

110. Eine mikrochemische Methode zur Bestimmung des Aciditätscharakters der organischen Farbstoffe

von D. Reichinstein.

(7. VI. 37.)

Als die Lehre von der Adsorption sich im Anfangsstadium befand, war man bekanntlich der Meinung, dass zwischen den Vorgängen der Adsorption an der Oberfläche von festen Körpern und denjenigen an der Oberfläche von Flüssigkeiten eine Analogie besteht. Demnach behandelte man den Adsorptionsvorgang an festen Stoffen als ein Oberflächenspannungsproblem im Sinne der *Gibbs*'schen Gleichung, die einen quantitativen Ausdruck für die Eigenschaft der „Kapillaraktivität“ darstellt, wonach die stoffliche Anreicherung in der Oberfläche mit dem Sinken der Oberflächenspannung verknüpft ist.

Das wichtigste Argument, das *Michaelis* und *Rona* (1908) dieser „nichtselektiven Adsorption“ entgegenhielten, besteht nun darin, dass viele Adsorptionsvorgänge einen elektropolaren Charakter tragen, so wie es bei den einfachen Vorgängen der heteropolaren chemischen Affinität der Fall ist; saure feste Stoffe, wie z. B. Molybdänsäure, Zinnsäure, Kieselsäure, Salicylsäure und Stearinsäure adsorbieren vorwiegend basische Farbstoffe aus ihren Lösungen, während alkalische feste Stoffe, wie z. B. Aluminiumhydroxyd, Magnesiumoxyd usw. eine vorwiegende Adsorption für saure Stoffe aufweisen. Diese Adsorptionsvorgänge können somit keineswegs auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung im Sinne der *Gibbs*'schen Gleichung zurückgeführt werden¹⁾.

Die hier zweifelsohne herrschende Analogie zu der heteropolaren chemischen Affinität bei echten stöchiometrischen Verbindungen führte mich auf die folgende Methode zur Bestimmung des Aciditätscharakters der organischen Farbstoffe:

In einem Probierröhrchen wird zuvor Harnstoff (Smp. 132,7°, spez. Gew. 1,335) eingeschmolzen; daraufhin wird dort Stearinsäure (Smp. 69,3°, spez. Gew. 0,94) eingeschmolzen. Man erhält somit zwei übereinander befindliche nicht mischbare Flüssigkeiten.

Wird nun ein Körnchen eines sauren Farbstoffes in das Probierröhrchen hineingeworfen und geschüttelt, so färbt sich die untere Schicht, während ein basischer Farbstoff die obere Flüssigkeit färbt. Die basischen Triphenylmethanfarbstoffe, wie z. B. Fuchsin, Methylviolett-N blau, Auramin O, Rhodamin B extra usw. verfärben die

¹⁾ Näheres über die Selektivität der Adsorption vide: *Reichinstein*, Grenzflächenvorgänge in der unbelebten und belebten Natur, Verlag Barth, Leipzig, 1930, S. 135, 87, 91 ff.

Stearinsäure. Dagegen der saure Azofarbstoff Ponceau 2 R, der zwei Sulfogruppen enthält und z. B. der saure Nitrofarbstoff Naphtolgelb mit einer Sulfogruppe verfärben den geschmolzenen Harnstoff.

Die Methode kann nur als eine mikrochemische Methode Anwendung finden, denn bei grösseren Farbstoffmengen werden beide Flüssigkeiten verfärbt.

Die Bedeutung der Methode liegt besonders darin, dass auch die an anorganische Substrate gebundenen Farbstoffe sich ebenso auf ihren Aciditätscharakter prüfen lassen. Schliesslich möge nicht unerwähnt gelassen werden, dass das Prinzip dieser Methode auch zur Trennung eines Farbstoffgemisches verwendet werden kann.

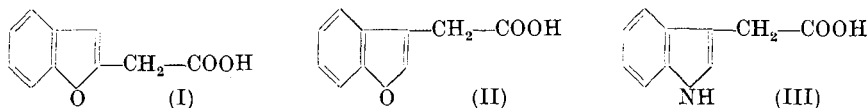
Prag, P. O. Box 56.

111. Synthèse de l'acide coumarone-3-carbonique et de l'acide coumaronyl-3-acétique

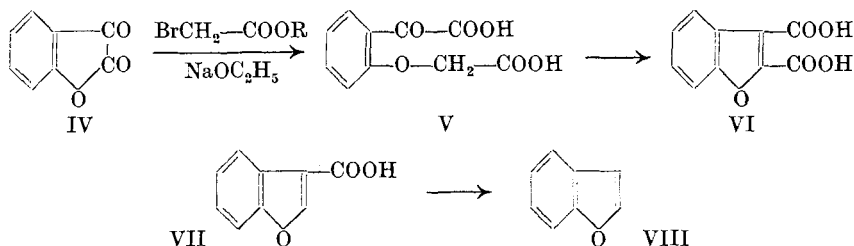
par Valentine Titoff, H. Müller et T. Reichstein.

(8. VI. 37.)

C'est une proposition de *K. V. Thimann*, qui nous a conduit à entreprendre le présent travail. Il a trouvé¹⁾ que l'acide coumaronyl-2-acétique (I) a une certaine influence sur la croissance des plantes (allongement des cellules) et il entreprit de déterminer si l'isomère (II) n'avait pas une plus grande activité puisqu'il ne diffère de l'hétéroauxine (III) de *Kögl* que par l'atome hétéro.



Nous avons essayé de faire la synthèse de cet acide d'une manière analogue à celle de l'isomère α (I)²⁾. Pour cela il s'agissait tout d'abord de préparer l'acide coumarone-3-carbonique (VII), ce qui était possible par la méthode suivante:



¹⁾ *Kenneth V. Thimann*, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. **38**, 896 (1935); C. **1936**, I, 795. ²⁾ *T. et I. Reichstein*, Helv. **13**, 1275 (1930).