

SUMMARY.

The silver salt-bromine decarboxylation has been studied in the presence of free carboxylic acid.

It has been discovered that it involves a displacement reaction which can be expressed by equation (2).

The exchange reaction may be partial or complete depending on the relative strengths of the two carboxylic acids. A theoretical interpretation is given.

Physiologisch-Chemisches Institut
der Universität Lund, Lund, Schweden.

139. Zur Tetranitromethan-Probe

von E. Heilbronner

(13. VI. 53)

1. Die Tetranitromethan-Probe (TNM-Probe) wurde gleichzeitig von *Werner*¹⁾ und *Ostromisslensky*²⁾ entdeckt, die unabhängig voneinander die Beobachtung machten, dass Verbindungen, die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten, mit TNM je nach dem Grad der Ungesättigtheit hellgelbe bis dunkelrote Färbungen geben.

Die TNM-Probe, die fast immer als mikroanalytischer Test auf der Tüpfelplatte ausgeführt wird³⁾, ist an Hand zahlreicher Modellsubstanzen von *Ostromisslensky*⁴⁾, *Harper*⁵⁾, *Ruzicka*⁶⁾ und vor allem von *Kaufmann*⁷⁾ ausgearbeitet worden⁸⁾. Da sich nur in der Arbeit von *Kaufmann & Kirsch*⁷⁾ Ansätze zu einer kolorimetrischen Auswertung der TNM-Probe, spezialisiert auf die Bestimmung ungesättigter Fettsäuren in Fettsäuregemischen finden, schien es lohnend, in einigen orientierenden Vorversuchen das Ansprechen der Methode auf konstitutive Einflüsse spektrophotometrisch zu untersuchen.

¹⁾ *A. Werner*, B. **42**, 4325 (1909).

²⁾ *J. Ostromisslensky*, B. **43**, 197 (1910); J. pr. [2] **84**, 489 (1911).

³⁾ Die TNM-Probe wird so ausgeführt, dass ein Tropfen TNM oder einer 10–50-proz. Lösung in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu Spuren der reinen Substanz, die man auf Doppelbindungen prüfen will, gegeben wird. Sind solche vorhanden, so tritt die charakteristische Färbung sofort auf.

⁴⁾ *J. Ostromisslensky & L. Knorr*, B. **44**, 1138 (1911).

⁵⁾ *E. M. Harper & A. K. Macbeth*, Soc. **107**, 87, 1824 (1915).

⁶⁾ *L. Ruzicka, H. W. Huyser, M. Pfeiffer & C. F. Seidel*, A. **471**, 21 (1929).

⁷⁾ *H. P. Kaufmann, B. W. King & L. S. Huang*, B. **75**, 1201 (1942); *H. P. Kaufmann & P. Kirsch*, Fette und Seifen, **50**, 314 (1943). In dieser Arbeit findet man eine genaue und vollständige Zusammenstellung der bis 1942 erhaltenen Resultate und der aus ihnen abgeleiteten Regelmässigkeiten.

⁸⁾ Neben den Arbeiten, die sich mit aliphatischen und alicyclischen ungesättigten Verbindungen beschäftigen, existieren zahlreiche Abhandlungen, die die Komplexbildung zwischen TNM und Aromaten zum Gegenstand haben. Vgl. vor allem: *D. L. Hammick & R. P. Young*, Soc. **1936**, 1463; *T. T. Davis & D. L. Hammick*, Soc. **1938**, 763; *D. L. Hammick & R. B. Yule*, Soc. **1940**, 1539.

2. Es kann experimentell gezeigt werden, dass sich z. B. für das System Cyclohexen/TNM in Tetrachlorkohlenstoff innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichung von einem durch die Formel¹⁾

$$[C, \text{TNM}] = P[C]_0[\text{TNM}]_0 \quad (1)$$

gegebenen Zusammenhang ergeben, solange man sich innerhalb der folgenden Konzentrationsbereiche bewegt²⁾: $[C]_0 = 0,0\text{- bis }0,1\text{-m.}$ und $[\text{TNM}]_0 = 0,0\text{- bis }3,0\text{-m.}$ oder $[\text{TNM}]_0 = 0,0\text{- bis }0,1\text{-m.}$ und $[C]_0 = 0,0\text{- bis }3,0\text{-m.}$

Für den Absorptionskoeffizienten $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(\lambda)$ des Komplexes C, TNM gilt wie üblich:

$$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(\lambda) = \frac{1}{[C, \text{TNM}] \cdot l} D(\lambda), \quad (2)$$

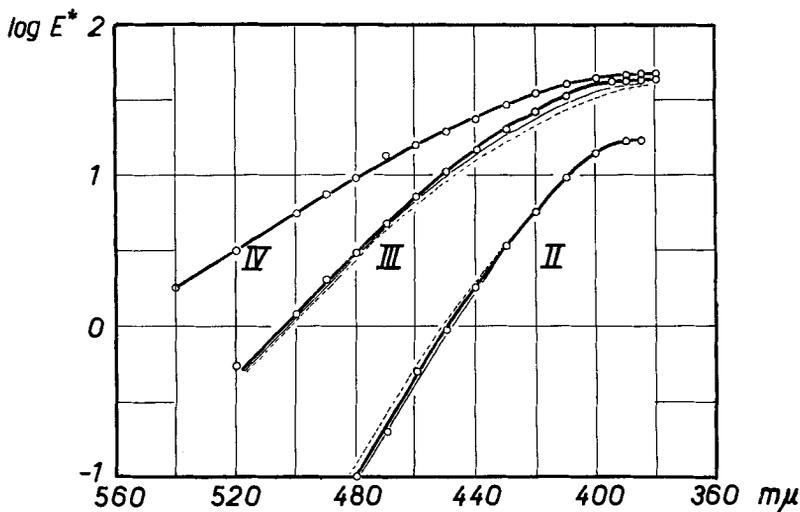


Fig. 1.

Absorptionskurven $\log E^*(\lambda)$.

- II —○— Cyclohexen/TNM
 — Cyclopenten/TNM
 - - - Cyclohepten/TNM
 III —○— 1-Methyl-cyclohexen/TNM
 — 1-Methyl-cyclopenten/TNM
 - - - 1-Methyl-cyclohepten/TNM
 IV —○— 1,2-Dimethyl-cyclohexen/TNM

¹⁾ C = Cyclohexen, C, TNM = Komplex, P = Proportionalitätsfaktor. Eckige Klammern bedeuten die Konzentration der betreffenden Substanz in Mol/l, untere Indizes „0“ zeigen die Ausgangskonzentrationen an.

²⁾ $[C, \text{TNM}]$ wurde proportional derjenigen optischen Dichte $D(\lambda)$ gesetzt, die in einem Wellenlängenbereich, wo TNM keine merkliche Eigenabsorption mehr zeigt, gemessen wurde. Es sei hier bemerkt, dass man aus dem Ausfall einer innerhalb der Fehlergrenzen merkbaren Sättigungserscheinung eine obere Grenze von 10^{-2} für die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung berechnen kann. Eine untere Grenze von 10^{-4} lässt sich aus den beobachteten optischen Dichten abschätzen.

wobei l die Schichtdicke und $D(\lambda)$ die optische Dichte bedeuten. Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \log E^*(\lambda) &= \log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(\lambda) - \log P \\ &= \log D(\lambda) - \log l - \log [C]_0 - \log [\text{TNM}]_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Die Grösse $\log E^*(\lambda)$ wurde nach der Formel (3) für eine Reihe von Verbindungen bestimmt und die Resultate in den Fig. 1 und 2 sowie der Tab. I zusammengefasst. Da diese mit den dazugehörigen Legenden keiner weiteren Erklärung bedürfen, sollen lediglich einige abschliessende Bemerkungen angebracht werden.

A) Die starke Eigenabsorption des TNM, die sich vor allem unterhalb von $400\text{ m}\mu$ sehr stark bemerkbar macht, erlaubte in den hier untersuchten Fällen nicht, die Absorptionsmaxima der gebildeten Komplexe zu beobachten. Aus diesem Grund haben wir behelfsmässig die Grössen λ_0^1) und $S(\lambda_0)^2$) als charakteristische Kenngrössen gewählt.

Tabelle I.

Verbindung	Gruppe	λ_0^1) in $\text{m}\mu$	$S(\lambda_0)^2$)
Cyclopenten	II	448	$-2,9 \cdot 10^{-2}$
Cyclohexen		449	$-2,9 \cdot 10^{-2}$
Cyclohepten		451	$-2,9 \cdot 10^{-2}$
$\Delta^{2,3}$ -Cholesten		478	$-1,7 \cdot 10^{-2} (?)$
1-Methyl-cyclopenten-(1)	III	503	$-1,9 \cdot 10^{-2}$
1-Methyl-cyclohexen-(1)		504	$-1,9 \cdot 10^{-2}$
1-Methyl-cyclohepten-(1)		502	$-1,9 \cdot 10^{-2}$
$\Delta^{4,5}$ -Cholesten		530	$-1,6 \cdot 10^{-2}$
$\Delta^{5,6}$ -Cholesten		530	$-1,6 \cdot 10^{-2}$
Cholesterin		501	$-1,9 \cdot 10^{-2}$
1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1)	IV	560	$-1,2 \cdot 10^{-2}$
Octalin		574	$-1,1 \cdot 10^{-2}$
Diacetyl- α -apocholsäure-methylester		570	$-1,0 \cdot 10^{-2}$
Diacetyl-apocholsäure-methylester		559	$-1,1 \cdot 10^{-2}$
α -Cholestenol-acetat		580	$-1,1 \cdot 10^{-2}$

B) Soweit sich am spärlichen Versuchsmaterial bis jetzt entscheiden lässt, scheinen die folgenden Regelmässigkeiten zu bestehen:

α) Mit zunehmender Zahl von Alkylsubstituenten an der Doppelbindung, d. h. mit zunehmender Basizität der Doppelbindung verschiebt sich λ_0 um zirka $56\text{ m}\mu$ pro Alkylsubstituent nach längeren

¹) Unter λ_0 soll diejenige Wellenlänge verstanden werden, bei welcher die Absorptionskurve die Achse $\log E^* = 0$ schneidet.

²) $S(\lambda_0)$ bedeutet die Steigung der Absorptionskurve am Punkte λ_0 in Einheiten von $\log E^*$ pro $\text{m}\mu$.

Wellenlängen. Diese Regelmässigkeit erlaubt z. B. einen Hinweis auf die möglichen Lagen einer Doppelbindung in einem alicyclischen Ringsystem zu gewinnen. Vgl. Fig. 2 und Tab. I.

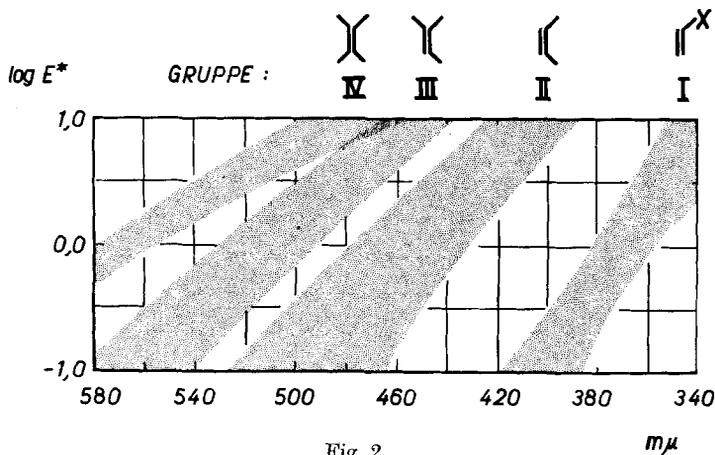


Fig. 2.

Absorptionsbereiche der TNM-Komplexe verschieden substituierter Doppelbindungen. Die Gruppen II, III und IV entsprechen alkyl-substituierten Doppelbindungen, wie sie in den schematischen Darstellungen über den jeweiligen Absorptionsbereichen angegeben sind.

Die Gruppe I enthält die folgenden Verbindungen: cis-Dichloräthylen, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Allylalkohol, Vinyl-äthylcarbinol, Vinyl-propylcarbinol, $\beta\beta$ -Dimethylacrylsäure, β -Äthylcrotonsäure, Tiglinsäure, 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3).

β) Die Grösse $S(\lambda_0)$ nimmt mit zunehmender Zahl von Alkylsubstituenten an der Doppelbindung ab, doch kommen im Gegensatz zu λ_0 Überschneidungen von einer Gruppe zur nächsten vor. Vgl. z. B. $\Delta^{2,3}$ -Cholesten, Tab. I.

3. Experimentelles. Die auf Doppelbindungen zu prüfende Verbindung wurde in einer Beckman-Quarzküvette mit eingeschliffenem Stopfen eingewogen (ca. $\frac{1}{30}$ des Molgewichtes in mg). Aus einer Pipette wurden 3,00 cm³ Standardlösung (0,95-m. TNM in Tetrachlorkohlenstoff) zutropft und die Vergleichsküvette mit reiner Standardlösung gefüllt. Die optischen Dichten wurden sofort, nachdem sich die Verbindung gelöst hatte, mittels eines Beckman-Spektrophotometers (Modell DU) bestimmt und aus ihnen nach der Formel (3) die Grössen $\log E^*(\lambda)$ berechnet. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur doppelt, an verschiedenen Proben ausgeführt. Die gelben Lösungen entfärben sich im Laufe eines Tages.

Wir danken der Rockefeller Foundation in New York für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass sich durch eine spektrophotometrische Auswertung der Tetranitromethan-Probe Hinweise auf die Zahl von Alkylsubstituenten an isolierten Doppelbindungen gewinnen lassen.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.