

Lösungsmittel	$\frac{\epsilon_A}{\epsilon_C}$	K_T	ϵ_{III}	$K_1' \cdot 10^2$	$-\log K_1'$	$\Delta pK_1'$
Feinsprit/0,3 N HCl (Vol.-Verh. 9:1)	0,94	2,82	103 000	1,78	1,75	-0,04
Feinsprit/Eisessig (Vol.-Verh. 1:9)	0,25	0,75	47 300	0,814	2,09	+0,37

Die Umrechnung von $-\log K_1'$ auf $\Delta pK_1'(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ erfolgte, wie im Teil X¹⁾, mittels der erwähnten H_0' -Funktion⁷⁾.

SUMMARY

The absorption spectrum of *p,p'*-bis-dimethylamino-azobenzene has been measured in solvents of different acidities. The bathochromic shift of the long-wave transition associated with protonation of the azo link falls in line with the corresponding shifts, observed for a series of *p'*-substituted *p*-dimethylamino-azobenzenes. The same is true – inside wider limits of error – for the pK' values of the equilibrium: base + H[⊕] \rightleftharpoons azonium-cation of these compounds. These results support the view that protonation of *p,p'*-bis-dimethylamino-azobenzene does not differ in principle from that of the unsymmetric *p'*-substituted *p*-dimethylamino-azobenzenes.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

8. Neue Synthese von Aceton-d₆

von H. Hunziker, W. Good, R. Meyer und Hs. H. Günthard

(9. XI. 61)

1. Theoretischer Teil

Bis jetzt sind zur Herstellung von schwerem Aceton drei Methoden angegeben worden: Die thermische Zersetzung von Bariumacetat-d₆¹⁾, die Umsetzung von Acetylen-d₂ mit schwerem Wasser an einem Fe₃O₄-ZnO-Katalysator²⁾ und der H-D-Austausch an Aceton mit schwerem Wasser³⁾. Das letztere Verfahren ist das gebräuchliche. Es erfordert jedoch einen grossen Aufwand an schwerem Wasser und an wiederholten Trennoperationen, wenn ein hoher Gehalt an Aceton-d₆ erreicht werden soll⁴⁾. Die im folgenden beschriebene Methode ist frei von diesem Nachteil. Sie kommt mit dem ca. 1,5fachen der stöchiometrisch notwendigen Menge schweren Wassers aus, und zudem kann der Wasserüberschuss nahezu unverändert zurückgewonnen werden.

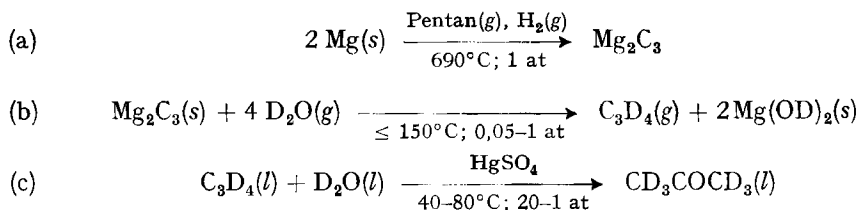
¹⁾ W. ENGLER, Z. physikal. Chem. B 32, 472 (1936).

²⁾ T. G. MAJURY & E. W. R. STEACIE, Can. J. Chemistry 30 B, 800 (1952).

³⁾ O. REITZ, Z. physikal. Chem. A 179, 126 (1937).

⁴⁾ F. E. CONDON, J. Amer. chem. Soc. 73, 4675 (1951).

Die Synthese erfolgt in drei Schritten:



Die Reaktionen (a) und (b) stellen im wesentlichen die von NOVÁK⁵⁾ gefundene Synthese des Propins dar. Die Ausbeuten der einzelnen Schritte betragen: (a) Mg_2C_3 bezogen auf Mg: 55%; (b) C_3D_4 bezogen auf D_2O : 55%; (c) $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ bezogen auf D_2O : 95%. Zu (b) ist hier zu bemerken, dass das überschüssige und das im $\text{Mg}(\text{OD})_2$ gebundene schwere Wasser leicht zurückgewonnen werden kann.

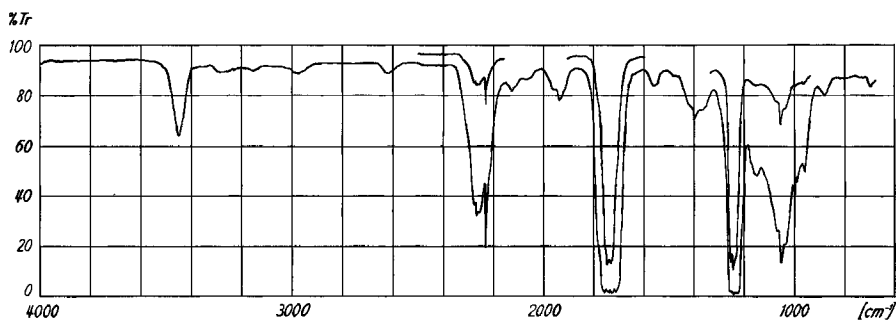


Fig. 1. Gasspektrum von Aceton- d_6

$p_1 = 100$ Torr (untere Kurve); $p_2 = 12$ Torr (obere Kurve); $l = 11$ cm

Fig. 1 zeigt das IR.-Gasspektrum von Aceton- d_6 , das auf die beschriebene Art mit schwerem Wasser von 99,8 At.-% D-Gehalt hergestellt wurde. Das Massenspektrum dieser Probe ergab: 96,3% Aceton- d_6 , 3,3% Aceton- d_5 , Spur Aceton- d_4 ; D-Gehalt 99,5 At.-%. Die Reaktionsfolge (a), (b), (c) erlaubt also die Herstellung von praktisch reinem Aceton- d_6 .

2. Experimenteller Teil

2.1. *Beschreibung der Apparatur.* Fig. 2 zeigt die Apparatur zur Durchführung der Reaktionen (a) und (b). Als Reaktionsofen (RO) dient ein V4A-Stahlrohr ($d = 26/30$, $l = 960$ mm), frei verschiebbar in 4 röhrenförmigen Steatitkörpern ($d = 33/60$, $l = 175$ mm), von denen jeder eine unabhängig regelbare Heizwicklung (72 Ohm, 500 Watt max.) enthält (HZ). Die Temperaturregulierung erfolgt automatisch durch ein Chromel-Alumel-Thermoelement (TH) und einen Fallbügelregler, der je 30% der gesamten Heizleistung ein- und ausschaltet. Das Thermoelement ist frei verschiebbar in einem dünnen, vorn zugeschweissten V2A-Stahlrohr ($d = 4/6$, $l = 1000$ mm), an welchem das halbzyylinderförmige Schiffchen (S) aus V4A-Stahlblech ($d = 26$, $l = 260$ mm) befestigt ist. Die Länge desselben entspricht der Zone im Ofen, in der eine Temperatur von $690^\circ \pm 5^\circ \text{ C}$ eingehalten werden kann.

Die Abgase der Reaktion a) entzünden sich an der Luft von selbst, wenn sie nicht vorher durch Wasser geleitet werden (W). Die Apparatur ist an ein konventionelles Hochvakuumssystem mit Kühlfalle (K3), Manometer (M2) und Pumpe (P) angeschlossen.

⁵⁾ J. NOVÁK, Z. physikal. Chem. 73, 513 (1910).

Für die Verbindung des Reaktionsrohres mit den Glasteilen der Apparatur bewährten sich am besten mit O-Ringen gedichtete, wassergekühlte Übergangsstücke aus Kupfer.

2.2. *Beschreibung der Durchführung eines Versuches.* – a) *Herstellung von Mg_2C_3 .* Das Schiffchen wird mit 30 g Mg-Spänen beschickt und die ganze Apparatur zur Trocknung und Dichtigkeitsprüfung bis auf 10^{-3} Torr evakuiert. Dann schliesst man den Hahn H4, füllt den Ofen durch den P_2O_5 -Turm (T) und H1 mit Wasserstoff, öffnet H3, setzt die Kühlung (KE, KA) in Betrieb und heizt das Reaktionsrohr im langsamen Wasserstoffstrom (0,3 l/min) auf. Bei $620^\circ C$ (in Schiffchenmitte gemessen) wird durch H2 über Natrium getrocknetes Pentan in den Boiler (B) gefüllt. Man sorgt durch Einregulieren der Boilerheizung (BHZ) dafür, dass pro Stunde 0,5 l Pentan verdampft. Bei $690^\circ C$ soll die automatische Regulierung die Temperatur konstant halten.

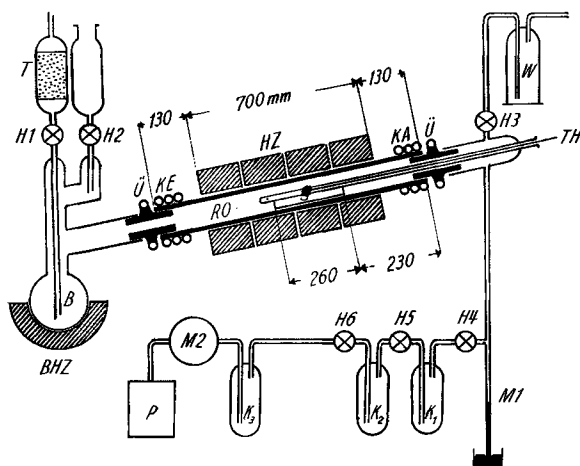


Fig. 2. Apparatur zur Durchführung der Reaktionen (a) und (b) zur Darstellung von Aceton- d_6

Nach Verbrauch von 1,5 l Pentan lässt man bei unverändertem Wasserstoffstrom auf $200^\circ C$ abkühlen, schliesst H1 und H3 und evakuiert den Ofen.

b) *Umsetzung des Mg_2C_3 mit D_2O .* Hat sich der evakuierte Ofen vollständig abgekühlt, schliesst man den Hahn H4 und stellt die Kühlung KE ab. Der Boiler wird mit 50 g D_2O gefüllt und langsam aufgeheizt, bis das Manometer M1 100 Torr zeigt. Durch vorsichtiges Öffnen von H4 entnimmt man Propin und saugt dadurch gleichzeitig D_2O -Dampf zum Magnesiumcarbid nach. Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung wird an M1 überwacht. Man sorgt dafür, dass die Temperatur bei der stark exothermen Reaktion nicht über $150^\circ C$ ansteigt, da sonst in merklichen Mengen Allen entsteht. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt mit der Zeit nach, so dass man die Boilertemperatur langsam erhöhen kann, um schliesslich die Umsetzung bei 500–600 Torr zu vervollständigen. Nicht umgesetztes Wasser kondensiert sich bei KA und fliesst in den schräggestellten Ofen zurück.

Das Propin- d_4 wird in der Kühlfalle K1 bei $-70^\circ C$ von D_2O befreit und in K2 bei $-200^\circ C$ aufgefangen. Man erhält 7,7 l Propin ($0^\circ C$, 760 Torr). Nach beendeter Umsetzung heizt man den Ofen nochmals im Vakuum auf $200^\circ C$, wodurch das $Mg(OD)_2$ zersetzt und alles nicht umgesetzte D_2O nach K1 gebracht wird.

c) *Umsetzung von C_3D_4 mit D_2O .* Für diese Reaktion eignen sich Pyrex-Bombenrohre ($d = 12/18$, $l = 500$ mm) am besten, die mittels einer O-Ringdichtung an eine Vakuumleitung angeschlossen werden. Man beschickt die Rohre vorher mit ca. 0,5 g $HgSO_4$, kondensiert darin 3–4 l Propingas und eine äquivalente Menge D_2O und schmilzt sie ab. Bis zum Verschwinden der Phasengrenzfläche (nach ca. 24 h) hält man die Rohre bei $40^\circ C$, dann noch 24 h bei $80^\circ C$.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1284) und der Firma SANDOZ, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

Pure acetone- d_6 has been prepared by reaction of heavy water with propyne- d_4 in the liquid phase and a mercury catalyst. Propyne- d_4 was obtained by hydrolysis of magnesium carbide Mg_2C_3 with heavy water. A practical procedure for 20 g amounts of acetone- d_6 is given in detail. Its over-all consumption of heavy water exceeds the theoretical amount by only 5–10%.

Laboratorium für physikal. Chemie der ETH, Zürich

9. Über neue, aus Strychanon gewonnene Verbindungen

54. Mitteilung über Curare-Alkaloide¹⁾

von Ch. Weissmann, H. Schmid und P. Karrer

(16. XI. 61)

Ozonisierung des *bisnor*-Tetrahydro-dihydrotoxiferin-Stereoisomeren mit $[\alpha]_D = -892^\circ$ gab Strychanon (I)²⁾, das früher aus Dihydro-desoxy-isostrychnin bereitet worden war³⁾. Dieselbe Base bildete sich auch bei der Ozonisierung und reduktiven Aufarbeitung von *bisnor*-Tetrahydrocurarin⁴⁾. Bei nicht-reduktiver Aufarbeitung des Ozonids dieser Verbindung hatte man die Bildung von Δ^1 -Strychenon (A) erwartet. Es gelang indessen nie, aus solchen Ansätzen, die jeweils alkalisch aufgearbeitet wurden, ein definiertes Produkt zu isolieren.

Wir versuchten in der Folge, A aus I durch Dehydrierung mit Kupfer(II)-sulfat oder Quecksilber(II)-acetat herzustellen⁵⁾. In beiden Fällen entstand, mit dem Kupfer(II)-sulfat-Reagens in 82% Ausbeute, das gut kristallisierte Pikrat vom Smp. 148–151° einer Base IIa, $C_{18}H_{21}ON_2^{\oplus}$, deren Chlorid bisher nicht kristallisierte. Dieses Chlorid besitzt in Methanol ein UV.-Spektrum (Fig. 1, Kurve a), das mit demjenigen von Δ^3 -Dehydroyohimbin-chlorid⁶⁾ (Fig. 2, Kurve a) grösste Ähnlichkeit besitzt. Das IR.-Spektrum von IIa-Chlorid zeigt im Bereich von 6–7 μ ebenfalls grosse Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Gebiet des IR.-Spektrums von Δ^3 -Dehydroyohimbin-chlorid (Tabelle).

1) 53. Mitteilung: Helv. 45, 2211 (1961).

2) W. ARNOLD, M. HESSE, H. HILTEBRAND, A. MELERA, W. VON PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 44, 620 (1961).

3) CH. WEISSMANN, O. HESHMAT, K. BERNAUER, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 43, 1165 (1960).

4) J. NAGYVÁRY, W. ARNOLD, W. VON PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, Tetrahedron 17, 138 (1961).

5) Die Oxydation von Aminen mit Quecksilber- sowie mit Kupfer-Salzen scheint erstmals von J. TAFEL (Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1619 (1892)) beschrieben worden zu sein. Vgl. auch N. J. LEONARD, A. S. HAY, R. W. FULMER & V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. 77, 439 (1955); N. J. LEONARD & W. K. MUSKER, *ibid.* 81, 5631 (1959), sowie andere Arbeiten aus dieser Serie.

6) F. L. WEISENBORN & P. A. DIASSI, J. Amer. chem. Soc. 78, 2022 (1956).