

Während zwischen der Lage der drei im sichtbaren Spektralgebiet liegenden Hauptabsorptionsbanden der Carotinoide und ihren Konstitutionsformeln enge und leicht feststellbare Abhängigkeitsbeziehungen bestehen (z. B. Verschiebung der Absorptionsmaxima proportional der Anzahl vorhandener konjugierter Doppelbindungen), liegen die Verhältnisse bei den Ultraviolettpektren der Farbstoffe komplizierter. Auf diese wirken sich die besonderen konstitutionellen Momente der einzelnen Pigmente stärker aus. Es ist daher heute noch kaum möglich, die Ultraviolett-Absorption der Carotinoide aus ihren konstitutiven Eigenschaften abzuleiten oder zu deuten. Nur bei ganz analog gebauten, sehr nahe verwandten Verbindungen treten einfachere Beziehungen in ihren U.-V.-Spektren hervor. Ein Beispiel dieser Art sind  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin und Dehydro- $\beta$ -carotin (Isocarotin). Ersteres, mit 10 konjugierten und einer isolierten Doppelbindung, besitzt im U.-V. eine Absorptionsbande, deren Maximum bei  $258\text{ m}\mu$  liegt;  $\beta$ -Carotin mit 11 konjugierten Bindungen besitzt dieses Absorptionsmaximum bei  $278\text{ m}\mu$ ; und beim Dehydro- $\beta$ -carotin mit 12 konjugierten Äthylenbindungen ist es so weit nach den längeren Wellenlängen verschoben —  $320\text{ m}\mu$  —, dass im kürzeren Ultraviolett eine zweite Bande mit dem Absorptionsmaximum bei  $220\text{ m}\mu$  erscheint<sup>1)</sup>. Aber schon der von diesen 3 Verbindungen wenig abweichende Konstitutionstypus des  $\beta$ -Dihydro-carotins, der nur 8 konjugierte und 2 isolierte Doppelbindungen besitzt, weist im Ultraviolett drei Absorptionsmaxima auf, unterscheidet sich somit darin wesentlich von den drei vorerwähnten Farbstoffen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

## 16. Absorptionsspektren von Sprengstoffen

von H. Mohler.

(5. XII. 42.)

Sprengstoffe bilden vom Standpunkt der chemischen Klassifizierung aus eine heterogen zusammengesetzte Körperklasse. Unter den Initialzündstoffen finden sich vor allem Knallquecksilber, Knallsilber, Bleiazid, Silberazid, Silberacetylenid, Guanyl-nitrosamino-guanyl-tetrazen und Blei-trinitro-resorcinat. Bei den Treibmitteln sind Schwarzpulver und die gelatinierten Nitrocellulosen aufzuführen, während Sprengmittel in engerem Sinne neben Gemischen besonders von zwei Körperklassen, den Salpetersäure-estern und den Nitrokörpern, gebildet werden.

---

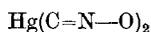
<sup>1)</sup> Helv. **23**, 955 (1940).

Zahlreiche Sprengstoffe enthalten Chromophore, und es ist selektive Absorption zu erwarten, die zur Charakterisierung und Bestimmung dieser Substanzen geeignet sein dürfte. Vorsicht ist wegen des Lösungsmittels geboten, da die Absorption speziell von Nitrokörpern nach den Messungen von *v. Halban*, *Kortüm* und Mitarbeitern vom Medium, in dem die Stoffe gelöst sind, stark abhängig ist.

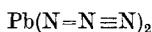
Die nachfolgenden Messungen wurden in absolutem Äthylalkohol, in einzelnen Fällen in Wasser ausgeführt.

Zuerst gelangten Einstoffsysteme und hierauf binäre, ternäre und quaternäre Gemische zur Messung.

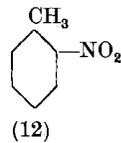
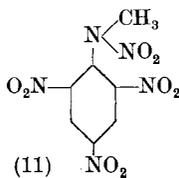
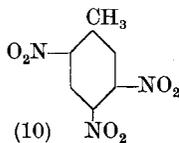
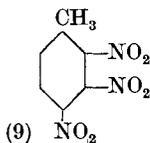
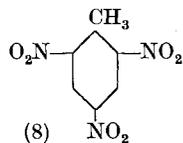
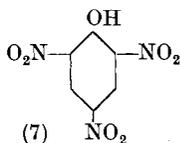
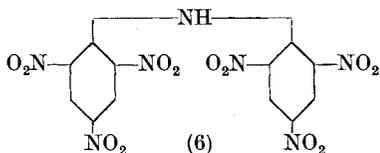
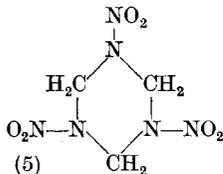
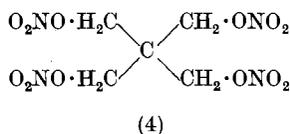
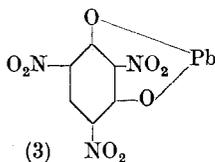
Gemessen wurden Knallquecksilber (1), Bleiazid (2), Blei-trinitroresorcinat oder Blei-styphnat oder Blei-tricinat (3), Penta-erythrit-tetranitrat oder Pentrit (4), Cyclo-trimethylen-trinitramin oder Hexogen (5), Hexanitro-diphenylamin oder Hexyl (6), Pikrinsäure oder Mélinite (7),  $\alpha$ -Trinitro-toluol oder Trotyl (8),  $\beta$ -Trinitro-toluol (9),  $\gamma$ -Trinitro-toluol (10), N-Nitro-N-methyl-2,4,6-trinitro-anilin oder Tetryl (11), o-Nitro-toluol (12), p-Nitro-toluol (13), 2,4-Dinitro-toluol (14), 2,4-Dinitro-anisol (15), 2,4,6-Trinitro-anisol oder Nitrolit (16), 2,4,6-Trinitro-m-xylol (17), Trinitro-resorcin oder Styphninsäure (18) und  $\alpha$ -Nitro-naphthalin (19).

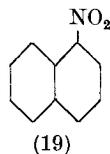
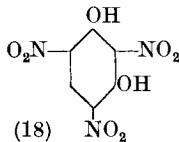
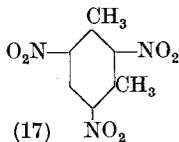
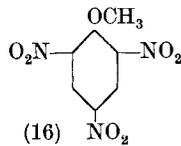
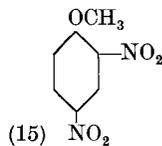
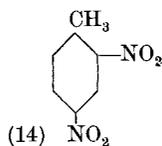
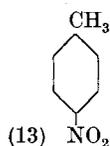


(1)



(2)





Da quantitative Messungen vor allem beim Trotyl von praktischer Bedeutung sind, wurden zunächst Mischungen von diesem mit Mono- und Dinitro-toluolen untersucht, und zwar:

- 90% Trotyl + 10% Dinitro-toluol,
- 80% Trotyl + 20% p-Nitro-toluol,
- 60% Trotyl + 20% o-Nitro-toluol + 20% p-Nitro-toluol,
- 40% Trotyl + 20% o-Nitro-toluol + 20% p-Nitro-toluol + 20% Dinitro-toluol

Aus den Strukturformeln der in Frage stehenden Verbindungen ist das zu erwartende Absorptionsspektrum durch Analogieschluss qualitativ abzuleiten.

Die C=N—O-Gruppe ist sehr schwach chromophor, ebenso ist das Quecksilber(II)-ion weitgehend lichtdurchlässig. Von Knallquecksilber kann somit keine selektive Absorption erwartet werden.

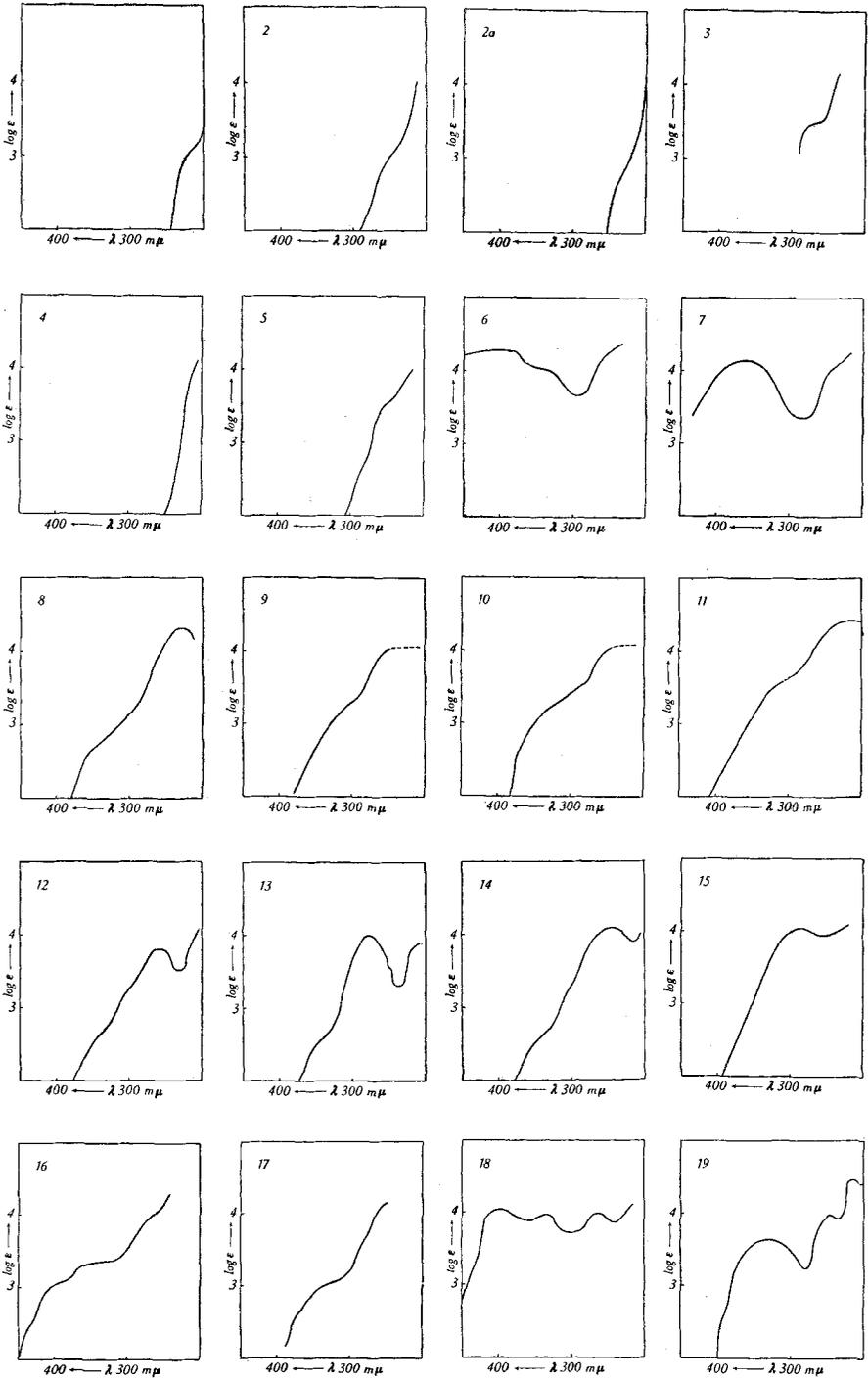
Für die Azidgruppe stellten *W. Kuhn* und *E. Braun*<sup>1)</sup> eine charakteristische Bande bei  $\sim 290 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 1,2-1,5$ ) fest.

Die Nitrogruppe wirkt in aliphatischer Bindung nur schwach chromophor, wie nachstehende Zusammenstellung von *K. Masaki*<sup>2)</sup> zeigt:

Verbindung	Absorptions- gebiet der 1. Bande Å	Absorptions- maximum Å	$\log \epsilon$
Nitro-methan . . . . .	3000—2500	2700	1,2
Nitro-äthan . . . . .	3300—2500	2760	1,1
Nitro-propan . . . . .	3100—2500	2760	1,0
2-Nitro-propan . . . . .	3100—2500	2740	1,1
Nitro-cyclohexan . . . . .	3200—2500	2780	1,1
1-Methyl-1-nitro-cyclopentan .	3200—2500	2810	1,2
Äthylnitrat . . . . .	3100—2500	2700	1,0
Nitroglycerin . . . . .	3300—2500	—	1,0

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. [B] 8, 281 (1930).

<sup>2)</sup> Bull. chem. Soc. Japan 11, 712 (1936).



Entsprechend besitzt auch Nitrocellulose nach Messungen des gleichen Autors nur unspezifische Absorption<sup>1)</sup>.

Dagegen wirkt die Nitrogruppe in aromatischer Bindung auf Grund zahlreicher Messungen verschiedener Autoren stark chromophor<sup>2)</sup>.

- |  |  |
|--|--|
| Fig. 1. Knallquecksilber.              | Fig. 11. N-Nitro-N-methyl-2,4,6-trinitro-anilin. |
| Fig. 2. Bleiazid.                      | Fig. 12. o-Nitro-toluol.                         |
| Fig. 2a. Natriumazid.                  | Fig. 13. p-Nitro-toluol.                         |
| Fig. 3. Blei-trinitro-resorcinat.      | Fig. 14. 2,4-Dinitro-toluol.                     |
| Fig. 4. Penta-erythrit-tetranitrat.    | Fig. 15. 2,4-Dinitro-anisol.                     |
| Fig. 5. Cyclo-trimethylen-trinitramin. | Fig. 16. 2,4,6-Trinitro-anisol.                  |
| Fig. 6. Hexanitro-diphenylamin.        | Fig. 17. 2,4,6-Trinitro-m-xylool.                |
| Fig. 7. Pikrinsäure.                   | Fig. 18. Trinitro-resorcin.                      |
| Fig. 8. $\alpha$ -Trinitro-toluol.     | Fig. 19. $\alpha$ -Nitro-naphtalin.              |
| Fig. 9. $\beta$ -Trinitro-toluol.      |  |
| Fig. 10. $\gamma$ -Trinitro-toluol.    |  |

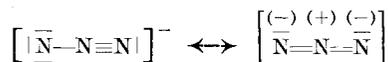
Lösungsmittel: Äthylalkohol; für Knallquecksilber, Bleiazid und Natriumazid Wasser.

Mit Ausnahme der Verbindungen 1, 4 und 5 sind somit bei den in Frage stehenden Substanzen selektive Absorptionsbanden zu erwarten.

Wie aus den Figg. 1—19 zu ersehen ist, wird diese Annahme durch das Experiment im allgemeinen bestätigt.

Alle aromatischen Nitrokörper zeigen ein ausgeprägtes Spektrum. Im Absorptionsmaximum liegt der molare Extinktionskoeffizient sehr hoch, zwischen 10000 und 100000, und es sind daher noch ausserordentlich kleine Mengen (ein Milligramm und weniger) quantitativ erfassbar. Eine Ausnahme bildet Blei-trinitro-resorcinat, das auf Grund seiner orangegelben Farbe auch im Sichtbaren absorbieren müsste. Dieses Gebiet wurde nicht erfasst, weil noch kein optisch geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde, das die Verbindung in genügender Menge lösen würde. Die mitgeteilte Kurve gibt deshalb nur den kleineren Teil der Absorption wieder. Die Extinktionshöhe der Inflexion ist zudem unsicher.

Bleiazid und Natriumazid, letzteres als Modellkörper, wurden wie Knallquecksilber in Wasser gemessen. Die der Azidgruppe zukommenden Bande tritt hier nicht auf; offenbar liegt im Azidion ein anderes mesomeres System als in ersterer vor, nämlich<sup>3)</sup>:



Die Extinktionshöhe dieser Verbindungen ist ebenfalls noch unsicher.

<sup>1)</sup> Bull. chem. Soc. Japan **12**, 1 (1937).

<sup>2)</sup> Vgl. die Übersicht bei H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena (im Druck).

<sup>3)</sup> E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin (1940).

Die aliphatische Nitrogruppe zeigt im Pentrit und Hexogen analog dem Nitroglycerin und der Nitrocellulose nur unspezifische Absorption.

Diese Messungen, denen vorläufiger Charakter zukommt, weil zum Teil nicht ganz reine Substanzen zur Aufnahme gelangten, lassen erkennen, dass das Absorptionsspektrum zur Charakterisierung von Sprengstoffen mit aromatischen Nitrogruppen geeignet ist.

Charakteristisch ist auch das Verhalten von Trotyl gegenüber den entsprechenden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Verbindungen.

In quantitativer Beziehung eignen sich die Kurven zur Bestimmung der betreffenden Substanz in Einstoffsystemen. Hierbei sind die üblichen spektroskopischen Messfehler zu berücksichtigen<sup>1)</sup>.

In binären und ternären Systemen treten auf Grund der nachstehenden Beispiele<sup>2)</sup> noch verhältnismässig grosse Streuungen auf. Die Auswertung der Kurve des oben erwähnten quaternären Systems ergab unsichere Verhältnisse.

### 1. Mischung von 90 % Trotyl + 10 % Dinitro-toluol.

Einwage: 0,100 g in 30 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol, verdünnt auf 1 : 10 (Fig. 20).

Trotyl:  $c_1 = 0,031\%$ ; ber. 0,030%.

Dinitro-toluol:  $c_2 = 0,0026$ ; ber. 0,0033%.

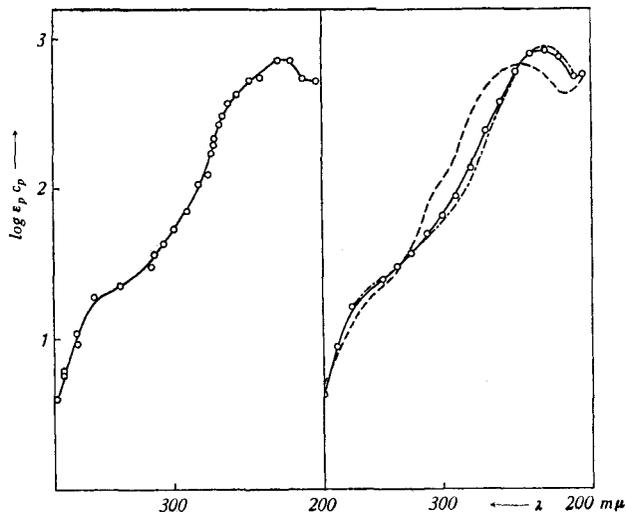


Fig. 20.

Mischung von 90% Trotyl+10% Dinitro-toluol.

links: Mischkurve experimentell bestimmt.

rechts: ○-○-○ Mischkurve berechnet.  
 - - - Trotyl-Kurve.  
 - · - · Dinitro-toluol-Kurve.

<sup>1)</sup> Vgl. die Diskussion bei *H. Mohler*, Protar **7**, 78 (1941).

<sup>2)</sup> Bezüglich der mathematischen Behandlungen der Messung vgl. *H. Mohler* und *J. Sorge*, Helv. **23**, 104 (1940).

Den Beispielen liegen die in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> entwickelten Formeln zugrunde:

$$c_1 = \frac{1}{\frac{\varepsilon_1' \cdot \varepsilon_2''}{\varepsilon_2' - \varepsilon_1''}} \left[ \frac{\varepsilon_2''}{d'} \cdot 0,9 \log \frac{t'}{t_0'} - \frac{0,9}{d''} \log \frac{t''}{t_0''} \right]$$

$$c_2 = \frac{1}{\frac{\varepsilon_2' \cdot \varepsilon_1''}{\varepsilon_1' - \varepsilon_2''}} \left[ \frac{\varepsilon_1''}{d'} \cdot 0,9 \log \frac{t'}{t_0'} - \frac{0,9}{d''} \log \frac{t''}{t_0''} \right]$$

## 2. Mischung von 80 % Trotyl + 20 % p-Nitro-toluol.

Einwage: 0,050 g in 30 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol, verdünnt auf 1:10 (Fig. 21).

Trotyl:  $c_1 = 0,014\%$ ; ber. 0,013%.

p-Nitro-toluol:  $c_2 = 0,0029\%$ ; ber. 0,0033%.

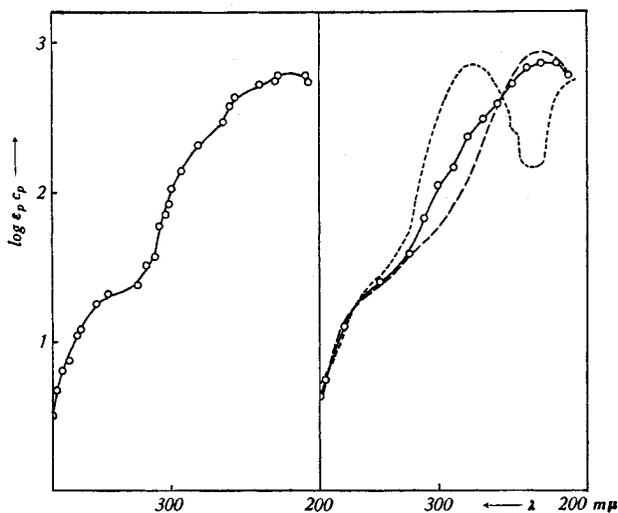


Fig. 21.

Mischung von 80% Trotyl+20% p-Nitro-toluol.

links: Mischkurve experi-  
mentell bestimmt.

rechts: o-o-o Mischkurve berechnet.  
- - - Trotyl-Kurve.  
..... p-Nitro-toluol-Kurve.

## 3. Mischung von 60 % Trotyl + 20 % p-Nitro-toluol + 20 % o-Nitro-toluol.

Einwage: 0,050 g in 30 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol, verdünnt auf 1:10 (Fig. 22).

Aus der Extinktion bei 230 mμ ohne Berücksichtigung der anderen Komponenten:  
Trotyl:  $c = 0,0115\%$ ; ber. 0,0100%.

Als Komponente eines binären Systems:

p-Nitro-toluol:  $c_1 = 0,0027\%$ ; ber. 0,0033%.

Als Differenz zwischen Gesamtkonzentration und der Summe Trotyl+ p-Nitro-toluol:

o-Nitro-toluol:  $c_2 = 0,0024\%$ ; ber. 0,0033%.

<sup>1)</sup> Helv. 23, 104 (1940).

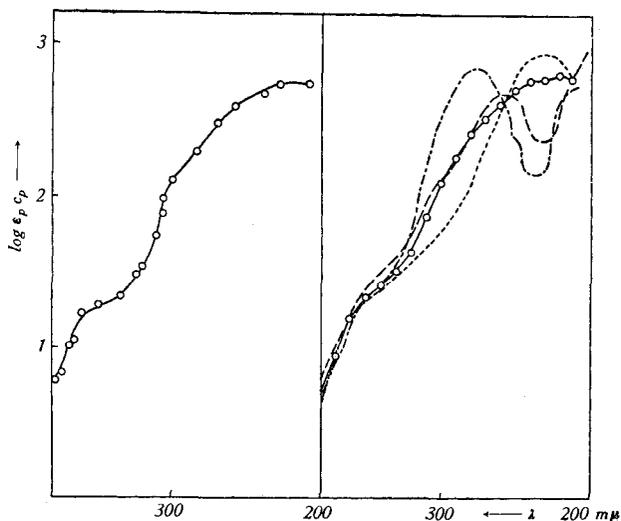


Fig. 22.

Mischung von 60% Trotyl+ 20% o-Nitro-toluol+ 20% p-Nitro-toluol.

links: Mischkurve experi-  
mentell bestimmt.

rechts: o-o-o Mischkurve berechnet.  
..... Trotyl-Kurve.  
----- o-Nitro-toluol-Kurve.  
- - - - - p-Nitro-toluol-Kurve.

Es ist nun beabsichtigt, die Messgenauigkeit durch apparative Abänderungen zu steigern und hierauf Messungen an reinsten Substanzen durchzuführen, damit Testkurven für quantitative Untersuchungen erhalten werden. Ferner soll versucht werden, die spektroskopischen Daten mit thermochemischen und thermodynamischen Messungen in Beziehung zu bringen.

Für die Zuwendung von Mitteln aus der *Ciba- und Jac. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danke ich dem Kuratorium auch an dieser Stelle verbindlichst.

### Experimenteller Teil.

Knallquecksilber wurde nach der Vorschrift von *H. Rupe*<sup>1)</sup> hergestellt.

Bleiazid, Trinitro-resorcin und Blei-trinitro-resorcinat wurden nach der Vorschrift von *A. Stettbacher*<sup>2)</sup> hergestellt.

Natriumazid ist ein *Raschig*-Präparat, Pikrinsäure und  $\alpha$ -Nitro-naphthalin sind *Siegfried*-Präparate.

<sup>1)</sup> *H. Rupe*, Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung über organische Chemie, Braunschweig (1909).

<sup>2)</sup> *A. Stettbacher*, Die Schiess- und Sprengstoffe, Leipzig (1933). Fortschrittliche Sprengtechnik, Sonderdrucke aus „Nitrocellulose“ Nr. 8, 10 (1936); Nr. 1, 2, 4 und 5 (1937). Schw. Ch. Z. **24**, 61 (1941).

Pentrit, Hexogen und Hexyl wurden von Hrn. Dr. A. *Stettbacher*, Zürich, die übrigen Substanzen (technische Produkte) von der *Schweiz. Sprengstoff-Fabrik A.-G.*, Dottikon, zur Verfügung gestellt.

Herrn Dr. *Stettbacher*, Zürich, und Herrn Dr. *Trautzl*, Dottikon, sei für die Überlassung der Substanzen auch hiermit bestens gedankt, Herrn *H. Gasser* für experimentelle Mitarbeit.

Die Aufnahmetechnik wurde früher beschrieben<sup>1)</sup>.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

### 17. Zur Kenntnis der Triterpene.

(73. Mitteilung<sup>2)</sup>).

#### Pyrolyse eines Umwandlungsproduktes der Chinovasäure

von L. Ruzicka und G. Anner.

(15. XII. 42.)

Die in der Chinarinde vorkommende pentacyclische, einfach ungesättigte Oxydicarbonsäure Chinovasäure wäre nach der Bruttoformel  $C_{30}H_{46}O_5$ , sowie nach der Dehydrierung mit Selen oder Palladium<sup>3)</sup> zu 1,8-Dimethyl-picen<sup>4)</sup> üblicherweise in die Reihe der Triterpene einzuordnen. Eine derartige Klassifizierung, die nur auf der Bruttoformel und dem Dehydrierungsresultat beruht, ist allerdings so lange als eine vorläufige zu betrachten, bis nicht der exakte Nachweis erbracht werden kann, dass das Kohlenstoffgerüst wirklich der Isoprenregel entspricht. Als Stützen einer solchen Beweisführung kommen entweder der systematische Abbau oder die Überführung der fraglichen Verbindung in ein anderes Triterpen in Betracht, für das die Gültigkeit der Isoprenregel schon sichergestellt ist. Es ist aber bisher überhaupt noch nicht gelungen<sup>5)</sup>, Chinovasäure in ein anderes natürliches Triterpen umzuwandeln; ebensowenig erlauben die vorliegenden Abbauresultate eine wesentlich weitergehende Entscheidung über die Anordnung der Seitenketten im hydrierten Picengerüst der Chinovasäure, als dies auf Grund der Dehydrierung möglich ist.

*Schmitt* und *Wieland*<sup>6)</sup> haben vor einigen Jahren für die Chinovasäure eine Formel (I) vorgeschlagen, deren Kohlenstoffgerüst sich von dem der  $\beta$ -Amyringruppe der Triterpene ( $\beta$ -Amyrin, Formel II) nur

<sup>1)</sup> *Helv.* **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).

<sup>2)</sup> *72. Mitt. Helv.* **25**, 1665 (1942).

<sup>3)</sup> *Wieland, Hartmann und Dietrich, A.* **522**, 191 (1936).

<sup>4)</sup> In Wirklichkeit handelt es sich um ein Gemisch von 1,8-Dimethyl- und 1,2,8-Trimethyl-picen. Vgl. *Helv.* **25**, 1564 (1942).

<sup>5)</sup> *Ruzicka und Marxer, Helv.* **25**, 1564 (1942).

<sup>6)</sup> *A.* **542**, 266 (1939).