

Diese Verbindung zeigte merkwürdige Eigenschaften, die uns zur Aufstellung der alternativen Formeln als 1,2,3,4-Tetrahydro-furano-(3',2':2,3)-chinolin bzw. 1,4,4',5'-Tetrahydro-furano-(3',2':2,3)-chinolin veranlaßten. Bei der C-Methylgruppenbestimmung des 1,4-Dihydro-3-acetyl-chinolins (III) als auch des 3-Acetyl-chinolins (I) nach *Kuhn-Roth* konnte auch nicht spurenweise Essigsäure bestimmt werden. Aus der Tatsache, daß 1,4-Dihydro-3-acetyl-chinolin (III) im UV-Spektrum keine Carbonylbande zeigt und mit p-Nitrophenylhydrazin in 30%iger Essigsäure selbst bei längerem Erhitzen kein Hydrazon bildete, während die Carbonylgruppe im Keton (I) sehr wohl nachweisbar ist, haben wir die Gegenwart einer Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_3$ in der Verbindung (III) für unwahrscheinlich gehalten.

Schließlich sei eine soeben erschienene Arbeit von *Reuben G. Jones*⁸ über die Darstellung des 2- β -Aminoäthylchinolins erwähnt, in welcher der Autor die Vermutung ausspricht, daß die von *R. Hupe* und *A. Schrammer* bei der Reduktion des 3-Acetyl-chinolin-ketoxims (II) erhaltene Verbindung das 3-Chinolyl- α -äthylamin sei; nach unseren Untersuchungen trifft diese Vermutung nicht zu.

Zur Reduktion von As(V) und Sb(V) mit S oder S-haltigen Verbindungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik und J. Zwiauer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

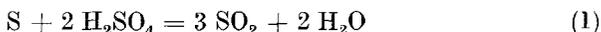
1. Reduktion mit Schwefel.

Im folgenden wird über eine Methode berichtet, die sich bei uns seit längerem gut bewährt hat und die für As(V) von *N. Konopik* und für Sb(V) von *J. Zwiauer* aufgefunden bzw. ausgearbeitet worden ist. Danach lassen sich As(V) und Sb(V) durch Abrauchen mit Schwefelblüte und konz. H_2SO_4 quantitativ zur 3wertigen Stufe reduzieren, die dann in üblicher Weise, z. B. mit KMnO_4 , maßanalytisch bestimmt werden kann.

Ausgegangen sind wir von der Tatsache, daß in Lösungen von *Schlippeschem* Salz (bzw. des analogen Thioarsenats) nach Ansäuern

⁸ J. Amer. chem. Soc. 74, 4207 (1952).

und Abrauchen mit H_2SO_4 stets das *gesamte* Sb bzw. As *3wertig* vorliegt. Neuerdings¹ wurde allerdings auch in Lösungen von *Schlippeschem* Salz *3wertiges* Sb nachgewiesen; ähnliches kann für Thioarsenat angenommen werden. Beim Ansäuern solcher Lösungen mit H_2SO_4 fällt vorwiegend $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}$ (bzw. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$) und — wenn überhaupt — nur wenig Pentasulfid aus. Letzteres wird dann von dem nach



entstehenden SO_2 ebenfalls zur 3wertigen Stufe reduziert. Das System Schwefel + konz. H_2SO_4 stellt somit eine SO_2 -Quelle dar, dessen *langsame* SO_2 -Abgabe für die Reduktion sehr vorteilhaft ist.

SO_2 wird seit längerem als Reduktionsmittel für As(V) und Sb(V) mit wechselndem Erfolg verwendet². Eigene Versuche konnten auch hier zur Aufklärung beitragen. So lassen sich in *konzentriert* schwefelsaurer Lösung weder $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Hydrat}$ noch Sb_2O_4 (das auch gelöst als $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$ vorliegt³) durch mehrmalige Zugabe von NaHSO_3 und anschließendes Erwärmen quantitativ reduzieren; offenbar verflüchtigt sich hier SO_2 zu rasch. Auch Einengen mit gesätt., wäßriger SO_2 -Lösung am Wasserbad erwies sich als nicht genügend wirksam oder ergab Überwerte. Versetzt man dagegen eine *verdünnte* schwefelsaure Lösung von $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Hydrat}$ oder Sb_2O_4 mit NaHSO_3 in mehreren Anteilen und dampft bis zur Bildung weißer Nebel ab, so erhält man ausgezeichnete Resultate, weil einerseits das gebildete SO_2 länger einwirken kann, andererseits praktisch alles SO_2 aus der Lösung entfernt wird. As(V), das wesentlich schwerer reduzierbar ist als Sb(V), läßt sich allerdings auch auf diese Weise nicht immer quantitativ reduzieren.

Die Reduktion von As(V) und Sb(V) mit Schwefel in konz. schwefelsaurer Lösung ist, wie wir erst dem uns vor kurzem zugänglichen Band Sb des Handbuches der analytischen Chemie⁴ entnehmen konnten, nicht neu. Um so erstaunlicher erscheint es, daß nirgends — auch nicht von *Scherrer* und *Stief* selbst — auf die besonderen Vorzüge dieser Methode hingewiesen wird. Die Reduktion ist nicht nur quantitativ und relativ rasch, man braucht auch, wenn keine Destillation folgt, nicht allen S abzdampfen, da geringe Mengen die anschließende Titration in keiner Weise stören (vgl. Tabelle I; von der Flüssigkeitsoberfläche muß allerdings aller S verflüchtigt werden). Die zuzugebende *S-Menge* richtet

¹ E. Werner und N. Konopik, Mh. Chem. **83**, 1385 (1952).

² Vgl. Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. a γ , S. 57, 69, 122, 219, 438f. Berlin. 1951.

³ N. Konopik und J. Zwiauer, Mh. Chem. **83**, 189 (1952).

⁴ Für die freundliche, leihweise Überlassung sind wir Frau Dr. Karl-Kroupa sehr zu Dank verpflichtet. — J. A. Scherrer, J. Res. nat. Bur. Standards **21**, 95 (1938). — Siehe auch Anm. 2, S. 471/472 sowie S. 294/295 [F. A. Stief, Ind. Engng. Chem. **7**, 211 (1915)].

sich nach der vorhandenen As- bzw. Sb-Menge; als Richtlinie kann gelten, daß je Grammatom As bzw. Sb *fünf* Grammatome eingesetzt werden. Der Zusatz hängt außerdem von der verwendeten Heizquelle ab. Man stellt am besten durch einen Test jene S-Menge fest, die einerseits eine quantitative Reduktion gewährleistet, andererseits klein genug ist, um unnötig langes Verdampfen von S zu vermeiden. Tabelle I enthält einige Beleganalysen, an die sich eine genaue Arbeitsvorschrift anschließt.

Tabelle I.

Verwendet wurde $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, ein p. a.-Präparat der Fa. Mallinckrodt.

mg As(V)/10ml eingesetzt	g S	ml H_2SO_4 konz.	g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	mg As gefunden.	absol. Fehl. [mg]	relat. Fehl. [%]	Bemerkungen
11,65	0,1	10	—	11,66	+ 0,01	+ 0,09	} durch reduktive Destillation amp. ⁵ gef.: 11,66 mg
11,65	0,05	10	—	11,66	+ 0,01	+ 0,09	
11,65	0,04	4	—	11,66	+ 0,01	+ 0,09	
11,65	—	10	0,3	11,66	+ 0,01	+ 0,09	
29,25	0,1	4	—	29,27	+ 0,02	+ 0,07	
29,25	0,04	4	—	29,25	0	0	} Spur S da
29,25	—	4	0,4	29,23	- 0,02	- 0,07	
29,39	0,04	3	—	29,33	- 0,06	- 0,20	} S ganz verflüchtigt
29,39	—	8	0,5	29,41	+ 0,02	+ 0,07	
29,39	0,04	3	—	29,33	- 0,06	- 0,20	} Spur S noch da
29,39	—	8	0,5	29,41	+ 0,02	+ 0,07	
29,64	0,05	4	—	29,63	- 0,01	- 0,03	} S ganz verflüchtigt
29,64	0,05	4	—	29,59	- 0,05	- 0,17	
29,64	0,05	4	—	29,59	- 0,05	- 0,17	} Spur S da
29,64	—	10	0,5	29,65	+ 0,01	+ 0,03	

Sb(III)-freies $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Hydrat}$ (Präparat *Schering-Kahlbaum*) wurde als Sulfid gefällt, mit H_2SO_4 abgeraucht und mit 0,1 n KMnO_4 bestimmt: 71,0% Sb_2O_5 , das sind 53,5% Sb (Mittelwert aus 3 Bestimmungen). Die Reduktion mit S + konz. H_2SO_4 sowie Titration mit KMnO_4 ergab: 53,6%; Diff. + 0,1, das sind + 0,19% relativ. — Sb_2O_4 (eigenes Präparat⁵) ergab, nach 3 verschiedenen Methoden bestimmt (vgl. Anm. 3), praktisch 100% Sb_2O_4 , das sind 79,25% Sb. Bei der Reduktion mit S + konz. H_2SO_4 wurden mit Permanganat 79,3% gefunden, das sind + 0,06% relativ.

Analysenvorschrift. Die feste oder bereits in Lösung befindliche Probe wird in einem 100- bis 250-ml-Titrierkolben mit 4 bis 10 ml konz. H_2SO_4 und dem Fünffachen der dem etwaigen As(Sb)-Gehalt entsprechenden Menge (s. o.) doppelt sublim. Schwefelblüte versetzt; auf den Kolben wird ein Schlot aus Glas (Abb. 1a, b) aufgesetzt, der ein Versprühen praktisch verhindert und gleichzeitig als Rückflußkühler für die H_2SO_4 dient. Siedeerleichterer sind nicht nötig. Man heizt nun (in unserem Fall mit einer elektrischen Heizplatte) solange, bis aller S, der geschmolzen auf der schließlich konzentrierten schwefelsauren Lösung schwimmt, von der Oberfläche verdampft ist. Dann setzt man einen Al-Rohrmantel (oder ähnliches) von

⁵ N. Konopik und K. Szlaczka, Österr. Chemiker-Ztg. 52, 205 (1951).

etwa Kolbenhöhe um den Kolben, wodurch auch vom Kolbenhals und Schlot die letzten Reste S zuverlässig vertrieben werden (beim Verwenden von Bunsenbrennern wird das Al-Rohr meist unnötig sein). Nach Abkühlen wird bei aufgesetztem Schlot mit H_2O verdünnt, Schlot und Kolbenhals werden abgespült, dann je nach der eingesetzten Menge H_2SO_4 auf 50 bis 70 ml verdünnt, mit Leitungswasser auf Zimmertemp. gekühlt, 2 ml konz. HCl zugesetzt (für As 1 Tropfen $\frac{1}{400}$ m KJ-Lösung⁶) und mit 0,1 n $KMnO_4$ titriert. Die Proben sollen möglichst bald nach der Reduktion titriert werden, um eine eventuelle Rückoxydation zu vermeiden. Der Titer wird mit p. a. As_2O_3 oder metall. Sb⁷ gestellt. Für besonders genaue Analysen wird man den Titer der $KMnO_4$ -Lösung ebenfalls durch Abrauchen mit S + konz. H_2SO_4 bestimmen. Eigene Versuche in dieser Richtung ergaben nur geringe Differenzen.

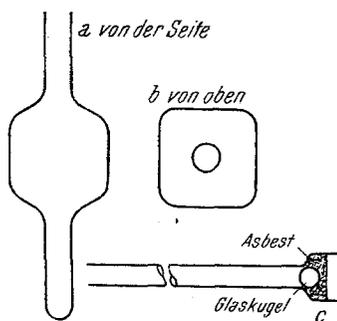


Abb. 1. a, b Schlot aus Glas;
c Asbestfilter.

Enthält die Lösung Chlorionen, so kann man wegen der Flüchtigkeit der Chloride auch in schwefelsaurer Lösung nicht bis zur Bildung weißer Nebel einengen. In diesem Falle müssen nach Zusatz von HCl die Sulfide mit H_2S gefällt, abgetrennt und nach Abrauchen mit H_2SO_4 titriert werden. Das *Abrauchen mit Filter*, in der Literatur oft beschrieben, ist besonders für größere As- bzw. Sb-Mengen nicht zu empfehlen. *Zwiauer* schlägt vor, das Sulfid mit möglichst wenig heißer $Na_2S-(NH_4)_2S$ -Lösung (etwa halbgesätt.) vom Filter zu lösen, mit verd. Na_2S -Lösung nachzuwaschen, mit verd. H_2SO_4 anzusäuern und nach Zusatz von 3 bis 6 ml konz. H_2SO_4 abzurauchen.

K. Szlaczka und *N. Konopik* verwenden für denselben Zweck ein selbstgefertigtes Asbestfilter⁸ (Abb. 1c). Hierbei darf die Glaskugel nicht zu gut passen, um genügend schnell zu filtrieren. Den erweiterten Teil des Glasrohres fällt man mit in H_2O aufgeschlämmtem und gut durchmischem Asbest (für *Gooch*-Tiegel). Läuft das Wasser von selbst durch das Filter ab, dann ist das Filter gut und es kann über einen Absaugtopf, meist bei sehr geringem Vakuum, abgesaugt werden. Nach Waschen mit H_2S -haltigem Wasser wird das nur geringe Mengen Niederschlag enthaltende Filter in den Kolben geblasen, mit verd. H_2SO_4 nachgespült, 3 bis 6 ml konz. H_2SO_4 zugegeben, abgeraucht usw. Die kleine Menge Asbest stört nicht.

2. Reduktion mit S-haltigen Verbindungen.

Es ist naheliegend, auch andere anorganische S-haltige Verbindungen auf ihre Eignung als Reduktionsmittel für As(V) und Sb(V) zu untersuchen, wobei im folgenden von den bereits genannten (SO_2 und alle nur SO_2 abgebenden Verbindungen) abgesehen werden kann. Wir haben z. B. *Na-Thiosulfat* geprüft (Beleganalysen vgl. Tabelle 1). Da Thio-

⁶ Siehe Anm. 2, S. 144.

⁷ *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 242 (1949).

⁸ Vgl. *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Mh. Chem. 83, 292 (1952), besonders Anm. 6.

sulfat mit H_2SO_4 , SO_2 und S ergibt, mit konz. H_2SO_4 überdies noch H_2S , reduziert es ebenfalls sehr wirksam. Nur muß der geschmolzene S, der stets Sulfid einschließt, wirklich völlig verdampft werden. Thiosulfat wurde zur Reduktion von As(V) auf einen Vorschlag von W. Samter bereits von K. K. Järvinen⁹ mit Erfolg verwendet.

E. Rupp und G. Siebler¹⁰ wählten als Reduktionsmittel für As(V) sowie für schwer reduzierbare, organische As-Verbindungen (wie Na-Kakodylat) *K-Rhodanid*, das mit konz. H_2SO_4 in die wirksamen Bestandteile CO, SO_2 , S und H_2S zerfällt.

Wenn auch beide untersuchten Verbindungen sowohl rasch reduzierende Stoffe als auch dauernd wirksamen S abspalten, bieten sie doch gegenüber Schwefelblüte keinen nennenswerten Vorteil.

Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß.

VIII., kurze Mitteilung; Über die Struktur des
Kohlenwasserstoffes aus Picen und Benzol.

Von

A. Zinke, R. Ott und O. Schuster.

Mikroanalysen: R. Kretz.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 20. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Nov. 1952.)

Für die Struktur des aus Picen und Benzol mit Aluminiumchlorid durch intermolekulare Dehydrierung unter Verknüpfung und Ringschluß darstellbaren Kohlenwasserstoffes kommen die Formeln I und II in Betracht¹. Die Ergebnisse des oxydativen Abbaues entscheiden zugunsten der Formel II; demnach ist der fragliche Kohlenwasserstoff das 1,2-, 4,5-, 8,9-Tribenzpyren.

Wie in der vorangehenden Mitteilung¹ beschrieben, entsteht bei der Oxydation des aus Picen und Benzol erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit Natriumbichromat in Eisessig ein in rotvioletten Nadeln kristallisierendes Chinon $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_2$; als Nebenprodukt bildet sich schon unter diesen Versuchsbedingungen in geringer Menge eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung, die bei schärferen Bedingungen zum Hauptprodukt wird. Der Analyse nach ist dieses zweite Oxydationsprodukt

⁹ Z. analyt. Chem. **62**, 188 (1923).

¹⁰ Arch. Pharmaz. **262**, 14 (1924).

¹ A. Zinke, R. Ott und O. Schuster, Mh. Chem. **83**, 1100 (1952).