Helv.* **15**, 935.
238. *Goldstein (Henri) et Cornamusaz (Ernest)*. Sur la β -naphtoyl-hydrazine et l'acide 3-hydrazino-2-naphtoïque. — *ibid.* **15**, 939.
239. *Jacky (Philipp)*. Der Einfluss des Sympathicus auf die biochemischen Vorgänge im ermüdeten Muskel. *Physiol. Institut. (Hallerianum) Univ. Bern.* — *Bioch. Z.* **250**, 178 und *Diss. med.-dent. Bern.*
240. *Jakob (J.) und Parga-Pondal (L.)*. Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer. X. Mitt. Über die Rolle des Titans in den Phlogopiten. *Mineralog. Institut. E. T. H. Zürich.* — *Z. Krist.* **82**, 271.
241. *Jungkunz (Rob.)*. Über das Bienenzharz (Propolis). Basel. — *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **39**, 7.
242. *Karrer (P.) und Kamiński (Leon)*. Polysaccharide XLVI. Über ein neues Maltose-anhydrid, das α -4-Glucosido-laevoglucosan. *Chem. Institut. Univ. Zürich.* — *Helv.* **15**, 739.
243. *Karrer (P.) und Morf (R.)*. Pflanzenfarbstoffe XLI. Taraxanthin aus *Tussilago farfara* (Hufblattich). — *ibid.* **15**, 863.
244. *Karrer (P.), Salomon (H.), Morf (R.) und Walker (O.)*. Über mehrfach ungesättigte, den β - oder α -Jononkohlenstoffring enthaltende Verbindungen. — *ibid.* **15**, 878.
245. *Karrer (P.) und Schöpp (K.)*. Trennung von Vitamin-A, Carotin und Xanthophyllen. — *ibid.* **15**, 745.
246. *Karrer (P.) und Sluys Veer (F. C. van der)*. Zur Konfiguration des natürlichen Valins. — *ibid.* **15**, 746.
247. *Koestler (G.)*. Über physiko-chemische Veränderungen im reifenden Emmentaler-Käse. Liebefeld-Bern. — *Landw. Jahrb. Schweiz* **46**, 51.
248. *Kunz (J.)*. Notiz über Trennung der Komponenten des Schwefelammonium-Niederschlags. Basel. — *Helv.* **15**, 854.

249. *Landis (Jean)*. Etude sur la nutrition azotée des proto-ascomycètes en culture aérée. Thèse Genève (Prof. R. et F. Chodat).
250. *Naegeli (C.) und Tyabji (A.)*. Potentiometrische Ausmessung einiger Borax-Natronlauge- und sek. Natriumphosphat-Natronlauge-Puffergemische. Chem. Institut Univ. Zürich. — *Helv.* **15**, 751.
251. *Naegeli (C.) und Tyabji (A.)*. Trübungsindikatoren II. — *ibid.* **15**, 758.
252. *Pittard (Jean-Jacques)*. Le gisement d'asphalte de Volland-Pyrimont et son origine. Thèse Genève (Prof. Duparc).
253. *Posternak (Théodore)*. Sur la configuration de la d-quercite. Chêne-Bougeries, Genève. — *Helv.* **15**, 948.
254. *Prützker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über Rehtalg. Basel. — *Pharm. Acta Helv.* **7**, 172.
255. *Renz (Carl)*. Photoreduktion von Metalloxyden. Physik.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 839.
256. *Rosenthaler (L.)*. Krystallfällungen zur Unterscheidung von Chloriden und Bromiden. Bern. — *Pharm. Acta Helv.* **7**, 176.
257. *Ruggli (Paul) und Zimmermann (Arthur)*. Halogenderivate des 1,3-Di-styryl-4,6-dinitrobenzols und ihre Umwandlung in Isatogene (IX. Mitt. über Isatogene). Anst. f. organ. Chemie Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 865.
258. *Rupe (H.) und Willi (Ernst)*. Darstellung höher molekularer Fettsäuren mit Seitenketten. Anst. f. organ. Chemie Univ. Basel. — *Helv.* **15**, 842.
259. *Ruzicka (L.), Graaff (G. B. R. de), Goldberg (M. W.) und Frank (B.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXXI. Über den oxydativen Abbau der Dextro-pimarsäure. Organ.-chem. Lab. Univ. Utrecht und E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 915.
260. *Ruzicka (L.) und Waldmann (H.)*. Polyterpene und Polyterpenoide LXX. Synthese des Pimanthren-chinons. Organ.-chem. Lab. E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 907.
261. *Schneider (Margarethe-Lily)*. Recherches sur la caséine. I. La caséine n'est pas un corps homogène. Etude de son fractionnement par le chlorure d'ammonium. Thèse Genève (Prof. Cherbuliez).
262. *Treadwell (W. D.) und Zürcher (M.)*. Über die Analyse von Lösungen aus basischem Aluminiumchlorid. Lab. f. anorg. Chemie E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 980.
263. *Tschopp (Ernest) und Tschopp (Emilio)*. Über die Reduktion der Phosphormolybdänsäure zu „Molybdänblau“ und über die quantitative Bestimmung von Phosphat- neben Silikat- und Arsenat-ionen in der Biologie. Biolog. Institut. der „CIBA“ Basel, und Buenos Aires. — *Helv.* **15**, 793.
264. *Waldmann (H.) und Brandenberger (E.)*. Über Methylbixin. Zürich. — *Z. Krist.* **82**, 77.
265. *Wunderly (Karl)*. Weitere Untersuchung der Aminolyse des Alanins. Physik.-chem. Institut. E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 721.
266. *Wyler (Otto)*. Zur Kenntnis der isomeren Dinitrobenzole. Über die Frage der thermischen Analyse (Erwiderung zur Bemerkung *T. v. d. Linden's*). Organ.-chem.-techn. Lab. E. T. H. Zürich. — *Helv.* **15**, 956.

Le rédacteur de la liste bibliographique prie ses collègues, et tout particulièrement MM. les Professeurs directeurs de laboratoires, de bien vouloir lui faciliter sa tâche en lui faisant parvenir régulièrement et le plus rapidement possible un exemplaire de chacune des thèses de leurs élèves, avec l'indication de la date exacte (ou tout au moins du mois) de la parution.

MM. les auteurs dont les travaux auraient échappé à l'attention du rédacteur voudront bien lui donner connaissance de ce fait. Une liste complémentaire contenant ces travaux omis sera publiée à la fin de chaque année.

Alfred Georg, jun., Dr. ès sc., Avenue Dumas 18, Genève.

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 Nomenclatura chimica. Periodico mensile. Direttore Dott. *Giuseppe Siboni*, Calolciocorte (Bergamo). Anno 1, N. 8, 9—10, 11—12; Anno 2^o, N. 1, 1932. Abbonamento annuo: Italia L. 12, Estero L. 15.

Examinatorium der physikalischen Chemie, von Dr. *Friedrich Heilmann*, Verlag Rudolph Müller & Steinicke, München 1932, 86 SS., geh. RM. 3.80.

Qualitative systematische Trennung von Anionen, von Dr. *Friedrich Heilmann*, Verlag Rudolph Müller & Steinicke, München 1932, 54 SS., geh. RM. 2.70.

Thermochemie, von Dr. *W. A. Roth*, o. Prof. a. d. Techn. Hochschule Braunschweig. Sammlung Göschen. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1932. 102 SS., geh. RM. 1.62.

Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse, von Dr. *Erich Müller*, o. Prof. u. Direktor d. Lab. f. Elektrochemie und physikalische Chemie an der Techn. Hochschule Dresden. 5. verbesserte Auflage. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1932. XX, 276 SS., 92 Fig. Geh. RM. 14.50, geb. RM. 16.—.

Erratum.

Helv. 15, 1078, Zeile 22 von unten, Abhandlung *Carl Renz*, lies „nebst Cadmiumsulfat“ statt „nebst Cadmiumnitrat“.
