

2stünd. Stehen durch Kochen mit Wasser hydrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde aus Alkohol umgelöst und in 20%iger Ausbeute eine Substanz vom Schmp. 109 bis 110° erhalten.

$C_{12}H_{16}O_3$ . Ber. C 69,20, H 7,75. Gef. C 69,10, H 8,15.

0,05 g dieses Stoffes wurden mit 0,5 g Zinkamalgame in 20 ml Eisessig mit 2 ml HCl (1 : 1) 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt im Hochvak. destilliert und dann aus Petroläther umgelöst. In 45%iger Ausbeute wurden Kristalle vom Schmp. 80 bis 81° erhalten. Aus der Analyse ergibt sich, daß das 2,4,6-Triäthylresorcin vorliegt.

$C_{12}H_{18}O_2$ . Ber. C 74,19, H 9,34. Gef. C 74,30, H 9,22.

b) Aus 4-Äthylresorcin. Das 4-Äthylresorcin wurde nach K. W. Rosenmund<sup>5</sup> in das 4-Äthyl-2,6-diacetylresorcin vom Schmp. 73 bis 74° übergeführt. Seine Reduktion nach Clemmensen wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther wurden Kristalle erhalten, die bei 80 bis 81° schmolzen und mit dem oben beschriebenen 2,4,6-Triäthylresorcin aus 6-Acetyl-2,4-diäthylresorcin identisch waren.

## Über Potentiale: Bodenquecksilber/Meßlösung in der Polarographie.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**N. Konopik.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1950.)

Bei der kathodischen Abscheidung von  $Sb^{3+}$  aus 1 n NaOH an der Hg-Tropfelektrode unter Verwendung von Bodenquecksilber als Anode ergaben sich zweifache Differenzen hinsichtlich des auf die gesättigte Kalomelektrode bezogenen Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  (alle auf das Bodenquecksilber bezogenen Potentiale werden mit  $\mathcal{E}$  bezeichnet):

1. Unsere eigenen Werte  $E_{1/2}$  — zusammengesetzt aus den am Polarogramm abgelesenen  $\mathcal{E}_{1/2}$ -Werten und dem Ruhepotential des Systems Hg/1 n NaOH gegen eine gesättigte Kalomelektrode — lagen für Sb-Konzentrationen von etwa  $10^{-3}$  m mit — 0,90 bis — 0,95 V wesentlich positiver als die in der Literatur angegebenen Werte: — 1,17 bzw. — 1,26 V<sup>1, 2</sup>.

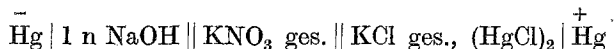
2. Für kleinere Konzentrationen von  $Sb^{3+}$  ( $10^{-4}$  m und kleiner) verschoben sich die aus dem Polarogramm folgenden  $\mathcal{E}_{1/2}$ -Werte zu

<sup>1</sup> J. Heyrovsky, Polarographie, S. 203. Wien 1941.

<sup>2</sup> I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, S. 262, 481. New York. 1941, Reprint 1946.

*negativeren* Potentialen. Wenn aber für die Reduktion von  $\text{Sb}^{3+}$  auch bei diesen kleineren Konzentrationen das gleiche Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  wie unter 1 gelten soll, muß man die Annahme machen, daß gegenüber diesen Lösungen das Potential des Bodenquecksilbers entsprechend weniger negativ, das heißt positiver geworden sein müsse. —

Zur Klärung dieser Fragen haben wir zunächst das *Ruhepotential* der Halbkette  $\text{Hg}/1\text{ n NaOH}$  gegen eine gesättigte Kalomelektrode, also die Kette:



zu messen versucht und dabei festgestellt, daß das Potential stark von verschiedenen Umständen abhängt. So ist es — worauf schon *Heyrovsky*<sup>3</sup> hingewiesen hat — nicht gleichgültig, ob man zum Vertreiben der gelösten Luft  $\text{N}_2$  oder  $\text{H}_2$  durch die Lauge leitet, ja es ist bei  $\text{H}_2$  sogar von Bedeutung, ob ein schwacher oder starker Gasstrom verwendet wird. Beim Durchleiten von  $\text{N}_2$  konnte ein einigermaßen reproduzierbarer Potentialmittelwert (Ruhewert) von  $-0,18\text{ V}$  erhalten werden. Bei Verwendung eines starken  $\text{H}_2$ -Stromes sank der Wert bis auf etwa  $-0,3\text{ V}$ ; überläßt man dann die Halbzelle sich selbst, so wird ihr Potential wieder positiver. Bei Zugabe von etwas  $\text{HgO}$  stellt sich dagegen sofort und zeitkonstant das bekannte Potential  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ,  $1\text{ n NaOH} = -0,11\text{ V}$  ein. —

Schaltet man die Halbkette  $\text{Hg}/1\text{ n NaOH}$ , die nur eine sehr geringe Kapazität besitzt, als Anode in ein Tropfelektrodensystem, legt zwischen Tropfkathode und Anode beliebige Spannungen, die unterhalb  $E_{1/2}$  (siehe oben) bleiben und mißt jeweils *unter Belastung* das Anodenpotential gegen die gesättigte Kalomelektrode, so kann man erkennen, daß sich das Potential des Systems  $\text{Hg}/1\text{ n NaOH}$  bei Belastung eher stabilisiert, ohne sich von seinem Ruhewert  $-0,18\text{ V}$  *wesentlich* zu verschieben. Damit ist bewiesen, daß die eingangs angeführten Differenzen von Hunderten von Millivolt *nicht* auf Schwankungen des Potentials  $\text{Hg}/1\text{ n NaOH}$  (das ist des Bodenquecksilbers) zurückgeführt werden dürfen.

Bekanntlich prägen die *Anionen* des Grundelektrolyten, in unserem Falle also die  $\text{OH}^-$ -Anionen, in der Hauptsache das Potential des Bodenquecksilbers. In alkalischen  $\text{Sb}^{3+}$ -haltigen Lösungen war aber zu erwarten, daß außer  $\text{OH}^-$ -Ionen — allerdings in erheblich geringerer Konzentration — auch komplexe  $\text{Sb}$ -haltige Anionen vorliegen. Um vorerst den Einfluß anderer Anionen auszuschalten, wurden aus p. a.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in  $1\text{ n NaOH}$  alkalische Natriumantimonitlösungen hergestellt und die *Ruhepotentiale* der Halbkette  $\text{Hg}/\text{Na}_3\text{SbO}_3$  ( $c = x$ ),  $\text{NaOH}$  ( $1\text{ n}$ ) bei verschiedenen  $x$ -Werten gegen die gesättigte Kalomelektrode untersucht. Es ergaben sich Potentiale, die bis um *Hunderte von Millivolt*

<sup>3</sup> *J. Heyrovsky*, loc. cit., S. 252.

je nach der Sb-Konzentration gegenüber dem Potential Hg/1 n NaOH nach der negativen Seite verschoben waren. Besonders in den relativ Sb-reichen Lösungen stellten sich die Potentiale rasch und außerdem zeitkonstant ein. Abbildung 1 zeigt die Veränderung des Ruhepotentials für mehrere Sb-Konzentrationen. Je kleiner die Konzentration an Sb — und damit der Sb-haltigen Anionen — ist, um so geringeren Einfluß hat sie auf das Potential<sup>4</sup>.

Untersucht man nun die Halbkette Hg/Na<sub>3</sub>SbO<sub>3</sub> ( $c = x$ ), NaOH (1 n) in einem polarisierten Tropfelektrodensystem, so findet man mit zunehmender Polarisierungsspannung Verschiebungen zu positiveren Potentialwerten, die in konzentrierten Sb-haltigen Lösungen kleiner und konstanter sind als in verdünnten. Nach Abnahme der Belastung ändern sich die Potentiale stets in Richtung der ursprünglichen Werte, ohne sie je ganz wieder zu erreichen.

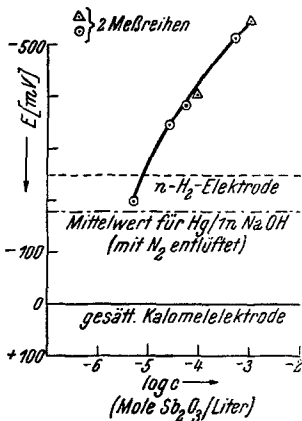


Abb. 1. Ruhepotentiale der Halbkette Hg/Na<sub>3</sub>SbO<sub>3</sub> ( $c$ ), NaOH (1 n) gegen  $\log c$  bei Zi. T.

Mit diesen Ergebnissen erscheinen aber die eingangs erwähnten Diskrepanzen gelöst: Konzentrierte Sb<sup>3+</sup>-Lösungen bewirken negativere Potentiale des Bodenquecksilbers; die Sb-Abscheidung erfolgt daher schon bei weniger negativen äußeren Potentialen. Verdünnte Lösungen verursachen relativ stärker positive Bodenpotentiale; die Kurven im Polarogramm treten erst bei negativeren äußeren Potentialwerten auf.

Vergleicht man die direkt gegen eine gesättigte Kalomelektrode erhaltenen  $E_{1/2}$ -Werte mit den Werten, die sich durch Zusammensetzung aus den am Polarogramm abgelesenen  $\mathcal{E}_{1/2}$ -Werten und den nahe bei  $\mathcal{E}_{1/2}$  gemessenen Bodenpotentialen ergeben, so findet man soweit Übereinstimmung, wie sie angesichts der festgestellten merklichen Polarisierbarkeit der Bodenelektrode erwartet werden kann. Für eine  $5 \cdot 10^{-5}$  m Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung in 1,04 n NaOH ergaben sich z. B. die beiden entsprechenden Werte zu  $-1,25$  V bzw.  $-1,23$  bis  $-1,24$  V. Für ganz exakte Bestimmungen des Halbstufenpotentials wird man aber in solchen und ähnlichen Fällen aus dem vorhin erwähnten Grunde am besten doch ohne Bodenquecksilber direkt gegen eine geeignete Bezugslektrode messen. —

<sup>4</sup> Von H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin 1937, wird auf S. 78—79 ein „abnormales Ruhepotential“ in alkalischen Sn<sup>2+</sup>-haltigen Lösungen erwähnt. Wahrscheinlich liegen dort ähnliche Verhältnisse wie in den von uns untersuchten Antimonitlösungen vor.

Zum Abschluß sei bemerkt, daß in Antimonitlösungen, die durch Lösen von  $\text{SbCl}_3$  oder Brechweinstein in 1 n NaOH hergestellt wurden, die also neben  $\text{OH}^-$ - und Antimonitionen noch andere Anionen enthalten, in der Halbkette  $\text{Hg}/\text{Na}_3\text{SbO}_3$ , NaOH (1 n),  $\text{Cl}^-$  (bzw. Tartrat-anion) die Antimonitionen ebenfalls maßgebend potentialbestimmend sind, die anderen Anionen jedoch auch merkliche Einflüsse zeigen, was aber nicht näher untersucht wurde. —

Herrn *E. Werner* bin ich für die Ausführung der Potentialmessungen zu Dank verpflichtet.

## Über einige Derivate der p-Aminosalicylsäure (PAS).

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Bretschneider und W. Klötzer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

Eine soeben erschienene Mitteilung von *R. Kuhn*<sup>1</sup> „Über die 2-Oxy-4-aminomethylbenzoesäure“ (III) veranlaßt uns, kurz unsere vor einiger Zeit abgeschlossenen<sup>2</sup> synthetischen Versuche auf dem Gebiet der p-Aminosalicylsäure (I) zusammenfassen, weil sie unter anderem auch die Synthese von (III) und Abwandlungen dieser Verbindung zum Inhalt haben. Die dem Übergang Prontalbin-Marfanil entsprechende Homologisierung der PAS nahmen wir, wie *R. Kuhn*, über die aus der Diazoniumverbindung von (I)<sup>3</sup> dargestellte 4-Nitrilosalicylsäure (II) vor, deren Existenz als nicht isoliertes Zwischenprodukt von *Wessely* und Mitarbeitern<sup>4</sup> kurz erwähnt wurde. Die Angaben der obgenannten Autoren bez. (II) stimmen mit unseren Befunden überein. II wurde durch Reduktion in Eisessig/Essiganhydrid in das nicht näher charakterisierte Acetylderivat von (III) übergeführt, das durch Verseifung mit Salzsäure in das in Wasser leicht lösliche, nur schwach sauer reagierende Chlorhydrat von (III) verwandelt wurde. Dieses von *R. Kuhn* und Mitarbeitern nicht erwähnte Salz schmilzt bei 255—257° u. Zers. Von (III) ausgehend, wurde die 4-( $\omega$ -Guanidinomethyl)-salicylsäure (IV) als freie Aminosäure vom Zersp. 294° sowie als

<sup>1</sup> *R. Kuhn, F. Zilliken u. H. Trischmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 308 (1950).

<sup>2</sup> Vgl. Diss. *W. Klötzer*, Innsbruck, Jänner 1950.

<sup>3</sup> *J. T. Sheehan*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1665 (1948).

<sup>4</sup> *F. Wessely*, Mh. Chem. **80**, 201 (1949).