

Physikalische Mikromethoden zur qualitativen Analyse organischer Substanzgemische

Von Prof. Dr. L. KOFLER und M. BRANDSTÄTTER

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

In früheren Veröffentlichungen wurden mikroskopische Methoden beschrieben, die in einfacher Weise eine Kennzeichnung und rasche Identifizierung chemisch einheitlicher Substanzen ermöglichen¹⁾.

Auf Grund weiterer Untersuchungen bietet sich nun die Möglichkeit, auch die qualitative Analyse von Gemischen durch physikalische Mikromethoden zu vereinfachen. Hierzu benutzen wir vor allem den Mischschmelzpunkt unter dem Mikroskop²⁾ und das Absaugen der eutektischen Schmelze³⁾.

Zunächst bestimmt man an einer kleinen Probe des Gemisches auf dem Mikroschmelzpunktapparat den Beginn des Schmelzens, d. i. die eutektische Temperatur. Dann isoliert und reinigt man eine Komponente des Gemisches durch Absaugen der eutektischen Schmelze. Zu diesem Zweck legt man auf einen Objektträger ein Stückchen gehärtetes Filtrierpapier und breitet darüber eine dünne Schicht des zu trennenden Gemisches. Darauf legt man quer einen zweiten Objektträger. Das Präparat wird nun auf dem Mikro-Schmelzpunktapparat etwas über die eutektische Temperatur des Gemisches erhitzt. Wenn diese Temperatur erreicht ist, drückt man den oberen Objektträger an die Substanz an. Die entstandene Schmelze wird dabei vom Filtrierpapier aufgesaugt und ist dort in Form durchscheinender Flecken zu erkennen. Die ungeschmolzenen Anteile, die aus der überschüssigen Komponente des Gemisches bestehen, bleiben am Objektträger haften. Nun hebt man den Objektträger ab, wechselt das Filtrierpapierblättchen gegen ein neues aus, legt den Objektträger mit den daran haftenden Kristallen wieder auf und drückt ihn fest. Dabei läßt man die Temperatur des Heiztisches langsam ansteigen. Das Wechseln des Filtrierpapierblättchens wird mehrmals wiederholt. Auf diese Weise gelangt man in der Regel schon nach 10–15 min zu einer reinen Substanz, deren Menge für die Identifizierung nach unseren Mikromethoden ausreicht¹⁾.

Die Isolierung einer Substanz aus einem Gemisch durch Absaugen der eutektischen Schmelze und die anschließende Identifizierung mit Hilfe unserer Mikromethoden führt bei der Untersuchung von Gemischen fester, unzersetzt schmelzender organischer Substanzen in den allermeisten Fällen rasch und sicher zur Feststellung der einen Komponente eines Gemisches.

Welche Komponente man beim Absaugen erhält, hängt davon ab, auf welchem Ast des Schmelzdiagrammes das Mischungsverhältnis des Gemenges liegt. Um auch die zweite Komponente in der gleichen Weise zu isolieren, muß man das Mengenverhältnis des Gemisches nach der anderen Seite des eutektischen Punktes verschieben, z. B. durch Behandeln mit Lösungsmitteln, durch Sublimation, durch chromatographische Adsorptionsanalyse oder andere geeignete Maßnahmen. Das ist i. allg. viel leichter zu erreichen als die vollständige Reinigung der Substanzen, denn gerade die letzte Reinigung macht i. allg. die größeren Schwierigkeiten. Was wir vom Umkristallisieren, Sublimieren usw. verlangen, ist eine oft nur geringfügige Verschiebung des Mischungsverhältnisses, so daß wir auf die andere Seite des eutektischen Punktes gelangen. Die weitere Trennung und Reinigung wird bei unserer Arbeitsweise von der Absaugmethode übernommen.

Erschwert ist das Verfahren, wenn die Komponenten einer Mischung eine Molekülverbindung bilden. Man erhält dann beim Absaugen der eutektischen Schmelze je nach dem Mischungsverhältnis und der Beständigkeit der Molekülverbindung entweder die eine der beiden reinen Komponenten oder die Molekülverbindung. Im letzteren Fall wird es durch geeignete Anwendung von Lösungsmitteln häufig gelingen, das Mischungsverhältnis so zu verschieben, daß man beim Absaugen eine der beiden Komponenten erhält. Wenn Mischkristalle vorliegen, ist die Absaugmethode in der Regel nicht anwendbar.

Bei dreifachen und mehrfachen Gemischen ist das Absaugen und die Isolierung einer Komponente meist nicht schwieriger als bei zweifachen Gemischen. Schwieriger ist bei mehrfachen Gemischen die Isolierung der anderen Komponenten. Auch hier handelt es sich zunächst darum, das Mischungsverhältnis auf einen anderen Ast des Schmelzdiagramms zu verschieben. Wenn dies erreicht ist, wird wieder die Absaugmethode herangezogen.

Das heizbare Mikroskop bietet als weiteren großen Vorteil die Möglichkeit, den Mischschmelzpunkt von Gemischen zu bestimmen. Er dient zur Identifizierung eines fraglichen mit einem bekannten Substanzgemisch durch Beobachtung und Vergleich der eutektischen Temperatur. Man achtet also nicht auf das Klarwerden der Schmelze und nicht auf scharfes oder unscharfes Schmelzen, sondern lediglich auf den Beginn des Schmelzens. Das ist unter dem Mikroskop leicht und sicher festzustellen, die Abweichungen der Einzelbestimmungen betragen in der Regel nicht mehr als $\pm 1^\circ$. Es genügt in den meisten Fällen das Vorhandensein von 2%, häufig sogar von 1% der einen Komponente, um die eutektische Temperatur unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen.

Hat man in einem Untersuchungsgemisch zwei Substanzen festgestellt, so erhebt sich häufig die Frage, ob nur die beiden oder noch weitere Stoffe vorhanden sind. Hier kann wieder der Mischschmelzpunkt herangezogen werden unter der Voraussetzung, daß zwischen der eutektischen Temperatur ternärer und der dazu gehörigen binären Systeme ein genügend großer Abstand besteht. Diese Voraussetzung trifft in sehr vielen Fällen zu. In Tabelle 1 sind einige Beispiele angeführt. Die Zahlen bedeuten bei den Einzelsubstanzen die Mikroschmelzpunkte und bei den binären und ternären Mischungen die eutektischen Temperaturen. Bei den Mischungen sind jeweils nur die Anfangsbuchstaben der Substanzen hintereinander geschrieben:

Tabelle 1

| Substanz | Fp. | Eutektische Temperatur | |
|--------------------------------|----------|------------------------|-------------|
| | | binär | ternär |
| m-Nitro-phenol | 96° | m p 65° | |
| p-Nitro-phenol | 114° | p a 70° | mp 54° |
| α -Dinitro-phenol | 114–115° | p a 77° | |
| m-Nitro-phenol | 96° | m p 65° | |
| p-Nitro-phenol | 114° | m T 73° | mpT 55° |
| 2,4,6-Trinitro-phenol | 122° | p T 81° | |
| p-Nitro-phenol | 114° | a p 77° | |
| α -Dinitro-phenol | 114–115° | a T 79° | paT 61° |
| 2,4,6-Trinitro-phenol | 122° | p T 81° | |
| m-Dinitro-benzol | 91° | m o 63° | |
| o-Dinitro-benzol | 118° | m p 77° | mop 60° |
| p-Dinitro-benzol | 174° | o p 100° | |
| Acenaphthen | 94° | B N 48° | |
| Benzil | 95° | A B 63° | ABN 38° |
| α -Naphthol | 96° | A N 60° | |
| Acetanilid | 115° | A M 60° | |
| Benzanilid | 163° | B M 78° | ABM 53° |
| Methylacetanilid | 100° | A B 97° | |
| Acetanilid | 115° | A B 95° | |
| Bromural | 150° | AL 97° | |
| Jaminal | 174,5° | BL 113° | ABL 81° |
| Narkotin | 174° | CP 120° | |
| Codein | 155° | N P 130° | ONP 113° |
| Papaverin | 143–146° | C N 132° | |
| Coffein | 236° | C Tp 199° | |
| Theophyllin | 272° | C Tb 223° | CTh Tp 193° |
| Theobromin | 349° | Tb Tp 252° | |
| Pyramidon | 108° | Py Ph 82° | |
| Phenacetin | 135° | Py C 103,5° | Py Ph C 81° |
| Coffein | 236° | Ph C 125° | |

Bei den angeführten Beispielen liegt die eutektische Temperatur der ternären Gemische in der Mehrzahl der Fälle weit unter der der binären Gemische. Wenn man also zwei Substanzen gefunden und die entsprechende eutektische Temperatur festgestellt hat, kann man mit Sicherheit das Vorhandensein der dritten Substanz ausschließen. Nur beim letzten Beispiel ist die Differenz zwischen der eutektischen Temperatur eines Zweistoff- und des Dreistoffgemisches zu gering. Es läßt sich zwar mit Hilfe der eutektischen Temperatur leicht fest-

¹⁾ L. Kofler: „Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen“, Beihft zur Zschr. des VDOh Nr. 33, [1940]; Auszug diese Zschr. 53, 167 [1940].

²⁾ L. Kofler u. A. Kofler, ebenda 53, 434 [1940].

³⁾ L. Kofler u. R. Wannenmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1388 [1940]; s. diese Zschr. 54, 71 [1941].

stellen, ob in einem Gemenge von Coffein und Pyramidon noch Phenacetin oder ob in einem Gemenge von Phenacetin und Coffein noch Pyramidon vorhanden ist. Dagegen kann man nicht sicher erkennen, ob in einem Gemisch von Pyramidon und Phenacetin noch Coffein zugegen ist. Denn der Zusatz von Coffein vermag das Eutektikum der beiden Substanzen nur von 82° auf 81° zu senken.

Beim Arbeiten nach unserer Methode wird aber der Gelungsbereich dieser Ausnahmen noch wesentlich eingeschränkt. Bei der Trennung eines Gemisches von Coffein mit einer oder beiden anderen Substanzen gelangt man nämlich nach der Absaugmethode meist zuerst zum Coffein. Denn der eutektische Punkt liegt infolge des sehr hohen Schmelzpunktes von Coffein sehr viel näher bei den beiden anderen Substanzen, so daß man also beim Absaugen nur dann nicht gleich von Anfang an zum Coffein gelangt, wenn das Coffein in sehr viel geringerer Menge vorhanden ist. Hat man aber das Coffein und hernach eine der beiden anderen Substanzen festgestellt, so bleibt dann nur noch die Frage des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins einer weiteren Substanz zu klären, und diese Frage läßt sich mit Hilfe der eutektischen Temperaturen leicht beantworten.

Das neue Verfahren gestattet u. a. eine einfache und rasche Feststellung, ob und welche Isomere in einem Präparat vorhanden sind. Bei einem aus dem Handel bezogenen Dinitrobenzol hatten wir schon früher ein vorzeitiges Schmelzen einzelner Teilchen beobachtet. Es war zwar anzunehmen, daß die Verunreinigung aus einem Isomeren bestand, es konnte aber nicht ohne weiteres entschieden werden, ob die m- oder o-Verbindung oder beide vorhanden waren. Mit Hilfe der oben angegebenen eutektischen Temperaturen ist dies nun leicht. Der Schmelzpunkt des m-Dinitrobenzols ist 91°; in dem Handelspräparat begann das Schmelzen bei 64°, also bei der eutektischen Temperatur von m- und o-Dinitrobenzol. Mischt man zum Handelspräparat eine kleine Menge o-Dinitrobenzol, so ändert sich die Temperatur des Schmelzbegins nicht, sie bleibt bei 64°. Ein Zumischen von p-Dinitrobenzol dagegen senkt den Schmelzbegins auf 60°, d. i. die eutektische Temperatur des ternären Gemisches. Damit ist einwandfrei festgestellt, daß das Handelspräparat neben m- noch o-, aber kein p-Dinitrobenzol enthält.

In gleicher Weise kann man feststellen, ob ein Coffeinpräparat noch Theobromin und Theophyllin oder eines der beiden enthält. Auch bei anderen Alkaloidgruppen läßt sich das Verfahren mit Vorteil anwenden.

Wenn es sich nur um zweifache Gemische und um eine beschränkte Anzahl von Substanzen handelt, läßt sich die Identifizierung noch weiter vereinfachen. Zu diesem Zweck bestimmt man für alle möglichen Zweistoffmischungen der in Frage kommenden Substanzen die eutektischen Temperaturen und stellt sie in einer Tabelle übersichtlich zusammen. Zur Analyse eines unbekannten Zweistoffgemisches bestimmt man zuerst die eutektische Temperatur. Dann isoliert man die eine Substanz durch Absaugen der eutektischen Schmelze und identifiziert sie durch den Schmelzpunkt und wenn nötig durch unsere anderen Mikromethoden. Nun sieht man in der Tabelle nach, welche von den anderen Substanzen mit der

gefundenen eine gleiche oder sehr ähnliche eutektische Temperatur aufweist wie das zu untersuchende Gemisch. Durch den entsprechenden Mischschmelzpunkt läßt sich dann die zweite Substanz mit Sicherheit erkennen. Es ist also bei dieser Arbeitsweise nicht einmal notwendig, die zweite Substanz zu isolieren.

Die Arbeitsweise soll an einem Beispiel mit 20 Aniliden, Aninen und Säureaniliden erläutert werden. In Tabelle 2 sind für die 190 möglichen Zweistoffmischungen die eutektischen Temperaturen zusammengestellt. Mit Hilfe der Tabelle lassen sich nun Gemische, die aus zwei von den zwanzig Stoffen bestehen, rasch und sicher identifizieren. Nehmen wir z. B. an, man findet bei der Analyse eines Gemisches eine eutektische Temperatur von 67° und gelangt durch die Absaugmethode zum Benzidin. Nach der Tabelle zeigt das Benzidin nur mit Acetamid eine eutektische Temperatur von 67°. Man mischt nun zu einer Probe des Untersuchungsgemisches Acetamid und beobachtet keine Erniedrigung der eutektischen Temperatur. Will man noch ein übriges tun, so berücksichtigt man den Umstand, daß laut Tabelle das Acetessigsäureanilid mit dem Benzidin eine eutektische Temperatur von 66° ergibt, die also noch innerhalb der Fehlerbreite liegt. Man macht infolgedessen eine Mischprobe des Untersuchungsgemisches mit Acetessigsäureanilid und findet eine eutektische Temperatur von 41°. Acetessigsäureanilid ist demnach nicht vorhanden, und eine andere Substanz kommt laut Tabelle nicht in Frage. Damit sind in dem Untersuchungsgemisch Benzidin und Acetamid festgestellt. Bisweilen muß man bei der Suche nach der zweiten Komponente zwischen drei Substanzen unterscheiden, z. B. gibt das Acet-p-toluidid mit drei anderen Substanzen unserer Tabelle eine eutektische Temperatur von 67°. Hier muß man daher drei Mischschmelzpunkte bestimmen.

Die Methode ist auf jedes beliebige Mengenverhältnis anwendbar. Je größer der Überschuß der einen Komponente ist, um so rascher ist sie durch Absaugen rein zu erhalten. Von der anderen Komponente muß nur so viel vorhanden sein, daß die eutektische Temperatur deutlich zu sehen ist. Gemische, die von der einen Komponente nur 5% enthalten, bieten bei der Analyse keine größeren Schwierigkeiten als höher prozentige Gemische.

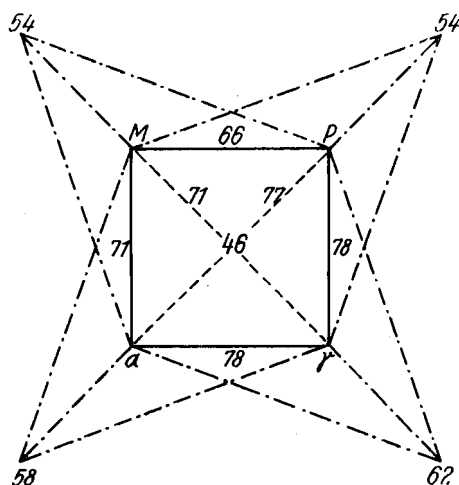
Der Zeitaufwand ist gering. Die eutektische Temperatur eines Gemisches läßt sich in wenigen Minuten bestimmen. Die Ermittlung der Werte für Tabelle 2 erfordert nur wenige Tage. Die Analyse eines Gemisches zweier beliebiger Stoffe aus der Tabelle ist in etwa 40 min durchführbar. Diese Angabe stellt einen Durchschnitt dar, für manche Gemische wird eine kürzere, für andere eine längere Zeit benötigt.

Wenn nur 4 Substanzen in Frage kommen, kann man allein mit Hilfe von eutektischen Temperaturen und Mischschmelzpunkten nicht nur jede beliebige zweifache, sondern auch alle dreifachen Mischungen und das vierfache Gemisch mit Sicherheit erkennen. Zu diesem Zweck werden die eutektischen Temperaturen aller zwischen diesen 4 Substanzen möglichen zweifachen und dreifachen Mischungen und der vierfachen Mischung bestimmt. Das sind also insgesamt 11 verschiedene Mischungsmöglichkeiten.

Tabelle 2. Eutektische Temperaturen.

| Substanz | Ep. | Adipin-säureanilid | p-Amido-acetanilid | Benz-anilid | Acet-p-toluidid | p-Phenylendiamin | Isobutyrylphenetidid | Phenacetin | Benzidin | Benzamid | Acetanilid | β -Naphthylamin | Acet-o-toluidid | o-Phenylendiamin | Methylacetanilid | m-Toluylendiamin | Acetessigsäureanilid | Acetamid | Lactamid | Formyl-diphenylamin |
|-----------------------|-------|--------------------|--------------------|-------------|-----------------|------------------|----------------------|------------|----------|----------|------------|-----------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|----------|----------|---------------------|
| p-Anisidin | 57° | 50° | 55° | 54° | 53° | 51° | 52° | 53,5° | 44° | 48,5° | 47,5° | 45° | 47° | 43° | 31° | 42° | 39° | 41° | 47° | 27° |
| Formyldiphenylamin | 73,5° | 65° | 68° | 63° | 64° | 63° | 61° | 65° | 48° | 61° | 53° | 45° | 57° | 49° | 49° | 49° | 44,5° | 59° | 61° | |
| Lactamid | 78° | 73° | 70° | 74° | 73° | 72° | 73° | 72° | 71° | 62° | 67° | 71° | 64° | 58° | 57° | 60° | 60° | erweicht | | |
| Acetamid | 80° | 78° | 71° | 77° | 73° | 67° | 75° | 71° | 67° | 54° | 62° | 70° | 63° | 57° | 63° | 57° | 50° | | | |
| Acetessigsäureanilid | 84° | 77° | 74° | 77° | 73° | 67° | 70° | 72° | 66° | 65° | 62° | 64° | 59° | 58° | 46° | 57° | 50° | | | |
| m-Toluylendiamin | 90° | 97° | 89° | 92° | 88° | 84° | 87° | 85° | 73° | 73° | 75° | 73° | 76° | 66° | 57° | 58° | | | | |
| Methylacetanilid | 100° | 96° | 87° | 78° | 77° | 78° | 72° | 77° | 54° | 63° | 60° | 53° | 67° | 55° | | | | | | |
| o-Phenylendiamin | 103° | 98° | 91° | 94° | 91° | 83° | 90° | 88° | 75° | 76° | 78° | 77° | 74° | | | | | | | |
| Acet-o-toluidid | 110° | 108° | 99° | 94° | 88° | 94° | 83° | 88° | 86° | 82° | 74° | 78° | | | | | | | | |
| β -Naphthylamin | 112° | 106° | 102° | 98° | 95° | 93° | 88° | 91° | 83° | 82° | 82° | | | | | | | | | |
| Acetanilid | 115° | 112° | 101° | 97° | 99° | 93° | 86° | 90° | 88° | 82° | | | | | | | | | | |
| Benzamid | 128° | 122° | 104° | 108° | 102° | 98° | 97° | 98° | 90° | | | | | | | | | | | |
| Benzidin | 129° | 124° | 109° | 110° | 105° | 93° | 101° | 98° | | | | | | | | | | | | |
| Phenacetin | 135° | 130° | 117° | 113° | 109° | 100° | 104° | | | | | | | | | | | | | |
| Isobutyrylphenetidid | 135° | 131° | 119° | 111° | 105° | | | | | | | | | | | | | | | |
| p-Phenylendiamin | 141° | 136° | 114° | 122° | 116° | | | | | | | | | | | | | | | |
| Acet-p-toluidid | 148° | 147° | 126° | 121° | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Benzanilid | 163° | 159° | 134° | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| p-Amido-acetanilid | 163° | 155° | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Adipinsäureanilid | 227° | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

In der nachstehenden Zeichnung sind die Werte für m-Nitro-phenol, p-Nitro-phenol, α -Dinitro-phenol und γ -Dinitro-phenol zusammengestellt. Die Substanzen sind mit den Abkürzungen M, P, α und γ an den Ecken eines Quadrates



Eutektische Temperaturen der zwei-, drei- und vierfachen Gemische von m-Nitro-phenol, p-Nitro-phenol, α -Di-nitro-phenol und γ -Dinitro-phenol.

angeschrieben. Die eutektischen Temperaturen der sechs möglichen zweifachen Gemische sind auf den Seiten und den Diagonalen des Quadrates eingetragen. Die Zugehörigkeit der vier außerhalb der Ecken des Quadrates aufgeschriebenen ternären eutektischen Temperaturen ist durch strichpunktierte

Linien zum Ausdruck gebracht. In der Mitte des Quadrates ist die eutektische Temperatur des vierfachen Gemisches angegeben. Erhält man bei der Untersuchung eines Gemisches z. B. eine eutektische Temperatur von 58°, so kann es sich nur um ein Gemisch von m-Nitro-phenol, α -Dinitro-phenol und γ -Dinitro-phenol handeln. Fügt man p-Nitro-phenol hinzu, so erhält man 46°, also die Temperatur des quaternären eutektischen Gemisches. Zwei ternäre eutektische Temperaturen liegen gleich hoch bei 54°. Beobachtet man also bei der Untersuchung eines Gemisches eine eutektische Temperatur von 54°, so handelt es sich um ein Gemisch, das neben m- und p-Nitro-phenol als dritte Substanz entweder noch α - oder γ -Dinitro-phenol enthält. Um das zu entscheiden, mischt man zu einer Probe des Untersuchungsmaterials in einem Versuch α - und in einem zweiten γ -Dinitro-phenol zu und sieht dann aus dem Gleichbleiben bzw. Sinken der eutektischen Temperatur auf 46°, welche der beiden Substanzen in der Mischung als dritte vorliegt.

Das neue Analysenverfahren, das auf der weitgehenden Ausnützung unserer physikalischen Mikromethoden beruht, ist auf die verschiedensten Gebiete anwendbar. Bei manchen Fragestellungen führen die Mikromethoden allein zum Ziel, in anderen Fällen ist es zweckmäßig, sie mit einem der üblichen Analysengänge zu kombinieren. Dabei werden unsere Methoden vor allem zur Trennung und Unterscheidung der einzelnen Substanzen innerhalb der Gruppen und Untergruppen der Analysengänge Vorteile bringen, also gerade dort, wo nach den gebräuchlichen Methoden eine Trennung schwierig ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Eingeg. 8. Mai 1941. [A. 32.]

RUNDSCHAU

Galliumwasserstoff Ga_2H_6

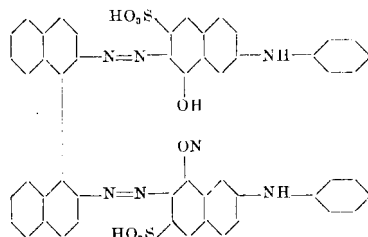
ist eine bei $-21,4^\circ$ schmelzende, bei 139° siedende, bei 130° schon zerfallende Flüssigkeit. Er läßt sich herstellen, indem man erst $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ mit Wasserstoff in Glimmentladungen zu dem bei 130° zerfallenden GaH_2CH_3 — $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ kombiniert und dann durch Anlagerung von Triäthylamin eine beständige Additionsverbindung $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ des $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ bildet, so daß schon bei niedriger Temperatur sich der Ga_2H_6 unersetzt abgespalten läßt. — (E. Wiberg u. Th. Johanssen, Naturwiss. 29, 320 [1941].) (206)

Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure

Das in der Maßanalyse angewandte Prinzip, die Acidität einer schwachen Säure durch Zusatz von Neutralsalz zu erhöhen, läßt sich auch auf Borsäure anwenden. Auf potentiometrischem Wege wurde ermittelt, daß die Chloride in der Reihenfolge K, Na, Li, Ba, Sr, Ca die Acidität der Borsäure verstärken. Die Aktivierung, die mit zunehmender Konzentration steigt, ist beim Calciumchlorid am größten. Vff. haben für die maßanalytische Bestimmung der Borsäure nach Aktivierung mit Calciumchlorid zwei Verfahren entwickelt. Ob die Bildung von komplexer Borsäure in calciumchloridhaltiger Lösung die Ursache der Aciditätsverstärkung ist, konnte bisher nicht ermittelt werden. — (H. Schäfer u. A. Siewerts, Z. anorg. allg. Chem. 246, 149 [1941].) (196)

Optisch aktive und racemische Azofarbstoffe

wurden von W. R. Brode u. R. E. Brooks durch Tetrazotierung entsprechender Formen des 2,2'-Diamino-1,1'-dinaphthyls und Kuppelung mit Phenyl-J-säure hergestellt. In dem Aufziehvermögen auf Wolle und Baumwolle sowie in sonstiger färberischer Hinsicht ergaben sich keine Unterschiede. Die Autoren glauben, aus diesen Versuchen schließen zu sollen, daß die Färbeprozesse mehr physikalischer als chemischer Natur seien. — (J. Amer. chem. Soc. 63, 923 [1941].) (193)



Die photochemische Bromierung von Arylmethylketonen

in Tetrachlorkohlenstoff wird durch Wasser und Schwefel verlangsamt; Licht und Chlorwasserstoff wirken dagegen beschleunigend. — (J. R. Sampey u. E. M. Hicks, J. Amer. chem. Soc. 63, 1098 [1941].) (195)

Eine neue schwefelhaltige Aminosäure

isolierten Horn, Jones u. Ringel (J. biol. Chemistry 135, 141 [1940]) nach Salzsäurehydrolyse von Wolle, die 1 h mit 2%iger Sodalösung gekocht war. Sie hat die Struktur des Di-(β -amino- β -carboxy-äthyl)-sulfids $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ und wird von den Autoren „Lanthionin“ genannt. Die neue Aminosäure, die aus dem Cystein der Wolle durch Schwefelwasserstoffabspaltung beim Kochen mit der Sodalösung hervorgegangen sein muß, konnte von Du Vigneaud u. Brown aus Cystein und β -Chlor- α -amino-propionsäure synthetisch erhalten werden. — (J. biol. Chemistry 138, 151 [1941].) (200)

Äthylalkohol enthält Molekülketten¹⁾

von etwa 12—16 Gliedern in stark unterkühltem (-150°), zähflüssigen Zustand. Wie durch Fourier-Analyse der Streustrahlung monochromatischen Röntgenlichtes nach Debye festzustellen ist, entstehen Zickzackketten der O-Atome mit zwischengelagerten H-Atomen. Die Äthylgruppen stehen senkrecht zu dieser Kette. Die Assoziation erfolgt durch Wasserstoffbrücken und nimmt mit sinkender Temperatur stark zu ebenso wie die Viskosität. Enthält der Alkohol Wasser, so nehmen die Zähigkeit und Unterkühlbarkeit bis zum Glaszustand zu. Jedes Wassermolekül verknüpft bis zu 4 Alkoholketten (in reinem Wasser 4 Wassermoleküle), so daß ein tetraedrisches Netzwerk wie bei Silicaten entsteht. — (A. Prietzsch, Z. Physik 117, 488 [1941].) (205)

Über ein allgemeines Dimerisationsschema α, β -ungesättigter Aldehyde und Ketone

berichten Alder, Offermanns u. Rüden. Bei dem Vorgang, einer Diensynthese, lagert sich an die Enden eines konjugierten Systems $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ die $-\text{C}=\text{C}-$ Gruppe eines zweiten Moleküls an, u. zwar in allen bisher untersuchten Fällen derart, daß in dem Produkt die beiden O-Atome an benachbarten C-Atomen stehen. Bemerkenswert und wahrscheinlich verallgemeinerungsfähig ist dabei die direkte Bildung einer C—O-Bindung. So entsteht aus Methylvinylketon das 2-Acetyl-6-methyl-2,3-dihydro-pyran, aus Acrolein das 2-Formyl-2,3-dihydro-pyran (was durch oxydativen Abbau der hydrierten und der nicht hydrierten Verbindungen und andere Versuche erwiesen wurde, während man bisher eine andere Konstitution annahm bzw. für möglich hielt), aus Phenylvinylketon 2-Benzoyl-6-phenyl-2,3-dihydro-pyran, das successive weitere monomere Phenylvinylketon-Moleküle addiert; die ersten Glieder einer ganzen polymerhomologen Reihe wurden isoliert. Der dimere Crotonaldehyd war verschieden von dem von Delépine auf anderem Wege erhaltenen 3-Formyl-2,6-dimethyl-5,6-dihydro-1,2-pyran und ist 2-Formyl-

¹⁾ Vgl. den Vortrag von Rogowski, Physik. Inst. d. Universität Berlin, am 6. Juni 1941; Ref. erscheint demnächst in dieser Ztschr.