

In dieser Tabelle sind auch die p_H -Werte der untersuchten Lösungen verzeichnet. Sie wurden mit einem Kompensationsinstrument von *Hartmann & Braun* zwischen einer Kalomel- und einer Antimonelektrode bestimmt. Es sollte geprüft werden, ob sich die Kennzahlen mit den p_H -Werten in einen bestimmten Zusammenhang bringen lassen. Es ergibt sich, dass, wenigstens innerhalb einer bestimmten Körperklasse, im allgemeinen einem grösseren p_H -Wert eine grössere Aufnahmefähigkeit und eine ungünstigere Regenerierbarkeit entsprechen. Der p_H -Wert einer Lösung allein erlaubt aber keineswegs genaue Voraussagen über ihre Eignung als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd.

Dagegen steht fest, dass alle für die Kohlendioxydauswaschung vorgeschlagenen organischen Basen Dissoziationskonstanten ungefähr von der Grössenordnung 10^{-4} aufweisen. Die Dissoziationskonstanten der schwachen Säuren, deren Salze mit starken anorganischen Basen für diesen Zweck geeignet sind, liegen durchwegs bei ca. 10^{-10} .

Techn.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule
Zürich.

151. Neue Reaktionen der Ascorbinsäure, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Farbreaktionen von Alkaloiden und Sterinen

von G. Woker und I. Antener.

(2. IX. 38.)

Vor etwa einem Jahr¹⁾ haben wir uns unter anderem mit einigen mit der Furfurolbildung aus Ascorbinsäure zusammenhängenden Farbenreaktionen befasst. Verbreitungsbereich und Stärke der Furfurolreaktionen schienen uns einen Ausbau der Nachweismethoden der Ascorbinsäure in dieser Richtung zu rechtfertigen. Auch legten sie den Gedanken nahe, die Ascorbinsäure umgekehrt als Reagens zu verwenden auf die im folgenden angeführten und weitere für die einschlägige Prüfung von uns ins Auge gefassten Alkaloide, sowie biologisch wichtige Körper mit einem Sterinskelett (Cholesterin, Sitosterin, Vitamin D, Gallensäuren, Follikel- und Corpus luteum-Hormone, Androsteron, Testosteron, Corticosteron und deren Verwandte). Auch nach der konstitutiven Seite haben wir begonnen, bei Alkaloiden und den genannten Körpern mit dem Sterinskelett, die Auswertungsmöglichkeiten verschiedener Art bei diesem Reaktionstypus festzustellen.

¹⁾ Helv. 20, 732 (1937).

Dass die im folgenden angeführten Reaktionen der Ascorbinsäure als Furfurolreaktionen anzusprechen sind, wurde in jedem Fall durch den Vergleich der mit einer hohen Verdünnung eines Furfurol-Handelspräparates + der betreffenden Substanz + konz. Schwefelsäure erhaltenen Färbungszone mit derjenigen festgestellt, welche man erhält, wenn im Kohlendioxydstrom, aus einem Gemisch von frischgelöster Ascorbinsäure in 100 cm³ Salzsäure vom spez. Gew. 1,06, frisch überdestilliertes Furfurol in variierender Verdünnung mit konz. Schwefelsäure und der betreffenden Substanz in Berührung gebracht wurde.

Die Destillation wurde im Kohlendioxydstrom vorgenommen, um sowohl der Oxydation der Ascorbinsäure zu Dehydro-ascorbinsäure und damit der eventl. Bildung von Oxyfurfurol aus der letzteren vorzubeugen, wie der nachträglichen Oxydation schon gebildeten Furfurols. Auch wurde ausschliesslich, kurz vor dem Versuch aus Ascorbinsäure in der angegebenen Weise, frisch destilliertes Furfurol für die Versuche verwendet. Ohne Beachtung dieser Kautelen, dürften die erhaltenen Farbzonen einem wechselnden Gemisch von Furfurol und Oxyfurfurol zukommen. Sie können daher nicht zum Vergleich mit den aus den angegebenen Ascorbinsäuredestillaten und mit Handelspräparatverdünnungen erhaltenen einheitlichen Furfurolreaktionen herangezogen werden.

Zur Kontrolle wurde in jedem Fall die Lösung der untersuchten Substanz auf ihr Verhalten mit Schwefelsäure allein geprüft und der Ausfall dieser Ringprobe und ihre Bewertung am Gemisch mit den Furfurolversuchen angegeben. Endlich wurden solche Verdünnungen des Furfurols zum Vergleich verwendet, die für sich allein keine, oder keine irgendwie in Betracht fallende Eigenreaktion mit konz. Schwefelsäure ergeben. Hierdurch wurde eine Störung der Farbenreaktionen durch das Vergleichsreagens ausgeschaltet.

Im folgenden ist das Verhalten der immerhin in der angegebenen Richtung geprüften Substanzen wiedergegeben. Die Ausführung der Reaktionen erfolgte in allen Fällen so, dass bei den Furfurol-Vergleichsversuchen, ebenso wie bei den Versuchen mit den angeführten Ascorbinsäuredestillaten, die zu prüfende Substanz, in Alkohol gelöst, mit den verdünnten, furfurolhaltigen Lösungen (sowohl den Handelspräparaten, wie den aus Ascorbinsäure durch die erwähnte Destillation erhaltenen) versetzt und das Gemisch mit konz. Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet wurde. In gleicher Weise wurde die Kontrolle mit der alkoholischen Lösung der zu prüfenden Substanz allein mit Schwefelsäure unterschichtet.

1. Reaktionen mit Cholesterin.

a) Ascorbinsäuredestillat + Cholesterin + konz. Schwefelsäure.

Es bildet sich sofort ein violetter Ring in der Berührungszone. Allmählich tritt über demselben ein blauer Ring auf, der sich mehr und mehr verstärkt.

b) Furfurolvergleichspräparat des Handels + Cholesterin + konz. H_2SO_4 .

Das endgültige Farbenbild ist das gleiche wie bei a). Es tritt jedoch der blaue Ring sofort und stärker auf als bei a).

c) Cholesterin + konz. Schwefelsäure.

Orangefarbener Ring.

Dieser Ring führt, im Gemisch mit dem genannten Ascorbinsäuredestillat, zu einer wechselseitigen Farbenschwächung in der obersten Zone des mit konz. H_2SO_4 erhaltenen Kontaktgebietes, so dass dort eine leicht milchig getrübbte, aber farblose Zone entsteht.

d) Furfurol + konz. H_2SO_4 : In konz. Lösung graubrauner, in verdünnter violettgrauer Ring, der durch weitere Verdünnung zum Verschwinden gebracht wird.

2. Reaktionen mit Gallensäuren.

a) Ascorbinsäuredestillat + Gallensäuren + konz. Schwefelsäure. Man erhält sofort einen rosa- bis himbeerfarbenen Ring. Darüber bildet sich eine blaue Zone und dort, wo die beiden Ringe sich übereinanderlagern, eine violette Mischfarbe. Der blaue Ring dürfte einer andern in geringeren Konzentrationen vorhandenen Gallensäure angehören als der himbeerfarbene, da er bei stärkeren Verdünnungen erst nach längerer Zeit sichtbar wird.

b) Furfurolvergleichspräparat des Handels + Gallensäuren + konz. H_2SO_4 gleich wie bei a) unten rosa- bis himbeerfarbener, darüber blauer Ring.

c) Gallensäuren + konz. Schwefelsäure, grügelber Ring.

Durch stärkere Verdünnung lässt sich diese Reaktion fast vollständig unterdrücken und bildet keine Störungsquelle, weder für die Reaktion der Gallensäure mit dem Ascorbinsäuredestillat, noch für die Vergleichslösung von Handelsfurfurolverdünnungen mit Gallensäuren + H_2SO_4 .

d) Es wurden solche Furfurol-Verdünnungen, hier wie auch bei den nachfolgenden Reaktionen verwendet, dass der Furfurolring vollständig ausgeschaltet werden konnte.

Wie schon erwähnt, sollen die einzelnen Gallensäuren wie die eingangs erwähnten Hormone und Vitamine mit einem Sterinskelett noch in der angegebenen Weise geprüft werden.

3. Reaktionen mit Alkaloiden.

I. Reaktionen mit Piperin.

a) Ascorbinsäuredestillat + Piperin + konz. Schwefelsäure, blaugrüner Ring. Darüber ist die Flüssigkeit grüngelb gefärbt.

b) Furfurolhandelspräparat + Piperin + konz. Schwefelsäure.
Verhalten genau gleich wie bei a).

c) Piperin + konz. Schwefelsäure, grünelbe Zone.

Die unter a) erwähnte grünelbe Zone — über dem blaugrünen Farbenring — kommt also, im Gegensatz zum letzteren, nicht der Furfurol-Piperin-Schwefelsäure-Reaktion zu, sondern einer Piperin-Schwefelsäurereaktion allein.

II. Reaktionen mit Picrotoxin.

a) Ascorbinsäuredestillat + Picrotoxin + konz. Schwefelsäure.
Unten violetter Ring. Darüber schwach olivfarbiger Ring, der sich allmählich ausbildet.

b) Furfurolhandelspräparat + Picrotoxin + konz. Schwefelsäure.
In schwacher Konzentration des Furfurols völlige Übereinstimmung mit a). In höherer Konzentration stärkerer Ausfall des violetten Rings.

c) Picrotoxin + konz. Schwefelsäure.

Vollständig negativ. Die unter a) und b) erwähnten Furfurolreaktionen des Picrotoxins sind daher nicht durch eine Eigenreaktion des Picrotoxins mit konz. Schwefelsäure beeinträchtigt.

III. Reaktion mit Santonin.

a) Ascorbinsäuredestillat + Santonin + konz. Schwefelsäure.
Tief karminroter bis violetter Ring.

b) Furfurolhandelspräparat + Santonin + konz. Schwefelsäure.
Genau gleich wie bei a).

c) Santonin + konz. Schwefelsäure. Sehr schwacher Doppeling. Unten schwach grün, oben violett.

Die Eigenreaktion des Santonins mit konz. Schwefelsäure ist so schwach, dass sie nicht mit den Furfurolreaktionen a) und b) interferiert.

IV. Reaktionen mit Veratrin.

a) Ascorbinsäuredestillat + Veratrin + konz. Schwefelsäure, unten roter Ring, oben violetter Ring.

b) Furfurolhandelspräparat + Veratrin + konz. Schwefelsäure, genau gleich wie bei a).

c) Veratrin + konz. Schwefelsäure, roter Ring.

Gestützt auf Reaktion c) ist also festgestellt, dass lediglich der bei a) und b) erhaltene violette Ring auf das Konto einer Furfurol-Veratrinreaktion zu setzen ist, während der rote Ring der Veratrin-Schwefelsäurereaktion allein zukommt.

Infolge des sehr intensiven Ausfalls der Veratrin-Schwefelsäurereaktion allein ist bei Ausführung der Reaktion auf sorgfältigste Unterschichtung bei Zusatz der Schwefelsäure zu achten, da sonst, durch Übereinanderlagerung der Ringe, eine schwierig zu differenzierende Mischfarbe entsteht.

V. Reaktionen des Morphins.

a) Ascorbinsäuredestillat + Morphin + konz. Schwefelsäure, oben violetter, unten gelber Ring.

b) Furfurolhandelspräparat + Morphin + konz. Schwefelsäure, genau gleich wie a).

c) Morphin + konz. Schwefelsäure, gelborangefarbener Ring.

Der bei a) und b) auftretende gelbliche Ring kann durch das gleichzeitige Auftreten der Reaktion c) bedingt sein. Wir halten es jedoch für notwendig, diese Reaktion, für deren Ausführung uns nur sehr wenig Material zur Verfügung stand, noch eingehender zu studieren. Das Ergebnis gestatten wir uns in der eingangs erwähnten, folgenden Publikation, in der wir auch über einige anorganische Reaktionen der Ascorbinsäure berichten werden, mitzuteilen.

Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie
der Universität Bern.

152. Spectres Raman de l'acide acrylique et des méthacrylates de méthyle et d'éthyle à divers degrés de polymérisation

par D. Monnier, B. Susz et E. Briner.

(2. IX. 38.)

Il y a plus d'une année, nous avons exposé, dans une communication préliminaire¹⁾, les résultats obtenus jusqu'à ce moment dans l'étude des spectres *Raman* de l'acide acrylique et du méthacrylate de méthyle monomère et polymère (état solide). L'un des buts que nous poursuivions était d'examiner la répercussion sur les spectres *Raman* des phénomènes de polymérisation qui affectent tout spécialement ce groupe de composés. Bien que notre programme d'étude ne soit pas terminé, nous ne croyons pas devoir attendre plus longtemps pour publier les données que nous avons recueillies, car entre temps, nous avons eu connaissance d'un mémoire portant sur un sujet analogue²⁾. Nous avons fait l'étude:

1^o du spectre *Raman* de l'acide acrylique,

2^o du spectre *Raman* du méthacrylate de méthyle monomère et de celui du polymère solide,

3^o du spectre *Raman* du méthacrylate d'éthyle monomère et de celui du polymère solide. En outre, afin de mieux suivre le processus de polymérisation, nous avons étudié un produit intermédiaire, partiellement polymérisé et stabilisé au moyen de l'hydroquinone.

¹⁾ D. Monnier, B. Susz et E. Briner, C. R. Soc. Phys. et Hist. Natur. Genève **54**, 104, fasc. avril-juillet (1937).

²⁾ James H. Hibben, J. chem. Phys. **5**, 706, no. sept. (1937).