

l'éthanol et précipitations à l'éther. Les aiguilles incolores ainsi obtenues sont hygroscopiques, contrairement à celles de l'isomère β . Elles sont également beaucoup plus solubles dans l'éthanol. Les rendements varient beaucoup selon les opérations, mais ne dépassent jamais 50%. F. 185—190°, $[\alpha]_D^{20} = +124^\circ$ (H_2O).

$C_8H_{18}ONCl$ (243,5) Calculé OC_2H_5 18,48% Trouvé OC_2H_5 19,18%

Les solutions aqueuses et éthanoliques d' α -éthylglucosaminide sont stables et ne présentent aucune mutarotation en milieu chlorhydrique (fig. 1).

RÉSUMÉ.

Nous avons effectué la synthèse d' α - et de β -glucosaminides à partir des N-carbalcoxy-glucosamines et des α - et β -osides correspondants. Nous montrons que ces dérivés, très stables, ne présentent aucune mutarotation dans des conditions où les glucosides analogues en présentent une. Le groupe aminé de ces glucosaminides ne possède pas les propriétés caractéristiques d'une amine primaire. Tous ces faits rendent peu plausibles une structure glucosidique classique pour les glucosaminides.

Zurich, Institut de chimie de l'Université.

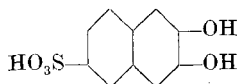
102. Metallindikatoren V.

Die Eisenkomplexe der 2,3-Dioxy-naphtalin-6-sulfonsäure

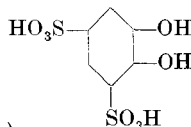
von J. Heller und G. Schwarzenbach.

(6. III. 52.)

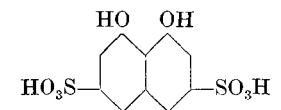
Wir berichten hier über die Komplexbildung eines o-Dinaphtols¹⁾, der 2,3-Dioxy-naphtalin-6-sulfonsäure (I), mit dem Eisen(III)-ion, die uns wegen des Vergleichs mit Brenzcatechindisulfonsäure²⁾ (II) und Chromotropsäure³⁾ (III) interessierte.



I: Dioxy-R-säure, H_3R
(2,3-Dioxy-naphtalin-6-sulfonsäure)



II: Tiron, H_4Bz



III: Chromotropsäure, H_4Ch

Die Tab. I gibt die Resultate, zusammen mit jenen, die mit den Substanzen II und III früher erhalten worden sind, wieder.

¹⁾ Herrn Dr. *Hch. Zollinger*, Basel, möchten wir für die Überlassung der gereinigten Dioxy-R-säure unseren besten Dank aussprechen.

²⁾ *G. Schwarzenbach & A. Willi*, *Helv.* **34**, 528 (1951).

³⁾ *J. Heller & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **34**, 1876 (1951).

Tabelle I.

Die Gleichgewichtskonstanten K gelten für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel.

Substanz	Vorgang	pK-Werte	Diff.	Summen	
Protonkomplexe	I	$H_2R^{-2} = HR^{-2} + H^+$	$\log K_{H_2R}^H = 8,19 \pm 0,02$	} 4,0 \pm 0,1	} 20,35 \pm 0,1
		$HR^{-2} = R^{-3} + H^+$	$\log K_{HR}^H = 12,16 \pm 0,08$		
	II	$H_2Bz^{-2} = HBz^{-3} + H^+$	$\log K_{H_2Bz}^H = 7,66 \pm 0,02$	} 4,9 \pm 0,2	} 20,26 \pm 0,2
		$HBz^{-3} = Bz^{-4} + H^+$	$\log K_{HBz}^H = 12,6 \pm 0,2$		
	III	$H_2Ch^{-2} = HCh^{-3} + H^+$	$\log K_{H_2Ch}^H = 5,37 \pm 0,01$	} 10,2 \pm 0,3	} 21,0 \pm 0,3
		$HCh^{-3} = Ch^{-4} + H^+$	$\log K_{HCh}^H = 15,6 \pm 0,3$		
Eisen(III)-komplexe	I	$Fe^{+3} + R^{-3} = FeR$	$\log K_{FeR} = 19,88 \pm 0,1$	} 5,4 \pm 0,3	} 44,2 \pm 0,4
		$FeR + R^{-3} = FeR_2^{-3}$	$\log K_{FeR_2} = 14,47 \pm 0,2$		
		$FeR_2^{-3} + R^{-3} = FeR_3^{-6}$	$\log K_{FeR_3} = 9,87 \pm 0,15$		
	II	$Fe^{+3} + Bz^{-4} = FeBz^{-}$	$\log K_{FeBz} = 20,7 \pm 0,2$	} 5,5 \pm 0,4	} 46,9 \pm 0,6
		$FeBz^{-} + Bz^{-4} = FeBz_2^{-5}$	$\log K_{FeBz_2} = 15,2 \pm 0,2$		
		$FeBz_2^{-5} + Bz^{-4} = FeBz_3^{-9}$	$\log K_{FeBz_3} = 11,0 \pm 0,2$		
		$FeX + Bz^{-4} = FeXBz^{-4}$	$\log K_{FeXBz}^{Bz} = 15,7 \pm 0,4$		
III	$FeX + Ch^{-4} = FeXCh^{-4}$	$\log K_{FeXCh}^{Ch} = 17,0 \pm 0,5$			

Aus Tab. I geht hervor, dass sich die beiden o-Diphenole I und II sehr ähnlich verhalten. Die freien Dissoziationsenergien für die Abspaltung beider phenolischer Protonen (d. h. die Summe der pK-Werte), sind fast identisch. Die Differenz der beiden pK-Werte ist hingegen bei II um 0,9 Einheiten grösser als bei I, indem H_2Bz^{-2} etwas acider ist als H_2R^{-2} und HBz^{-3} eine etwas kleinere Dissoziationskonstante hat als HR^{-2} . Das weist auf eine etwas grössere Stabilität der Wasserstoffbrücke in HBz^{-3} gegenüber HR^{-2} hin, die vom Proton zwischen den beiden Phenolsauerstoffen gebildet wird. Doch ist dieser Unterschied zwischen I und II klein im Vergleich mit der Wasserstoffbrücke besonderer Stabilität, die sich zwischen den periständigen Sauerstoffen in III bildet. Die Differenz der beiden pK-Werte beträgt hier über 10 Einheiten, während die Summe kaum von den bei I und II gefundenen Werten abweicht.

Auch bei der Komplexbildung mit dem Eisenion verhalten sich die beiden o-Diphenole gleichartig. Das Ion Fe^{+3} lagert je drei der Anionen R^{-3} und Bz^{-4} an, und die entstehenden Komplexe haben fast dieselben Bildungskonstanten. Die dabei auftretenden Farbeffekte sind ebenfalls ähnlich. Die Komplexeilchen $FeBz^{-}$, $FeBz_2^{-2}$

und FeBz_3^{-9} sind grünblau, violett und rot, während FeR , FeR_2^{-3} und FeR_3^{-6} violett-blau, weinrot und orange-gelb gefärbt sind. Ein unwesentlicher Unterschied zwischen den beiden Systemen existiert in ziemlich stark saurer Lösung, wo FeBz^- ein Proton anlagert, um in FeHBz überzugehen. Ein entsprechender Hydrogenkomplex FeHR^+ wurde bei der Dioxy-R-säure nicht gefunden. Das Proton im ebenfalls blaugrün gefärbten FeHBz sitzt offenbar auf einer der beiden Sulfo-gruppen, und seine Bindung wird durch das Vorhandensein zweier Sulfo-gruppen und die negative Ladung von FeBz^- begünstigt.

Bei der Chromotropsäure besteht der wesentliche Unterschied gegenüber I und II darin, dass das Eisen nur ein einziges Ion Ch^{-4} anzulagern vermag. Der entstehende Komplex FeCh^- ist grün und zersetzt sich in saurer Lösung irreversibel. Aus diesem Grunde konnten keine Messungen für seine Stabilitätskonstante ausgeführt werden. Statt dessen wurde die Bildungskonstante von FeXCh^{-4} ermittelt. Dieses Teilchen, in welchem die 4 nicht vom Diphenolat-Ion abgesättigten Koordinationsstellen von den Ligandatomen des Nitrilo-triacetat-Ions [$\text{H}_3\text{X} = \text{N} \equiv (\text{CH}_2\text{---COOH})_3$] belegt sind, ist ebenfalls grün. Ein Vergleich mit der Stabilitätskonstanten des entsprechenden Komplexes des Tirones FeXBz^{-4} zeigt, dass bei der Anlagerung der periständigen Sauerstoffe von Ch^{-4} an das Eisenion etwa dieselbe Energie frei wird, wie bei der Anlagerung der o-ständigen Sauerstoffe von Bz^{-4} . Das lässt darauf schliessen, dass auch FeCh^- etwa dieselbe Stabilitätskonstante besitzt wie FeBz^- . Analog werden ja auch etwa dieselben Energiebeträge frei bei der Absättigung der beiden Phenolsauerstoffe von Ch^{-4} und Bz^{-4} durch je zwei Protonen (s. die Summen der pK-Werte). Es ist aber unverständlich, dass das Eisenion nur ein einziges Ch^{-4} anzulagern vermag, während von ihm je drei der Anionen Bz^{-4} und R^{-3} gebunden werden.

Experimenteller Teil.

1. Die Aciditätskonstanten der Dioxy-R-säure sind schon von *Zollinger & Büchler*¹⁾ mitgeteilt worden. Da wir aber die Werte bei der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ (KCl) benötigten, führten wir eine Neubestimmung durch. Als Sulfonsäure liegt die Substanz schon in stark saurer Lösung als Anion H_2R^- vor. Die Bestimmung erfasst also nur die beiden phenolischen Hydroxylgruppen.

Die erste dieser Konstanten erhielten wir aus der Neutralisationskurve des Salzes (NaH_2R) mit Natronlauge. Das verwendete Salz zeigte eine einheitliche Zone auf dem Papierchromatogramm (Angabe Dr. *Zollinger*), besass jedoch einen ungewissen Wassergehalt. Deshalb musste nicht nur der pK-Wert, sondern auch der Gehalt der titrierten Lösung (also die Konzentration c_s) aus der Neutralisationskurve selbst entnommen werden. Wenn man dazu den pH-Sprung bei $a = 1$ Val $\text{NaOH}/\text{NaH}_2\text{R}$ als Endpunktsindikation verwendet, so wird das Resultat nicht genau, da dieser Sprung nur schwach ausgebildet ist. Folgendes graphisches Verfahren führte jedoch zum Ziel.

¹⁾ Helv. **34**, 591 (1951).

Innerhalb des Puffergebietes $\text{H}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^{-2}$ ($a = 0$ bis 1) gelten folgende drei Gleichungen:

$$\mathbf{K}_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{H}} \equiv \frac{[\text{H}_2\text{R}]}{[\text{HR}] \cdot [\text{H}]}; [\text{R}]_{\text{total}} = c_s = [\text{H}_2\text{R}] + [\text{HR}].$$

Konzentration der zugefügten $\{\text{NaOH}\} = C_B = [\text{HR}] + [\text{OH}] - [\text{H}]$.

Schreiben wir für $C_B - [\text{OH}] + [\text{H}] = C$, so erhalten wir aus diesen:

$$\frac{c_s}{C} - [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{H}} = 1 \quad (1)$$

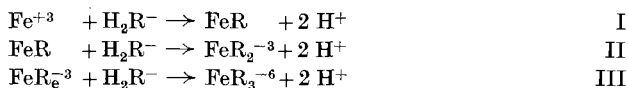
und wir haben die Aufgabe, mit den aus der experimentellen Neutralisationskurve abzulesenden Werten C und $[\text{H}]$ mit Hilfe von (1) c_s und $\mathbf{K}_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{H}}$ zu finden. Dazu zeichnen wir in einem Koordinatensystem $x \equiv c_s$ und $y \equiv \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{H}}$ die der Gleichung (1) entsprechende Gerade, indem wir die Achsenabschnitte C und $1/[\text{H}]$ abtragen und miteinander verbinden. Jeder Punkt der Neutralisationskurve liefert eine solche Gerade, und alle diese schneiden sich in einem Punkt mit den Koordinaten c_s und $\mathbf{K}_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{H}}$. Sechs derart ausgewertete Neutralisationskurven lieferten für den Logarithmus von $\mathbf{K}_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{H}}$ die folgenden Zahlen: 8,205; 8,174; 8,178; 8,180; 8,204; 8,193. Damit erhalten wir als Mittelwert:

$$\log \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{H}} = \log \frac{[\text{H}_2\text{R}]}{[\text{H}] \cdot [\text{HR}]} = 8,19 \pm 0,02.$$

Die Acidität des zweiten phenolischen Hydroxyls wurde optisch ermittelt. Von einer Reihe von Lösungen von Dioxy-R-säure verschiedenen pH-Wertes, aber derselben ionalen Stärke $\mu = 0,1$, wurde im *Beckman'schen* Spektralphotometer die Extinktion bestimmt, wobei rasch gearbeitet werden musste, da sich die alkalischen Lösungen beim Stehen irreversibel zersetzen. Die Messung von $E = \log I_0/I$ wurde jeweils bei drei verschiedenen Wellenlängen, nämlich 365, 370 und 375 $m\mu$ ausgeführt. Die Konzentration der Dioxy-R-säure betrug stets $c_s = 1,206 \cdot 10^{-4}$. Aus den drei Kurven von E versus pH ergaben sich für den zweiten pK-Wert: 12,08; 12,15; 12,19. Unter Berücksichtigung der Gewichte dieser Zahlen ergibt sich der Mittelwert:

$$\log \mathbf{K}_{\text{HR}}^{\text{H}} = \log \frac{[\text{HR}]}{[\text{H}] \cdot [\text{R}]} = 12,16 \pm 0,08.$$

2a. Von den Bildungskonstanten der Komplexe entnehmen wir $\mathbf{K}_{\text{FeR}_2}^{\text{R}}$ und $\mathbf{K}_{\text{FeR}_3}^{\text{R}}$ einer Neutralisationskurve, die durch Titrieren eines Gemisches von $\{\text{FeCl}_3\}$ und $\{\text{NaH}_2\text{R}\}$ (Verhältnis von 1:3 bis 1:4) mit $\{\text{NaOH}\}$ entstand. Während dieser Neutralisation ändert sich die Farbe von Violettblau über Weinrot nach Orange gelb, indem sich die drei Komplexe FeR , FeR_2^{-3} und FeR_3^{-6} stufenweise bilden. Dementsprechend besteht die Neutralisationskurve aus drei Puffergebieten, die den folgenden Vorgängen entsprechen:



Von diesen drei Flachgebieten liegt das erste bei so tiefen pH-Werten, dass es rechnerisch nicht ausgewertet werden kann. Die Lage der Puffergebiete II (pH-Gebiet = 4–5) und III (pH-Gebiet = 6,3–7,3) ist aber günstig. Eine Reihe von Punkten aus mehreren experimentellen Kurven wurde ausgewertet. Aus dem mittleren Puffergebiet erhielten wir dabei 26 Einzelwerte für $\log K_{\text{II}}$, die alle zwischen $-5,77$ und $-5,97$ lagen, und aus dem obersten Puffergebiet (pH = 6,3–7,3) berechneten wir 21 Einzelwerte für $\log K_{\text{III}}$, deren höchster $-10,41$ und deren tiefster $-10,53$ betrug. Als Mittelwerte erhielten wir:

$$\log K_{\text{II}} = -5,86 \pm 0,02; \log K_{\text{III}} = -10,47 \pm 0,02.$$

Wenn man diese Werte für K_{II} und K_{III} mit dem Produkt $\mathbf{K}_{\text{H}_2\text{R}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{HR}}^{\text{H}}$ multipliziert, so erhält man $\mathbf{K}_{\text{FeR}_2}^{\text{R}}$ und $\mathbf{K}_{\text{FeR}_3}^{\text{R}}$, nämlich die in Tab. I aufgeführten Zahlen.

2b. Die Bildungskonstante des einfachen Assoziates FeR wurde wiederum optisch gemessen. Lösungen von Eisenchlorid (totaler Eisengehalt: $[\text{Fe}]_t = 1,016$ bis $2,03_2 \cdot 10^{-4}$) wurden mit einem grösseren Überschuss von $\{\text{NaH}_2\text{R}\}$ versetzt (totale Konzentration: $[\text{R}]_t = 1,029$ bis $6,43_5 \cdot 10^{-3}$) und Salzsäure bis zu einem gewünschten pH-Wert zugefügt, nämlich $\text{pH} = 1,69$ für die erste und $\text{pH} = 2,00$ für die zweite Meßserie. Nach Einstellen der ionalen Stärke auf $\mu = 0,1$ mit $\{\text{KCl}\}$ wurde die Extinktion im *Beckman*-Spektrographen bei $\text{R} = 585 \text{ m}\mu$ gemessen. Bei dieser Wellenlänge absorbiert das Assoziat FeR maximal, während die Extinktion von Fe^{+3} (und auch diejenige des in kleiner Konzentration vorhandenen Hydroxokomplexes FeOH^{+2}) vernachlässigbar ist. Wir dürfen somit setzen:

$$\log I_0/I = E = \varepsilon \cdot [\text{FeR}],$$

und es gilt weiter:

$$[\text{Fe}^*] = [\text{Fe}]_t - [\text{FeR}] \text{ und } [\text{R}^*] = [\text{R}]_t - [\text{FeR}],$$

wobei $[\text{Fe}^*]$ bzw. $[\text{R}^*]$ das gesamte, nicht als FeR vorhandene Eisen bzw. Dioxy-R-säure bedeutet.

Diese drei Gleichungen kombinieren wir nun mit dem Massenwirkungsausdruck:

$$\frac{[\text{FeR}]}{[\text{Fe}^*] \cdot [\text{R}^*]} = K_1$$

und erhalten:

$$\frac{E/\varepsilon}{([\text{Fe}]_t - E/\varepsilon) \cdot ([\text{R}]_t - E/\varepsilon)} = K_1. \quad (2)$$

K_1 ist dabei eine scheinbare Gleichgewichtskonstante und als solche noch vom pH-Wert abhängig. Sie wurde jeweils aus einigen Messpunkten an Lösungen von übereinstimmenden pH folgendermassen graphisch ermittelt (s. Fig. 1):

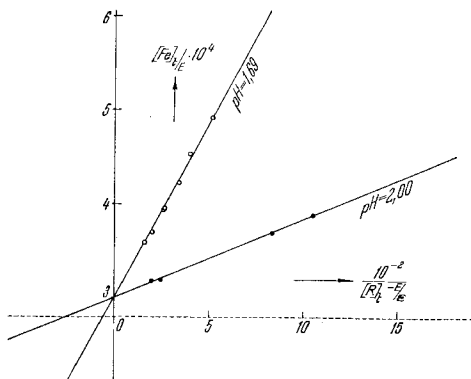


Fig. 1.

Durch Umformen von (2) entsteht:

$$[\text{Fe}]_t/E = 1/\varepsilon + \frac{1}{([\text{R}]_t - E/\varepsilon)} \cdot \frac{1}{K_1 \cdot \varepsilon}, \quad (3)$$

und man erkennt, dass beim Auftragen von $[\text{Fe}]_t/E$ (y-Achse) gegen $1/([\text{R}]_t - E/\varepsilon)$ (x-Achse) eine Gerade entsteht, welche von den Achsen die Abschnitte $1/\varepsilon$ und $-K_1$ abschneidet. Da anfänglich ε noch unbekannt ist, wird vorerst auf der x-Achse statt $1/([\text{R}]_t - E/\varepsilon)$ einfach $1/[\text{R}]_t$ abgetragen. Diese beiden Grössen unterscheiden sich nämlich nur unwesentlich voneinander, da ja die Dioxy-R-säure im grossen Überschuss vorliegt und $E/\varepsilon (= [\text{FeR}])$ ein kleines Korrekturglied ist. So erhalten wir eine vorläufige Kurve, die uns einen approx. Wert von ε liefert, mit dem nun der richtige Abszissenwert gefunden wird.

Derart wurde für den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ des Assoziates sowohl bei pH 1,70 als auch bei pH 2,00 der Wert $3,32 \cdot 10^3$ gefunden. Dieser ist also offenbar vom pH unabhängig, was darauf hinweist, dass in diesem pH-Gebiet nur ein einziges farbiges Teilchen entsteht.

Für den log der Konstanten K_j wurden die Werte 2,91₂ und 3,55₈ für Lösungen mit den pH-Werten 1,70 und 2,00 gefunden. Das Produkt $[H]^2 \cdot K_j$ ist somit fast konstant, nämlich $-0,46_4 \pm 0,02_2$, wie es die Reaktionsgleichung (I) fordert, wenn $[Fe^*]$ identisch ist mit $[Fe^{+3}]$, und $[R^*]$ mit der Konzentration $[H_2R]$. Das zeigt wiederum, dass keine Zwischenstufe bei der Komplexbildung auftritt, also kein Teilchen $FeHR^-$, wie es beim Tiron der Fall ist, sondern dass beide Protonen gemäss der Formulierung (I) miteinander herausfliegen. Das Produkt $K_j[H]^2$ ist natürlich identisch mit K_I , der Gleichgewichtskonstanten von (I), und Multiplikation mit dem Produkt $K_{HR}^H \cdot K_{H_2R}^H = 10^{20,35}$ liefert K_{FeR}^R , die gesuchte Bildungskonstante von FeR .

SUMMARY.

The acidity constants of the phenolic hydroxylgroups of 2,3-dioxynaphthalene-6-sulfonic acid have been determined. The anion R^{-3} if this substance forms three ferric complexes FeR , FeR_2^{-3} and FeR_3^{-6} , the stability constants of which are given.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

103. Zur Kenntnis der Diterpene.

62. Mitteilung¹⁾.

Über eine neue, ergiebige Partialsynthese des Ambreinolids

von H. R. Schenk, H. Gutmann, O. Jeger und L. Ruzicka.

(11. III. 52.)

Für den im Holz von *Dacrydium biforme* enthaltenen ungesättigten Diterpenalkohol Manool $C_{20}H_{34}O$ konnte durch Abbaureaktionen²⁾ und durch Verknüpfung mit der Abietinsäure³⁾ die Formel I eindeutig bewiesen werden. Im Zuge der Aufklärung der konstitutionellen Zusammenhänge zwischen den Di- und Triterpenen wurde das Manool auch mit einem Abbauprodukt des Triterpens Ambrein, dem Lacton Ambreinolid (II)⁴⁾⁵⁾, experimentell verknüpft⁶⁾. Diese letztere Verbindung II stellt nach Untersuchungen von *E. Lederer*

¹⁾ 61. Mitteilung, *Helv.* **34**, 2446 (1951).

²⁾ *J. R. Hosking & C. W. Brandt*, *B.* **68**, 1311 (1935); *J. R. Hosking*, *B.* **69**, 780 (1936).

³⁾ *O. Jeger, O. Dürst & G. Büchi*, *Helv.* **30**, 1853 (1947).

⁴⁾ *L. Ruzicka & F. Lardon*, *Helv.* **29**, 912 (1946).

⁵⁾ *E. Lederer, F. Marx, D. Mercier & G. Pérot*, *Helv.* **29**, 1354 (1946).

⁶⁾ *L. Ruzicka, O. Dürst & O. Jeger*, *Helv.* **30**, 353 (1947).