

Bei der analytischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Hydrazin nebeneinander nach *Andrieth* und *Mohr*⁶) zeigte es sich, daß man das Hydrazin am Schluß sehr langsam und ohne Stärkezusatz titrieren soll. Stärkezusatz verzögert nach *Kolthoff*⁷) die gegen Ende langsame Reaktion noch mehr.

Probeanalyse: 5 ml einer Hydrazinsulfat-Lösung verbrauchten 43,3 bzw. 43,05 ml J₂-Lösung. 19 ml einer Wasserstoffperoxyd-Lösung verbrauchten 22,3 bzw. 22,1 ml Thiosulfat-Lösung. Nach Mischen von 5 ml der Hydrazinsulfat- mit 10 ml der Wasserstoffperoxyd-Lösung, Ansäuern mit HCl auf 1 n und 10 min Warten ergab die jodometrische Wasserstoffperoxyd-Bestimmung 22,3 bzw. 22,3 ml Thiosulfat-Verbrauch, die Hydrazin-Bestimmung einen Verbrauch an 43,3 bzw. 43,2 ml J₂-Lösung. In saurer Lösung tritt keine wesentliche Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hydrazin ein.

Die durch Kupfer katalysierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hydrazin in alkalischer Lösung und Verhinderung der Kupfer-Wirkung durch Magnesiumhydroxyd oder Zinndioxyd.

Für jeden Versuch wurden 5 ml einer 0,56 n Hydrazinsulfat-Lösung benutzt, deren Gehalt jodometrisch bestimmt war. In der mit 1 g Natriumhydroxyd p.A. in 5 ml Wasser alkalisch gemachten Lösung liegt dann freies Hydrazin vor. Durch die anwesenden Natrium- und Sulfat-Ionen dürften die Ergebnisse zumindest nicht wesentlich beeinflußt werden. Das jodometrisch eingestellte Wasserstoffperoxyd aus Perhydrol von Merck war 0,231 n. Bei jedem Versuch wurden 10 ml davon angewandt. Kupfer wurde als Kupferchlorid-Lösung zugesetzt; das Magnesiumhydroxyd wurde durch Zusatz von Magnesiumsulfat (als konzentrierte Lösung) erzeugt. Zinndioxyd wurde aus Zinn(II)-chlorid durch dreimaliges Abrauchen mit Salpetersäure bis zur Trockne hergestellt. Die Mengen der zugesetzten Stoffe gibt Tabelle 2 an. Nach dem Zusammengießen der Reaktionsteilnehmer wurde stets 10 min abgewartet (Zimmertemperatur) und dann die Analyse nach der angegebenen Methode ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Bindung von Zink aus Zinkat-Lösungen mit Magnesiumhydroxyd.

433 mg ZnSO₄·7H₂O wurden in 100 ml Wasser gelöst und 5 ml davon zu 25 ml in Natronlauge gegeben. Der Zinkat-Lösung wurde dann 1 g MgSO₄·7H₂O, gelöst in wenig Wasser, zugesetzt. Nach dem Absitzen des Magnesiumhydroxydes war in der klaren Lösung weder mit Kaliumeisen(II)-cyanid noch in gepufferten eissigsaurer Lösung mit Natriumsulfid Zink nachweisbar. Dagegen verlaufen diese Nachweisreaktionen positiv, wenn sie mit dem in Säure gelöstem Magnesiumhydroxyd-Niederschlag vorgenommen werden.

Bindung von Kobalt, Nickel, Mangan, Cadmium und Zink in ammoniakalischer Natronlauge durch Magnesiumhydroxyd.

Es wurden je 5 g CoSO₄·7H₂O, NiSO₄·7H₂O, MnSO₄·4H₂O, Cd(CH₃COO)₂·2H₂O, ZnSO₄·7H₂O und AgNO₃ in Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml der Metallsalzlösung wurden zu 50 ml Wasser gegeben und 3 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Kobalt-, Mangan- und Cadmium-Lösungen waren nicht klar; sie mußten filtriert werden. Dann wurden jeder Probe 10 ml einer Lösung von 30 g MgSO₄·7H₂O in 100 ml Wasser zugesetzt. Nach dem Absitzen des Magnesiumhydroxyd-Niederschlags wurde die klare Lösung und das sehr gründlich auf dem Filter mit Wasser ausgewaschene Magnesiumhydroxyd untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Bindung von Kupfer und Zink an Zinndioxyd.

Zinndioxyd wurde wie beschrieben hergestellt. Die Konzentration der Zinksalz-Lösung betrug 5 g ZnSO₄·7H₂O in 100 ml Wasser, die der Kupfersalz-Lösung 8 g CuCl₂·2H₂O in 100 ml Wasser. Von der ersten wurden 0,1 ml, von der letzteren bis auf Versuch 2, Tabelle 4, 0,02 ml Lösung pro Versuch verwendet. Die Salzlösung wurde mit 20 ml Natronlauge versetzt, 0,5 g Zinndioxyd zugesetzt und gut umgeschüttelt. Nach dem Absitzen wurde das Zinndioxyd und die überstehende Lösung analysiert.

Zusammenfassung

Magnesiumhydroxyd hemmt die durch geringe Kupferspuren beschleunigte Autoxydation alkalischer Sulfit-Lösungen. Wasserstoffperoxyd und Hydrazin reagieren in saurer Lösung nicht merklich miteinander, was ihre analytische Bestimmung nebeneinander ermöglicht. Dagegen wird der Ablauf einer Reaktion im alkalischen Medium bewiesen. Diese Reaktion wird durch Kupfer beschleunigt. Magnesiumhydroxyd hebt die Wirkung des Kupfers völlig auf, Zinndioxyd verringert sie beträchtlich. Aus der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Hydrazin ergeben sich Andeutungen über die Wirkungsweise des Kupfers bei der katalysierten Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung. Außer Cu(II) werden auch Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) und Cd(II) vom Magnesiumhydroxyd gebunden, nicht dagegen Ag(I) und Pb(II). Auch Zinndioxyd ist zur Bindung von Schwermetallspuren befähigt, was für Cu(II) und Zn(II) nachgewiesen wird.

Eingeg. am 11. September 1952 [A 502]

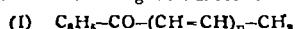
Zuschriften

Synthese des Sorbophenons und Sorbicillins

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN und H. A. STAAB,
Heidelberg

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg,
Institut für Chemie

Die noch unbekannten Polyenyl-phenyl-ketone (I) mit $n > 1$ konnten auf üblichen Wegen der Keton-Synthese nicht erhalten werden. Zu ihrer Darstellung wurde ein Verfahren gefunden, das in der Umsetzung von ω -Brom- oder ω -Chlor-acetophenonen mit ungesättigten Aldehyden in Gegenwart von Zink besteht. Diese Reaktion ist eine Erweiterung der Reformatsky-Synthese, die dadurch auch zur Darstellung von Ketonen brauchbar wird.



Die Umsetzung der Halogenverbindung mit dem Aldehyd geschieht in Gegenwart von angeätzten Zinkspänen am besten in benzolischer Lösung. Bei Verwendung von ω -Chloracetophenon ist die Zugabe von 0,1 Mol-% Quecksilber(II)-chlorid erforderlich. Aus ω -Bromacetophenon und Crotonaldehyd wurde Sorbophenon (I; mit $n = 2$) erhalten, das aus Benzol in gelblichen Prismen vom Fp 47–48 °C kristallisiert (λ_{max} 297 m μ ; $\epsilon M = 19500$)*. Katalytische Hydrierung lieferte n-Caprophenon (n-Amyl-phenylketon). Aus ω -Brom-acetophenon und Hexadial erhältet wir das 1-Phenyl-octatrienon-1 (I; mit $n = 3$) in orangegelben Nadeln vom Fp 94–95 °C (λ_{max} 337 m μ ; $\epsilon M = 23400$)*.

Von D. J. Cram¹) ist für das aus rohem Penicillin abgetrennte Sorbicillin die Struktur eines 2,4-Dioxy-3,5-dimethyl-sorbophenons (II) abgeleitet worden.

*) Lösungsmittel: absolv. Alkohol.

¹) D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 70, 4240 (1948).

Mit Hilfe der beschriebenen Reaktion sind auch ring-substituierte Polyenyl-phenyl-ketone der Synthese zugänglich. So konnte 2-Oxy-4-methoxy-sorbophenon (gelbe rhombische Blättchen, Fp 111–112 °C; λ_{max} 312 m μ , $\epsilon M 23000$)* aus 2-Oxy-4-methoxy- ω -chloracetophenon mit Crotonaldehyd und Zink in

CH₃



30–40 proz. Ausbeute dargestellt und über eine Reihe bisher unbekannter Zwischenprodukte das 2-Oxy-4-methoxy-3,5-dimethyl-sorbophenon (Sorbicillin-methyläther) erhalten werden. Diese Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit dem von Cram aus natürlichem Sorbicillin dargestellten Monomethyläther überein. – Die Umsetzung von 2,4-Dioxy-3,5-dimethyl- ω -chloracetophenon mit Crotonaldehyd und Zink verlief weniger glatt, da die freie Oxy-Gruppe in 4-Stellung im Gegensatz zur chelatisierten 2-Oxy-Gruppe zu einer Reduktion der Halogenverbindung führt. Dadurch erhält man vorwiegend das von C. H. Hassall und A. R. Todd²) aus dem Kulturfiltrat von *Aspergillus clavatus* isolierte Clavatol (2,4-Dioxy-3,5-dimethyl-acetophenon). Daneben konnten aber auch geringe Mengen eines intensiv gelben Farbstoffs erhalten werden, der sich im Hochvakuum sublimieren ließ. Die Analyse ergab auf Sorbicillin C₁₄H₁₆O₃ stimmende Werte (Ber. C 72,41, H 6,89; Gef. C 72,54, H 6,61) und auch das Absorptionspektrum und die Debye-Scherrer-Aufnahmen stimmten mit denjenigen von natürlichem Sorbicillin, das wir der Freundlichkeit von Herrn D. J. Cram verdanken, überein.

Eingeg. am 16. Juni 1953 [Z 73]

²) C. H. Hassall u. A. R. Todd, J. Chem. Soc. [London] 1947, 611.