

Versuchsteil

Trockenes Ammoniakgas wird unter Kühlung in trockenes Chloroform bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Bei 19° werden in 100 g Chloroform 2,15 g Ammoniak gelöst.

Glykokolläthylester. 30 g Glykokolläthylester-hydrochlorid werden in 25 ccm Chloroform suspendiert und unter Eiskühlung 125 ccm ca. 2-proz. ammoniakalische Chloroformlösung hinzugegeben. Sodann wird das Reaktionsgemisch etwa $\frac{1}{4}$ Stde. abwechselnd gekühlt und geschüttelt. Nach weiterem viertelstündigen Stehenlassen unter Eiskühlung wird das gebildete Ammoniumchlorid abfiltriert bzw. abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen. Beim Filtrieren empfiehlt sich ein Zusatz von etwas Absorptionskohle zur Chloroformlösung. Das Chloroform wird durch Abdestillieren im Vakuum bei höchstens 20° Wasserbadtemperatur entfernt und der freie Glykokolläthylester

bei 11 mm Hg abdestilliert. Ausb. 19 g (86% d. Th.).

In analoger Weise wurde der *d,l-Alaninäthylester* in 88-proz. Ausbeute, der *d,l-Leucinäthylester* bei 0,5 mm Hg in 90-proz. Ausbeute erhalten.

Bei der Herstellung des *d,l-Tyrosinäthylesters* wurde der nach dem Abdestillieren des Chloroforms sofort kristallisierende Ester nach dem Umkristallisieren aus Benzol in 95-proz. Ausbeute erhalten.

Da das *d,l-Glutaminsäurediäthylester-hydrochlorid* nicht kristallisiert, wurde aus dem gut kristallisierenden *d,l-Glutaminsäuredimethylester-hydrochlorid* (Schmp. = 149° korr.) in der oben genannten Weise der freie *d,l-Glutaminsäuredimethylester* nach dem Abdestillieren des Chloroforms in quantitativer Ausbeute erhalten.

(Bei der Destillation im Hochvakuum tritt immer eine teilweise Zersetzung zu *d,l-Pyrrolidon-carbonsäuremethylester* und Methanol ein.)

Eine Modifikation der Äthylenbestimmung nach Haber*

Von HERMENGILD FLASCHKA

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 1, 683—684 [1946]; eingegangen am 27. Aug. 1946)

A. Noll¹ hat erstmalig auf die Brauchbarkeit des *Chloramin T*² in der Maßanalyse hingewiesen und seine Verwendung als Jodersatz vorgeschlagen. Seither wurde eine große Zahl von Titrationsmethoden auf dieser Basis ausgearbeitet. Gestützt auf die vorhandenen Grundlagen wurde eine Modifikation der Äthylenbestimmung nach Haber³ entwickelt, bei der Jod, außer in geringsten Mengen, als Indikator nicht verwendet wird.

Das Prinzip der Analyse ist folgendes:

In der Buntaschen Bürette wird aus einer Kaliumbromidbromatlösung durch Säurezusatz Brom freigemacht. Das Brom setzt sich mit dem Äthylen um. Der Überschuß an Brom wird durch eine gemessene Menge einer Lösung arseniger Säure reduziert. Die überschüssige arsenige Säure wird mit Chloramin zurücktitriert. An sich wäre es möglich, mit Kaliumbromidbromatlösung zurückzutitrieren⁴. Es ergäbe sich aber daraus der Nachteil, daß gegen Ende der Titration sehr lang-

sam zu titrieren ist (Methylorange als Indikator wird durch freiwerdendes Brom zerstört; Zeitreaktion!) oder daß die Lösung auf 70 bis 80° zu erwärmen wäre⁵, was besonders bei Serienanalysen einen Zeitverlust mit sich bringt.

Durchführung der Analyse

50 bis 70 ccm Analysengas werden in die Buntasche Bürette gesaugt. Bei geschlossenem oberem Hahn wird das noch vorhandene Sperrwasser bis zur Marke —10 abgesaugt, wozu man sich am besten einer Wasserstrahlpumpe bedient. Aus einem flachen Schälchen läßt man nun durch den unteren Hahn 20 ccm 0,1-n. Kaliumbromidbromat einströmen. Sodann saugt man noch 5 ccm Salzsäure (1:1) nach und schüttelt bis zur völligen Absorption des Äthylens, die nach ungefähr 8 Min. erreicht ist.

Nun füllt man mit einer Pipette 25 ccm 0,1-n. arsenige Säure in den Trichter der Buntaschen Bürette und läßt sie durch Öffnen des oberen Hahnes in das Innere strömen. Wenn nach kurzem Schütteln die Flüssigkeit farblos geworden ist, läßt man sie nach unten in einen Kolben ab und spült mit Wasser nach.

Die Lösung versetzt man mit 2 bis 3 g Natrium-

³ Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie II, 11. Aufl. 1941, S. 721.

⁴ St. György, Z. analyt. Chem. 1893, 415.

⁵ W. Brachmann, Dissertat. Breslau 1927.

* Eingereicht bei der Zeitschrift für analyt. Chemie im Dezember 1944, dort jedoch nicht mehr erschienen.

¹ Papierfabrikant 22, 385.

² p-Toluolsulfochloramid-natrium.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

bicarbonat. Nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 20-proz. Kaliumjodidlösung und ebensoviel Stärkelösung titriert man mit 0,1-n. Chloramin bis zum Auftreten einer leichten Blaufärbung.

Die Berechnung der Analyse ist am besten aus einem Beispiel ersichtlich.

Zur Analyse gelangten 60 ccm Gas. Zugegeben wurden 20,0 ccm 0,1-n. Kaliumbromidbromat und 25,0 ccm einer 0,1-n. Lösung von arseniger Säure. Bei der Titration wurden 11,15 ccm 0,1-n. Chloramin verbraucht. Temperatur 20° C, Druck 750 mm Hg-Säule.

Aus diesen Meßdaten ergibt sich:

Zur Reduktion des überschüss. Broms wurden 25,0 — 11,75 = 13,25 ccm der Lösung von arseniger Säure verbraucht. Diese Menge entspricht einer ebenso großen an Bromidbromatlösung. Zur Absorption des Äthylens wurde also so viel Brom verbraucht, wie 20,00 — 13,25 = 6,75 ccm Bromidbromatlösung entspricht.

1 ccm verbrauchter Bromidbromatlösung entspricht 1,11 ccm Äthylen (0° C, 760 mm, Trockengas). Somit wurden also 7,49 ccm Äthylen (Normalbedingungen) gefunden. Auf 20° C, 750 mm und Feuchtgas umge-

⁶ Ausgewählte oxydimetrische Titrations unter Ersatz oder Einsparung von Jod. E. Merck, Darmstadt, S. 9.

rechnet, ergibt sich ein Gehalt des Analysengases von 13,9%.

Die Tabelle ermöglicht den Vergleich der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate aus jeweils gleichen Gemischen.

Jodometrisch	Mit Chloramin
1,68	1,69
3,22	3,21
4,63	4,53
6,57	6,58
7,80	7,80
10,56	10,53

Gefundene ccm Äthylen in 60 ccm analysierten Gases.

Verwendete Lösungen

a) 0,1-n. Kaliumbromidbromat⁶: 2,7835 g KBrO₃ und 12 g KBr werden zu 1000 ccm in Wasser gelöst.

b) 0,1-n. arsenige Säure⁷: 4,948 g As₂O₃ reinst werden in 40 ccm n-Natronlauge gelöst; die Lösung wird mit 40 ccm n-Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.

c) 0,1-n. Chloramin: 14,5 g Chlorina Heyden werden auf 1000 ccm Wasser aufgefüllt.

⁷ F. Hölzl, Anleitung zur Maßanalyse, Seite 114. Graz 1933.

Zur Frage der Biogenese von Terpenen: Dichloressigsäure als Polymerisationskatalysator

Von THEO LENNARTZ

Aus dem Chemotherapeutischen Forschungsinstitut „Georg-Speyer-Haus“, Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 1, 684—690 [1946]; eingegangen am 19. Aug. 1946)

Arbeiten zur experimentellen Erhärtung der Vorstellungen über die Biogenese von Terpenen aus den Hemiterpenalkoholen Dimethylvinylcarbinol oder Prenol führten zur Auffindung der *Dichloressigsäure* als eines *aliphatischen* Polymerisationsbeschleunigers sowohl dieser beiden Alkohole als auch des ihnen zugrunde liegenden Dienkohlenwasserstoffs, des Isoprens. Die Ergebnisse mit dieser einfachen Carbonsäure regen zur Prüfung natürlicher organischer Säuren als Fermentmodelle an.

Um zwei Moleküle Isopren *offenkettig* aneinanderzulagern, sind nur wenige Verfahren bekannt. Bei der Reduktion des Isoprens mit Kalium in Alkohol wurde ein Gemisch von Dimethyl-octadien-Kohlenwasserstoffen erhalten (I)¹. Läßt man auf Isopren Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure einwirken, so wird zu einem relativ großen Teil Essigsäure in 1,4-Stellung an

Isopren angelagert unter Entstehung von Prenylacetat² (durch Verseifung daraus Prenol) und gleichzeitig Geranylacetat^{3,2} (daraus Geraniol) gebildet (II).

Mit Eisessig-Schwefelsäure konnte aus Isopren auch Farnesol (C₁₅H₂₆O), das Anlagerungsprodukt von Essigsäure an trimeres Isopren, gewonnen und als

¹ Th. Midgley jr., A. L. Henne, J. Amer. chem. Soc. 51, 1293, 1294 [1929]; K. Ziegler u. H. Kleiner, Liebigs Ann. Chem. 473, 57 [1929].

² Th. Lennartz. Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 831 [1943].

³ Th. Wagner-Jauregg, Liebigs Ann. Chem. 496, 52 [1932].