

ständig ab. Nach dem Aufnehmen mit etwa 10 ml Wasser stumpft man mit Natriumacetat die Acidität ab und arbeitet mit folgenden Zusätzen: 1 ml 15proz. Sulfosalicylsäure-Lösung, 1 ml Pyridin und 4 ml 50proz. Ammoniumrhodanid-Lösung. Man trennt das Kupfer durch zweimalige Extraktion mit 4 und dann 1 ml Chloroform ab. Nach Zusatz von 4 ml Pufferlösung ($p_H = 3,4$) arbeitet man so weiter, wie bei der Analyse von Leichtmetall-Legierungen angegeben ist. Die Eichkurve muß bei Gegenwart von Sulfosalicylsäure aufgestellt werden. In Tabelle 4 sind Beispiele solcher Untersuchungen gegeben, wobei zum Vergleich Werte für die Ferron-Methode mitgeteilt sind. Bei der An-

mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden müssen, kann auch dieser Weg sofort gewählt werden. Es sind für die Ferron-Methode 5–20 mg Material erforderlich, für das Rhodanid-Verfahren nur etwa $\frac{1}{5}$ dieser Mengen. Die Untersuchungen erfolgen auf beiden Wegen wie üblich. Die Analysenresultate und die benutzten Ferron-Mengen sind aus Tabelle 5 zu ersehen.

Untersuchung von Gläsern, Gesteinen und Tonen

Die feinst pulverisierten Materialien werden mit einer Mischung von Na_2CO_3 und K_2CO_3 aufgeschlossen. Man löst die Schmelze in Salzsäure und oxydiert mit Wasserstoffperoxyd. Es kann nach beiden Verfahren ohne besondere Maßnahmen analysiert werden. Von der Kieselsäure braucht nicht getrennt zu werden. Die nichtwäßrige Phase

Cu %	Zn %	Al %	Pb %	Ni %	Mn %	Sn %	Fe %	Fe % gefunden	
								Rhodanid-Verfahren	Ferron-Verfahren
59,55	Rest	—	2,05	0,12	—	0,19	0,16	0,160	0,15
54,9	Rest	0,32	—	2,15	0,60	—	0,82	0,815	0,83

Tabelle 4. Analysendaten für Messing

Material	Zn %	Al_2O_3 %	Co %	Ni %	CaO %	MgO %	Mn %	Fe %	Fe % gefunden		Benutzte Ferron-Menge 0,2proz. Lösung
									Rhodanid-Methode	Ferron-Methode	
Zinkoxyd	68,15	1,26	0,02	0,09	4,85	5,15	—	0,447	0,440	0,450	10 ml
Magnesia	—	—	—	—	1,1	85,5	—	0,28	0,280	0,275	4 ml
Kobaltoxyd	2,70	—	37,45	0,13	—	—	13,5	1,48	—	2,43	8 ml

Tabelle 5. Analyse technischer Oxyde

Material	SiO_2 %	Na_2O %	K_2O %	CaO %	Sb_2O_3 %	Al_2O_3 %	Fe %	Fe % gefunden		Benutzte Ferron-Menge ml 0,2proz. Lösung
								Rhodanid-Methode	Ferron-Methode	
Gläser	72,116	9,225	5,781	7,957	0,241	—	3,14	3,13	3,15	6 ml
	71,09	13,21	0,694	10,98	0,68	—	2,41	2,40	2,40	4 ml
Feldspat ...	66,42	0,52	11,87	—	—	19,57	0,105	—	0,105	12 ml
Magerton ...	79,40	0,79	—	0,32	—	14,50	0,60	0,59	0,59	4 ml

Tabelle 6. Analyse von Gläsern, Feldspat und Ton

wendung letzterer wurde das Kupfer durch Elektrolyse entfernt und sonst nach der Vorschrift des vorangehenden Abschnitts gearbeitet.

Untersuchung technischer Oxyde

Es gelangten Zink-, Magnesium- und Kobaltoxyd zur Untersuchung. Diese Materialien werden mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Da Löserückstände

ist gegebenenfalls zu filtrieren. Aus Tabelle 6 sind Analysenbeispiele und die für die Ferron-Methode benutzten Reagensmengen zu ersehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie sowie der Firma Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar, danken wir für Unterstützung.

Eingegangen am 26. Oktober 1956 [A 778]

Zuschriften

Durch Benzophenon photosensibilisierte Synthese der Terebinsäure

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK, Dr. G. KOLTZENBURG¹⁾ und cand. chem. H. GROSSMANN²⁾

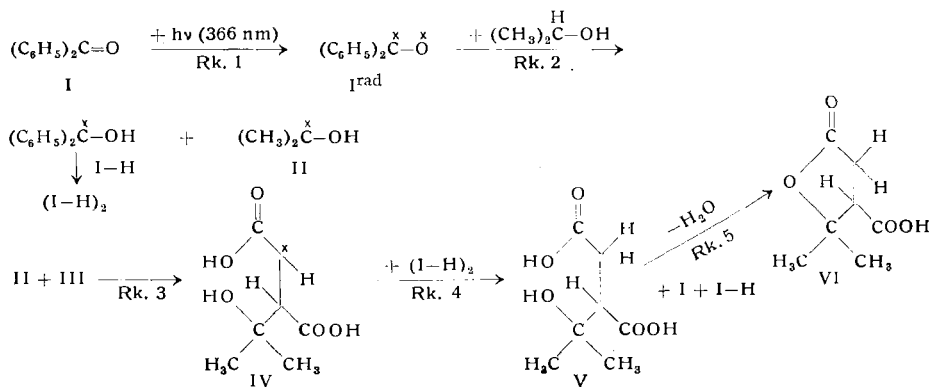
Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen

Eine überraschend glatte Synthese der Terebinsäure (VI) fanden wir in der durch Anthrachinon oder Benzophenon (I) photosensibilisierten und von einer Wasserabspaltung gefolgt Addition von Isopropanol an Malein- oder Fumarsäure. Belichteten wir z. B. 5 g Maleinsäure (III) in 100 ml Isopropanol bei 16 °C in Gegenwart von 1 g I mit einer wassergekühlten Tauchlampe mit dem Hg-Hochdruckbrenner Osram HQA 500 (125 Watt, ähnlich Philips HP 125 W, oder Labortauchlampe Quarzlampengesell-

schaft Hanau)³⁾, so erhielten wir in 18 h 4,56 g Terebinsäure⁴⁾ (Fp 176 °C), entsprechend 96 % der theoretischen Ausbeute, bezogen auf verbrauchte III.

³⁾ Vgl. „Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie“, G. O. Schenck, Dechema-Monographie 24, 105 [1955].

⁴⁾ R. Fittig u. M. Mielck, Liebigs Ann. Chem. 180, 45 [1876].



¹⁾ Dissertation G. Koltzenburg, Göttingen 1955.

²⁾ Diplomarbeit H. Grossmann, Göttingen 1956.

Während 1 Mol Benzophenon wegen verschiedener Nebenreaktionen (z. B. Bildung von Benzpinakon (I-H)₂) höchstens zur Synthese von 5 Mol Terebinsäure ausreichte, konnten mit 1 Mol Anthrachinon bis 325 Mole Terebinsäure in allerdings etwa zehnmal langsamerer Reaktion photosynthetisiert werden.

Der Photosensibilisator (I) bildet nach Absorption eines wirksamen Lichtquants ein stark dehydrierend wirkendes phototropisches Liradikal (Irad³), dessen Reaktion mit Isopropanol zu Semi-benzpinakon-radikal (I-H) und Semipinakon-radikal (II) führt. II addiert sich an III zum Dia-terebinsäure-radikal IV. Durch Dimerisation von I-H entstandenes Benzpinakon (I-H)₂ wird durch IV dehydriert, wobei unter Rückbildung von I Dia-terebinsäure (V) sowie I-H entstehen. V liefert durch Abspaltung von Wasser Terebinsäure (VI).

Die Sensibilisation durch Anthrachinon verläuft analog, jedoch in Rk. 4 mit einem andersartigen H-Donator. Die geschilderte photosensibilisierte Addition erwies sich außer im Sensibilisator in der alkoholischen wie in der ungesättigten Komponente als vielfach variabel. Z. B. erhielten wir so aus Maleinsäure und Butanol-(2) Methyl-äthyl-paraconsäure⁶) (57 % d.Th.) oder konnten wir analog Isopropanol an Allylalkohol im Anti-Markownikoff-Sinne addieren.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen ausgedehnt. Sie wurde ermöglicht durch wirksame Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Farbwerke Hoechst A.-G., wofür die Autoren herzlich danken.

Eingegangen am 13. März 1956

[Z 307]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Zur Konstitution der Orceinfarbstoffe*)

Von Dr. H. MUSSO, Dipl.-Chem. H.-G. MATTHIES,
cand. chem. H. BEECKEN und cand. chem. H. KRÄMER

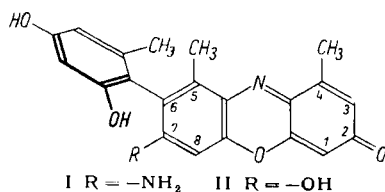
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Bei der Autoxydation von Orcin (3,5-Dihydroxy-toluol) in wäßrigem Ammoniak entsteht der früher häufig in der Textilfärberei verwendete, oft untersuchte, in seiner Konstitution aber bisher unbekannte Orceinfarbstoff. Kürzlich konnte er verteilungschromatographisch in 12 definierte Komponenten zerlegt werden, die sich nach ihren Eigenschaften, vor allem nach den Spektren, in drei Gruppen einteilen lassen. Fünf der sieben Hauptkomponenten waren kristallisiert und analysenrein erhalten worden⁷).

Inzwischen ist uns die Kristallisation der letzten beiden Hauptkomponenten (VI, B III) gelungen, und die Konstitutionsermittlung soweit fortgeschritten, daß wir für die meisten Orceinkomponenten Strukturformeln angeben können und Namen vorschlagen.

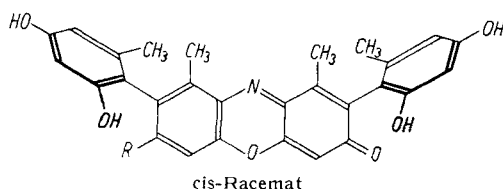
1. Gruppe

- Komp. I α -Amino-orcein ($R_f = 1,00$)⁸)
III β -Amino-orcein ($R_f = 0,65$)
IV γ -Amino-orcein ($R_f = 0,46$)



2. Gruppe

- Komp. II α -Oxy-orcein ($R_f = 0,77$)
V β -Oxy-orcein ($R_f = 0,33$)
VI γ -Oxy-orcein ($R_f = 0,24$)
Nebencomp. Va, VIa und VIIb.
($R_f = 0,28, 0,18$ und $0,10$)



³) G. O. Schenck, Z. Naturforsch. 3b, 59 [1948].

⁶) S. S. G. Sircar, J. chem. Soc. [London] 1927, 1257.

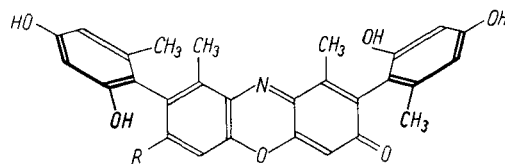
⁷) III. Mitteilg. über Orceinfarbstoffe.

⁸) II. Mitteilg. H. Musso, Chem. Ber. 89, 1659 [1956].

⁹) R_f = relative Wanderungsgeschwindigkeit an der Cellulosepulversäule in Butanol-Phosphatpuffer p_H 11,75.

3. Gruppe

- Komp. B III ($R_f = 0,45$)
Nebencomp. B I und B II
($R_f = 0,73$ und $0,64$)



- III oder IV cis oder trans R = -NH₂
V oder VI cis oder trans R = -OH

Zunächst wurde die Einheitlichkeit der Komponenten durch Craig-Verteilung überprüft, und eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Verteilungskurven festgestellt. Mit Pyridin-Acetanhydrid bilden I und II kristallisierte Triacetate, III bis VI kristallisierte Pentaacetate, deren Molgewichte ebullioskopisch und durch quantitative Hydrierung ermittelt wurden. Die charakteristischen Banden zwischen 6,0 und 6,5 μ im IR-Spektrum der Farbstoffe und ihrer Acetate deuten auf ein Phenoxazon-Grundgerüst hin. Die Schlüsselfrequenzen dieses Chromophors wurden an zahlreichen Phenoxazonen ermittelt. Aus den IR-Spektren der Acetate erkennt man ferner, daß I, III und IV neben phenolischen Hydroxy-Gruppen auch acetylierbare Amino-Gruppen besitzen.

Die weitere Konstitutionsermittlung gründet sich auf eine Deutung der Bandenverschiebung in den sichtbaren Spektren mit Säure und Alkali (vgl. hierzu⁹)) und den Vergleich mit den Spektren einfacher 7-Amino- und 7-Hydroxy-phenoxazone, der zeigt, daß die Orcin-Reste in den Farbstoffen praktisch keinen Einfluß auf die Lichtabsorption des Grundgerüsts ausüben. Das ist aber nur bei einer Verknüpfung dieser Reste in 3,6-Stellung möglich.

Symmetriebetrachtungen ergeben, daß III und IV einerseits sowie V und VI andererseits Diastereomerenpaare darstellen, da die Orcin-Reste durch die o-ständigen Substituenten am Durchdrehen um die Verknüpfungsstelle gehindert werden. Eine Zuordnung, bei welchem Racemat die Hydroxy-Gruppen an den Orcin-Resten auf der gleichen Seite (cis) der Phenoxazon-Ebene liegen und bei welcher sie entgegengesetzt angeordnet sind (trans), konnte noch nicht getroffen werden. Man kann aber reines III und reines IV bzw. V und VI jeweils in ein Gemisch aus beiden umlagern, indem man sie in Glycerin 1 h auf 200 °C erhitzt und so mindestens einem Orcin-Rest das Durchdrehen thermisch doch ermöglicht. Damit ist auch die Verknüpfungsstelle innerhalb der Orcin-Reste bewiesen.

Ferner stellten wir fest, daß die Nebenkomponenten Va, VIa und VIb bei der Einwirkung von Luft und Alkali aus V und VI entstehen, wobei das chromophore System erhalten bleibt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Eingegangen am 19. Dezember 1956 [Z 433]

Darstellung von Hexaalkoxyäthanen

Von Priv.-Doz. Dr. H. BAGANZ, Dipl.-Chem. K. E. KRÜGER
und G. BEIER

Organisch-Chemisches Institut der Techn. Universität,
Berlin-Charlottenburg

Wir erhielten durch Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxyäthanen mit Natriumalkoholaten in absol. Alkohol im Autoklaven bei 145 °C und 50–85 atü (6–7 h) die Orthoester der Oxalsäure in guter Ausbeute.

Lagert man Chlor bei -10 ° bis -15 °C an 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthan an, aus 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthan über das 1-Chlor-1,2-dialkoxyäthan¹⁰) und das nicht isolierte 1,1,2-Trichlor-1,2-dialkoxyäthan gut zugänglich, so erhält man in 70–80proz. Ausbeute 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxyäthan.

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-diäthoxyäthan: Kp₁₀ 100,5 °C; Fp 64,5 °C; Ausb. 74 %. 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dibutoxyäthan: Kp_{0,1} 108 bis 110 °C; Ausb. 80 %. Hexaäthoxyäthan: Kp_{0,1} 63 °C; Ausb. 76 %. Hexabutoxyäthan: Kp_{0,01} 151–152 °C; Ausb. 62 %.

Eingegangen am 4. Februar 1957 [Z 436]

⁹) G. Schwarzenbach, H. Mohler u. J. Sorge, Helv. chim. Acta 21, 1636 [1938].

¹⁰) H. Baganz u. K. E. Krüger, Chem. Ber. 87, 1622 [1954].