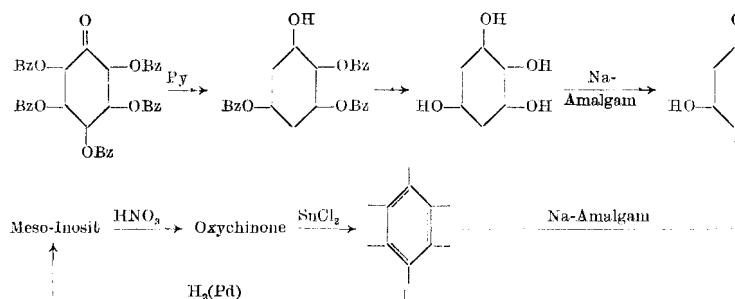


Phenol und eine Spur Benzol. Die Inososen gehen dagegen, wie Posternak³⁵⁾ fand, schon unter besonders milde Bedingungen in Phenole über. Die Pentaaetyl-Derivate sowohl der HNO_3 -als auch der Bio-Inosose liefern nämlich mit schwachen Basen oder Natriumacetat (z. B. unter den Bedingungen der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin oder Natriumacetat; zur erfolgreichen Acetylierung der Inososen wird daher ZnCl_2 oder H_2SO_4 als Katalysator verwendet) in glatter Reaktion 1,2,3,5-Tetraoxybenzol, das mit Natriumamalgam in Phloroglucin übergeht. Zu diesem Phenol gelangt man auch, wenn man das bei der Oxydation von Meso-Inosit mit HNO_3 erhaltene Oxychinon-Gemisch mit SnCl_2 zu Hexaoxybenzol reduziert und dies mit Natriumamalgam behandelt. Umgekehrt gelang es Wieland u. Wishart schon 1914 durch katalytische Hydrierung von Hexaoxybenzol in mehr als 50% Ausbeute Meso-Inosit zu erhalten³⁶⁾.



Die große Leichtigkeit, mit der sich diese Übergänge im Reagensglas vollziehen, und die große Verbreitung, die sowohl der Inositol als auch die entsprechend substituierten Phenole in der Natur finden, legen den Gedanken nahe, daß auch in der Natur ein ähnlicher Zusammenhang zwischen diesen Körperfunktionen besteht.

Die Ergebnisse zahlreicher, *in vivo* durchgeföhrter Versuche geben dieser Theorie eine feste Stütze.

Der erste Schritt: Zucker \rightarrow Inositol, konnte von Needham verwirklicht werden³⁷⁾, der zeigte, daß in einer Hühnerei eingespritzte Glucose beim Bebrütungsvorgang in Meso-Inositol übergeführt wird. Umgekehrt wird verfütterter Inositol beim durch Phlorrhizin künstlich diabetisch gemachten Hund als Glucose wieder ausgeschieden³⁸⁾. Der zweite Schritt: Inositol \rightarrow Inosose wurde, wie schon erwähnt, von Acetobakter suboxydans geleistet. Dieselben Autoren teilen gleichzeitig mit, daß sie

³⁵⁾ Helv. chim. Acta **19**, 1335 [1936]. ³⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2082 [1914].

³⁷⁾ Biochemie. J. **18**, 1371 [1924].

³⁸⁾ I. Greenwald u. M. L. Weiß, J. biol. Chemistry **31**, 1 [1917].

das durch Pseudomonas Beijerinckii Hof auf gesalzenen Bohnen erzeugte rote Pigment als Ca-Salz des Tetraoxychions identifizieren konnten und daß sie den Meso-Inositol der Bohnen als Quelle dieses Phenols ermittelten. Damit ist also auch der Schritt Inositol \rightarrow Phenol verwirklicht. Vom Querzit (s. o.) aus gelang dieser Schritt übrigens schon Beijerinck 1911, der durch Einwirkung von Pseudomonas aromatica auf diesen Cyclit Pyrogallol erhielt³⁹⁾.

Andererseits zeigt der Meso-Inositol im biologischen Verhalten häufig große Ähnlichkeit mit den Kohlenhydraten. So fand schon Scheerer⁴⁰⁾ bei der Einwirkung von Fäulnisbakterien Buttersäure und Milchsäure als Stoffwechselprodukte. Griesbach u. Oppenheimer⁴¹⁾ erhielten mit roten Blutkörperchen d-Milchsäure. Auch Bac. lact. aerogenes verwandelt ihn in Milchsäure neben Bernsteinsäure und Acetaldehyd⁴²⁾. Im Kaninchenorganismus entsteht d,l-Milchsäure aus Meso-Inositol⁴³⁾.

Daß den Inositen, vor allem dem Meso-Inositol, neben seiner Rolle als vermutliches Zwischenprodukt der Kohlenhydrat-Phenol-Umwandlung noch weitere Aufgaben im biologischen Geschehen zufallen, wird angenommen. Das Phytin gilt in der Pflanzenwelt als Phosphor-Depot-Stoff. Im Tierkörper kommt den dort aufgefundenen Inositol-phosphorsäureestern sicher keine derartige Bedeutung zu. Die Vergesellschaftung mit Phosphorsäure kann hier eher als weiteres Argument für die Verknüpfung des Inosits mit dem Kohlenhydrat-Stoffwechsel gewertet werden. Hierfür spricht auch die Auffindung von Inositol als Baustein von Polysacchariden in Tuberkelbazillen.

Für Kulturhefen ist Meso-Inositol bekanntlich ein Co-Wuchsstoff (Bios I)⁴⁴⁾, der die Wuchsstoffwirkung von Biotin beeinflußt. Durch neuere Befunde von Williams wird aber die Allgemeingültigkeit dieser Aussage wesentlich eingeschränkt⁴⁵⁾. Bei Mäusen vermutet Woolley⁴⁶⁾ einen Zusammenhang zwischen Inositol und Alopecia. Er zeigte, daß diese Tiere bei einer Rohrzucker und Pantothensäure enthaltenden Diät zur Inositsynthese befähigt sind, daß jedoch bei fehlender Pantothensäure Inositol-Mangel eintritt, selbst wenn Inositol verfüttert wird. Auch werden durch Inositol Cholesterin-Anhäufung und Verfettung der Leber vermieden⁴⁷⁾. *Eingeg. 30. Juli 1943. [A. 26.]*

³⁹⁾ C. 1911 I, 1232.

⁴⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. **73**, 327 [1850]; Hilger, ebenda **160**, 335 [1871]; H. Vohl, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 984 [1876]. ⁴¹⁾ Biochem. Z. **55**, 329 [1913].

⁴²⁾ J. A. Hewitt u. D. B. Staeben, Biochemic. J. **15**, 665 [1921]; H. Kumagawa, Biochem. Z. **131**, 157 [1922]. ⁴³⁾ P. Mayer, ebenda **9**, 533 [1908].

⁴⁴⁾ F. Kögl u. W. v. Hasselt, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **242**, 74 [1936].

⁴⁵⁾ R. J. Williams, R. E. Eakin u. E. S. Snell, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1204 [1940].

⁴⁶⁾ J. exp. Medicine **75**, 277 [1942]; vgl. a. diese Ztschr. **54**, 310 [1941].

⁴⁷⁾ G. Gavin u. E. W. McHenry, J. biol. Chemistry **139**, 485 [1941].

Zur Rationalisierung chemischer Verfahren

I. Herstellung von Phenylhydrazin

Von Prof. Dr. H. Brintzinger, Dr. K. Pfannstiel u. Dr. J. Janecke, Institut für techn. Chemie der Universität Jena

In folgenden soll am Beispiel der Synthese von Phenylhydrazin, das aber auch für andere Arylhydrazine Geltung hat, gezeigt werden, daß u. U. selbst im Falle eines schon Jahrzehntelang ausgeübten und traditionell gewordenen Verfahrens eine wesentliche Verbesserung des Chemikalienhaushalts möglich ist.

Phenylhydrazin wird, wie die meisten anderen Arylhydrazine, im Laboratorium sowie technisch nach E. Fischer¹⁾ hergestellt, indem man auf diazotiertes Anilin eine sorgfältig eingestellte Lösung von Natriumsulfit²⁾ einwirken läßt, hierauf etwas Eisessig und Zinkstaub und dann starke Salzsäure zufügt, wodurch aus dem über Zwischenprodukte entstandenen gelösten phenylhydrazinsulfonsäuren Natrium die Sulfogruppe abgespalten, das Natrium gebunden und so das Phenylhydrazonechlorid erhalten wird, aus dem mit Hilfe von Natronlauge das freie Phenylhydrazin gewonnen werden kann.

Neben wenig Eisessig und Zinkstaub werden also beträchtliche Mengen Natriumsulfit und konz. Salzsäure benötigt, und ferner nicht nur Schwefeldioxyd, sondern auch Natriumhydroxyd, da ja Natriumsulfit aus diesen beiden Chemikalien hergestellt wird.

¹⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 78 [1877]; siehe auch N. Putochin, Chem. Ztbl. **1927**, II, 50; V. Meyer u. M. T. Lecco, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2976 [1883]; A. Reyhler, ebenda **20**, 2463 [1887].

²⁾ Das Gelingen des Präparates hängt von der richtigen Einstellung der Sulfit-Lösung ab. "Gattermann-Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers, 27. Aufl. S. 295 (Berlin 1940).

Durch eingehende Untersuchungen über die Reduktion von Diazonium-Salzen haben wir nun gefunden, daß diese Verbindungen auch allein durch schweflige Säure und etwas konz. Salzsäure bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen in die entsprechenden Arylhydrazinchlorhydrate übergeführt werden können³⁾.

Nach dem neuen, von uns entwickelten Verfahren werden also nicht nur Zinkstaub und Eisessig, sondern auch die gesamte für die Herstellung des bisher als unumgänglich notwendig angesehenen Natriumsulfits einzusetzende Menge Natriumhydroxyd und darüber hinaus noch ein beträchtlicher Teil der seither benötigten Salzsäure-Menge eingespart. Vermeidung des Verbrauchs an Natriumhydroxyd und Salzsäure bedeutet aber zugleich Ersparnis an elektrischer Energie.

Die Ausbeute an Arylhydrazin, z. B. an Phenylhydrazin, ist dabei keineswegs geringer als nach der Methode von E. Fischer, sondern übersteigt z. B. die im Gattermann-Wieland angegebene Ausbeute um durchschnittlich 10—20%.

Der Chemikalienhaushalt der Phenylhydrazin- bzw. allgemein der Arylhydrazin-Synthese wird also durch das neue Verfahren ganz wesentlich verbessert und offensichtlich auf den günstigsten Stand gebracht. Als Ausführungsbeispiel

³⁾ D. R. P. a.

sei die Darstellung von Phenylhydrazinhydrochlorid bzw. von Phenylhydrazin im Laboratoriumsmaßstab angegeben.

$\frac{1}{10}$ Mol (9,3 g) Anilin werden mit 40 cm³ Salzsäure (1:1 verdünnt) versetzt und mit 70 cm³ einer 10%ig. Natriumnitrit-Lösung unter Kühlung diazotiert. Die klare Diazonium-Salzlösung wird langsam (während 15—20 min) in etwa 1 l einer gesättigten wäßrigen Lösung unter Wasserkühlung und weiterem Einleiten von SO₂ eingegossen. Nach einigem Stehen (5—10 min), wobei sich manchmal rote kristalline Flocken ausscheiden, die aber unbeachtet bleiben, werden der Lösung 50 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt, worauf das Gemisch auf etwa 250 cm³ eingedampft wird, was am besten in einer großen flachen Schale geschieht. Hierbei scheidet sich Phenylhydrazoniumchlorid kristallin, fast farblos ab. Nach dem Erkalten ist die Abscheidung praktisch vollständig.

Statt einzudampfen, kann man auch durch Zusatz einer genügend großen Menge eines leicht löslichen Chlorids, wie z. B. von Natriumchlorid, das Phenylhydrazoniumchlorid zur praktisch völligen Abscheidung bringen. Ausbeute etwa 13,5 g, also 94% der theoretischen Ausbeute.

Das freie Phenylhydrazin kann hieraus auf dem üblichen Wege gewonnen werden. Wir haben es als Rohprodukt mit einer Ausbeute von etwa 92%, rein mit einer Ausbeute von 75—80% (beides berechnet auf das angewandte Anilin) erhalten.

Für die Herstellung größerer Mengen braucht die Menge der gesättigten wäßrigen SO₂-Lösung, in die die Diazonium-Salzlösung eingegossen wird, nicht in gleichem Maße erhöht zu werden, man kommt in diesem Falle mit wesentlich kleineren Flüssigkeitsmengen aus.

Eingeg. 19. Juli 1943. [A. 28.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Beitrag zur photometrischen Nickel-Bestimmung im Stahl (Auszug)*)

Von Dipl.-Chem. Dr. GERD MAASSEN, Rheinmetall-Borsig, Düsseldorf-Rath

Das für die photometrische Nickel-Bestimmung in unlegierten Stählen bewährte Verfahren von W. M. Murray u. S. Ashley¹⁾ ist auf legierte Stähle, wie Cr-Ni- oder Schnell-drehstähle, nicht ohne weiteres anwendbar. Über das Verhalten der in legierten Stählen üblichen Legierungselemente, insbes. Cr, Cu, Mn, Co, Mo, V und W, liegen nähere Angaben im Schrifttum nicht vor. Diese Lücke soll durch vorliegende Arbeit geschlossen und ferner ein einfacher Weg zur allgemeinen Anwendung des Verfahrens im Edelstahllaboratorium aufgezeigt werden.

Die Extinktionskurve einer salpetersauren Chrom-Eisen-Lösung, nach der Vorschrift von Murray u. Ashley¹⁾ behandelt und gegen Wasser mit Filter S 53 (Polaphot oder Pulfriech-Photometer) gemessen, steigt gradlinig mit wachsendem Cr-Gehalt an. Man findet demnach in Cr-Stählen zu hohe Ni-Werte. Zwar läßt sich dieser Einfluß des Chroms durch Photometrieren gegen eine Vergleichslösung desselben Stahls aufheben, doch versagt das Verfahren bei Stählen mit mehr als 15% Cr, da beim Ammoniak-Zusatz trübe Lösungen entstehen. Für Serienbestimmungen ist zudem die Herstellung von Vergleichslösungen nicht wünschenswert.

Durch Oxydation des Chroms zu Chromat mit HClO₄ kann die Störung durch Chrom auf einfache Art ausgeschaltet werden, so daß die Nickel-Bestimmung durch Photometrieren gegen Wasser unabhängig vom Cr-Gehalt bei allen Cr-Stählen durchführbar ist.

Kupfer ruft unter obigen Bedingungen zwar keine Änderung der Extinktion einer Eisen-Lösung hervor, aber es reagiert mit Diacetylldioxim unter Bildung einer störenden rotbraunen Färbung. Durch Anwendung einer Vergleichslösung läßt sich diese Störung also nicht beheben. Glücklicherweise liegen die Cu-Gehalte bei Stählen in solchen Grenzen (bis 0,3%), daß sie ohne Einfluß auf die Ni-Bestimmung sind. Gehalte von 0,3—1,0% Cu verursachen lediglich bei kleinen Ni-Gehalten (große Küvette) einen geringfügigen Mehrbefund.

Bei Anwesenheit größerer Mengen Mangan färbt sich die Lösung nach dem Zusatz von Brom und Ammoniak gelb-bräunlich. Die Extinktionskurven von Mangan-Eisen-Lösungen steigen ähnlich wie bei Chrom mit wachsendem Mn-Gehalt gradlinig an. Auch hier läßt sich die Störung durch Photometrieren gegen entsprechende Vergleichslösung weitgehend ausschalten. Beim Photometrieren gegen Wasser geben Mn-Gehalte bis zu 3% nur unbedeutende Nickel-Mehrbefunde. Der Mangan-Einfluß ist um so geringer, je höher die Ni-Gehalte sind.

Erwartungsgemäß stört Kobalt durch seine Eigenfarbe. Hinzu kommt, daß es mit Diacetylldioxim reagiert, wie aus dem abweichenden Verlauf der beiden Extinktionskurven der Lösun-

gen mit und ohne Diacetylldioxim hervorgeht. Außerdem verhalten sich die salpetersauren und überchlorsauren Lösungen verschieden. Bei salpetersauren Lösungen streuten die Extinktionswerte bei mehrfacher Wiederholung stark; solche Lösungen sind unbrauchbar. Bei den überchlorsauren Lösungen waren die Extinktionswerte gut wiederholbar. Die photometrische Ni-Bestimmung ist in hochlegierten Co-Stählen höchstens bei Anwendung von HClO₄ und Messung gegen Vergleichslösung durchführbar. Gehalte bis 5% Co beeinflussen die Ni-Werte nur unbedeutend. Versuche, Kobalt durch Komplexbildung unschädlich zu machen, führten noch nicht zum Ziel.

Eine Störung der Ni-Bestimmung durch weitere Stahllegierungsbestandteile konnte nicht festgestellt werden.

Kiesel- und Wolframsäure werden durch HClO₄ schnell und gut abgeschieden, so daß die überstehende klare Lösung ohne Filtration pipettiert werden kann.

Bei reinen Nickel-Eisen-Lösungen auftretende Schwankungen der photometrisch ermittelten Ni-Werte machten eine eingehende Untersuchung über die Einflüsse der verschiedenen Zusätze erforderlich. Wird HClO₄ als Lösungs- und Oxydationsmittel angewandt, so ist ein restloses Verkochen des freien Chlors unbedingt notwendig. Treibt man das Chlor nicht oder nur unvollständig aus, so verschieben sich die Extinktionen zu kleineren Werten, die zudem erheblich streuen können.

Besonderes Augenmerk wurde auf die Farbbeständigkeit des Nickeldiacetylldioxim-Komplexes gerichtet. Säureart und -konzentration sind von Einfluß. Bei Anwendung von HNO₃ (1+1) und einer günstigen Konzentration von 20 cm³/500 cm³ ist die photometrische Bestimmung nach Diacetylldioxim-Zusatz möglichst innerhalb 5 min durchzuführen. Die überchlorsaure Lösung ist der salpetersauren überlegen, da sich die Säurekonzentration besser gleichhalten läßt und außerdem bei 20 cm³ HClO₄ (60%)/500 cm³ eine Farbbeständigkeit bis zu 1 h erreicht wird. In gleichem Maße ist die Ammoniak-Konzentration von Einfluß; mit steigendem NH₃-Zusatz werden die Extinktionswerte größer, und die Beständigkeit nimmt ab.

Besonders wichtig ist die Einhaltung einer Mindestkonzentration des Bromwassers von 1,5% Br. Bei kleineren Br-Konzentrationen nimmt die Beständigkeit ab, und die Extinktionswerte werden größer.

Die unangenehme Temperatursteigerung bei getrennter Zugabe von Citronensäure und Ammoniak kann durch Anwendung entsprechend zusammengesetzter Ammonicitrat-Lösung vermieden werden.

Arbeitsvorschrift: 0,4 g Stahl werden im Becherglas in 40 cm³ Mischsäure aus 1 Teil HClO₄ (60%ig) + 1 Teil HNO₃ (1+1) gelöst. Hoch-chrom- oder wolfram-haltige Stähle werden in HClO₄ gelöst, mit HNO₃ oxydiert und mit 20 cm³ HClO₄ versetzt. Man erwärmt bis zum Rauchen, läßt kurz abkühlen, fügt etwa 50 cm³ heißes Wasser hinzu und kocht dann im offenen Becherglas zur Vertreibung des Chlors etwa 1 min. Die Lösung wird in einen 500-cm³-Meßkolben übergespült und mit Wasser aufgefüllt. Man pipettiert 25 cm³ in ein 100 cm³-Meßkölbchen (Vergleichslösung ist überflüssig) und versetzt unter Schütteln mit folgenden Zusätzen: 10 cm³ ammoniakal. Ammonicitrat-Lösung (200 g Ammonicitrat + 1 l NH₃OH (1+1) auf 2 l auffüllen)

5 cm³ Bromwasser (mind. 1,5% Br)
3 cm³ Diacetylldioxim-Lösung (1%).

* Die ausführliche Arbeit erscheint im Beiheft zur Ztschr. des VDCh Nr. 48 „Analytische Colorimetrie u. Photometrie“ zusammen mit auf der I. u. II. Colorimetrietagung am 23./24. Okt. 1942 bzw. 19./20. Februar 1943 gehaltenen Vorträgen. Ungefährer Umfang 124 Seiten. Preis etwa 12,— RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstraße 37.

¹⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 1 [1938]; ferner C. Zeiss, Jena, Mess 430 u. 39—40.