

aus dem Corpus luteum diskutiert bzw. bestätigt. Dazu waren einige optische und krystallographische Angaben nötig, die neu beigebracht wurden. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Dem Direktor des Instituts, Hrn. Prof. Dr. K. Spangenberg, danke ich bestens für Überlassung von Instituts- und Notgemeinschafts-Apparaten (insbesondere Röntgen-Apparatur), der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Beschaffung röntgenographischer Spezialapparate. Dem Chemischen Institut der Universität, insbesondere Hrn. Prof. Dr. J. Meyer und Hrn. Privatdozent Dr. Slotta, schulde ich besonderen Dank für die Überlassung bzw. Beschaffung der zahlreichen, für die Untersuchung notwendig gewesenen, organischen Substanzen.

Breslau, im August 1934.

#### Schrifttum.

- 1) R. Willstätter, Angew. Chem. **32**, 331 [1919].
- 2) A. Reis, Ztschr. Elektrochem. **26**, 412, 529 [1920].
- 3) K. H. Meyer u. H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe, Leipzig 1930.
- 4) A. Neuhaus, Die Krystallbau-Prinzipien der organischen Verbindungen. Jahresber. Schles. Gesellsch. vaterländ. Kultur 1933, nat.-wiss. Sekt.
- 5) A. Neuhaus, Ztschr. Krystallogr. **89**, Heft 1 [1934].
- 6) A. G. Girard, A. Sandulesco, C. Fridenson, Gaudefroy u. Rutgers, Compt. rend. Acad. Sciences **194**, I 1020, II 2479 [1932].
- 7) A. Butenandt u. U. Westphal, Beiträge zur Konstitutions-Ermittlung des  $\alpha$ -Follikel-Hormons (II. Mitteil.), Ztschr. physiol. Chem. **223**, 147 [1934].
- 8) K. H. Slotta, H. Ruschig u. E. Fels, Reindarstellung der Hormone aus dem Corpus luteum. Mit krystallographischen und optischen Untersuchungen von A. Neuhaus.
- 9) A. Butenandt u. U. Westphal, B. **67**, 1440 [1934].
- 10) E. Fels, K. H. Slotta u. H. Ruschig, Klin. Wchschr. **13**, 1207 [1934].
- 11) K. H. Slotta, H. Ruschig u. E. Fels, voranstehend. Abhandl.
- 12) P. Karrer, Lehrb. d. organ. Chemie, Aufl. 1930, S. 394.

---

### 323. Herman Decker: Über Destillation mit Quecksilberdampf und Bildung von Stupp.

(Eingegangen am 27. August 1934.)

Die Destillation mit Wasserdampf ist eine der wichtigsten Methoden zur Trennung und Reindarstellung organischer Verbindungen. Die Gewinnung der Terpene und Riechstoffe aus Pflanzen wäre undenkbar ohne Wasserdampf-Destillation. Diese Methode versagt aber bei Substanzen, die erst über 400° flüchtig werden, denen sich die moderne systematische Forschung immer mehr zuwendet.

Eine Flüssigkeit von bedeutend höherem Siedepunkt als Wasser, wie dieses vom Destillat leicht abtrennbar, würde die Grenzen der Methode wesentlich erweitern. Das Quecksilber entspricht diesen Bedingungen. In der Bildung des Stupps und des Stuppfettes, die bei der technischen Destillation des bitumen-haltigen Idrialits, des Quecksilber-Brand-Erzes

von Idria, als wertlose Nebenprodukte abfallen<sup>1)</sup>, liegt ein Fingerzeig, daß mit Quecksilberdämpfen ganz hoch siedende Substanzen übergehen. Denn diese Produkte sind ein mechanisches Gemisch von fein zerteiltem Metall mit Kohlenwasserstoffen, wie Chrysen: Sdp. etwa 450°, Pyren: Sdp. etwa 400°, und sauerstoff- und stickstoff-haltigen Verbindungen, wie Diphenylenoxyd, Chinolin usw., die durch die trockne Destillation in den Erzen enthaltener organischer Verbindungen entstehen.

Beim gelegentlichen Versuch, Anthracen-Rückstände, die 15—20° unter dem Siedepunkt des Quecksilbers sotten, mit diesem zu destillieren, ging alles Organische 10° niedriger, also etwa 30° unter dem Hg-Sdp., über, dann erst stieg das Thermometer auf diesen. Aber auch für Substanzen, die über 400° sieden, ist eine erhebliche Depression des Hg-Sdp. zu beobachten. So geht das bei etwa 450° siedende Chrysen mit Hg 18° unter dem Siedepunkt des letzteren über, Indigo (Sdp. etwa 550°) restlos unterhalb des Siedepunktes des Quecksilbers.

Wenn auch die Depression aus der Summe der Dampfdrucke theoretisch zu bestimmen ist, so ist doch für die Methodik der organischen Chemie überraschend, hochsiedende Substanzen Hunderte von Graden unter ihren Siedepunkten im offenen Destillationskolben rasch übergehen zu sehen, umso mehr als das sichtbare Volumen des mitgehenden Quecksilbers in den untersuchten Fällen kaum  $\frac{1}{10}$  der organischen Substanz ausmacht. Die Destillation verläuft vollkommen glatt, selbst bei freier Flamme wird jede Überhitzung vermieden. Aus Harzen und Pechen lassen sich in einfachster Weise schwer flüchtige Substanzen herausdestillieren<sup>2)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Temperatur-Bestimmung über 300°. Unter Temperatur-Angaben in Graden, ohne weitere Erläuterung, verstand sowohl der Physiker als auch der anorganische und physikalische Chemiker früher Grade der Luftthermometer-Skala. Heute bedeuten sie für ihn Grade der unweentlich von jener abweichenden, bis zur höchsten Genauigkeit bekannten, elektrischen Skala, die auch von der Physikalischen Reichsanstalt als Standard angenommen ist und die wahren Temperaturen angibt. Dagegen versteht der Organiker darunter immer noch Grade der Skala seines geeichten normalen Quecksilber-

<sup>1)</sup> Aus dem Idrialit hat Dumas (A. 5, 16) vor 100 Jahren das krystallinische farblose Idrialin isoliert, das er als Kohlenwasserstoff ansprach, in dem aber C. Boedeker, A. 55, 100 [1844], in Wöhlers Laboratorium, Sauerstoff fand. Die dem Idrialin heute zugeschriebene Formel  $C_{80}H_{54}O_2$  muß zum mindesten halbiert werden. Es scheint ein inneres Oxyd eines Kohlenwasserstoffes der Bensologen-Reihe zu sein; die dunkelblaue Schwefelsäure-Reaktion erinnert an die Oxonium-Reaktion des Binaphthylenoxyds. B. 38, 3268 [1905], 39, 3070 [1906], Konjugierte Dionium-Systeme A. 356, 338 [1907]; Helv. chim. Acta 5, 289 [1922].

<sup>2)</sup> Wie weit sich das Gewichtsverhältnis der übergehenden Substanzen oder die große Depression, wie bei Wasserdampf-Destillationen, zur Molekulargewichts-Bestimmung verwerten läßt, muß genaueren Untersuchungen überlassen werden. Auch die Verwendung des Quecksilbers für die Destillation im Vakuum scheint der Prüfung wert zu sein, da hier die Aussicht besteht, die Methode auf noch höhernmolekulare Verbindungen auszudehnen.

Thermometers<sup>3)</sup>), obwohl oberhalb  $100^{\circ}$  deren wachsende Abweichung von der Luft-Skala längst bekannt ist. Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas wächst nicht proportional der Temperatur. Auch das heute als Präzisions-Instrument gebräuchliche Thermometer aus Jenaer Glas 59<sup>III</sup> zeigt diese zunehmenden, bei  $300^{\circ}$  erheblich werdenden Abweichungen. Bei  $220^{\circ}$  zeigt es bereits  $1.3^{\circ}$  zuviel;  $304.4^{\circ}$  J.G.Sc. entsprechen  $300^{\circ}$  Ph.Sc.;  $336.5^{\circ}$  J.G.Sc. entsprechen  $330^{\circ}$  Ph.Sc.;  $368.8^{\circ}$  J.G.Sc. entsprechen  $360^{\circ}$  Ph.Sc.;  $412.5^{\circ}$  J.G.Sc. entsprechen  $400^{\circ}$  Ph.Sc.;  $526.9^{\circ}$  J.G.Sc. entsprechen  $500^{\circ}$  Ph.Sc. Das aus Jenaer Supramaxglas 1565 hergestellte Thermometer für hohe Temperaturen zeigt für die angeführten Intervalle gegenüber dem aus Jenaer Glas 59<sup>III</sup> Abweichungen von  $1-3.8^{\circ}$ <sup>4)</sup>.

Trotzdem werden Angaben bis auf  $1/10^{\circ}$  genau gemacht, ohne Zeichen, auf welche Skala und welches Thermometerglas sich dieselben beziehen, während die der Schmp.- und Sdp.-Zahlen über  $360^{\circ}$  oft Unsicherheiten bis  $10^{\circ}$  enthalten.

Mir stand ein 20 Jahre altes Stabthermometer mit  $\text{CO}_2$  gefüllt aus J.G. 59<sup>III</sup>, bis  $550^{\circ}$  kalibriert, 45 cm lang, zur Verfügung. Der Nullpunkt stimmt auf 1 Grad genau. Derartige, im laufenden Handel vorhandene Thermometer sind für das Arbeiten mit kleineren Mengen Substanz ungeeignet. (Die abgekürzten Thermometer nach Graebe, die Faden-Korrekturen vermeidend, sind über  $360^{\circ}$  hinaus nicht vorrätig zu haben).

Die Faden-Korrektur, die bei den hohen Temperaturen  $10-25^{\circ}$  betragen kann, wird hier illusorisch. Denn: 1) die sog. mittlere Temperatur des herausragenden Fadens wird durch ein angehängtes zweites Thermometer sehr ungenau gemessen. 2) die F.-K.-Formel berücksichtigt nicht die für die Wärmeleitung wesentliche Länge und Durchmesser des Stabes. 3) eine andere Fehler-Quelle, in der umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand nicht erwähnt, ist die Abkühlung des Thermometers im oberen toten Raum des Destillations-Kölbchens. So stellte sich bei der Destillation des Anthracchinons (Schmp.  $286^{\circ}$ ; Sdp. etwa  $382^{\circ}$ ) heraus, daß sich unterhalb des Korkens eine 2.2 cm lange Schicht der festen Substanz am Stabe ansetzte. Hier ist die Temperatur also  $100^{\circ}$  niedriger, als es der Korrektur-Ansatz voraussetzt. Ragt aber die abgekühlte Zone noch in die in solchen Thermometern notwendige Erweiterung der Capillare hinein, so entstehen ganz erhebliche, unkontrollierbare Fehler.

Um allen Fehlern und Korrekturen aus dem Wege zu gehen, habe ich, wie Crafts das schon vor 50 Jahren vorgeschlagen hat, das Thermometer gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen durch Bestimmung der gut bekannten Siedepunkte des Diphenylamins ( $302^{\circ}$ ), Quecksilbers ( $365.5^{\circ}$ )

<sup>3)</sup> Um die ständigen Verwechslungen der Bedeutung des Gradzeichens zu umgehen, habe ich hier dasselbe für die physikalische Skala mit der Abkürzung „Ph.Sc.“ versehen und die Skala des Thermometers aus Jenaer Glas 59<sup>III</sup> kurz als Jenaer Glasskala „J. G. Sc.“ bezeichnet. Danach ist der Siedepunkt des Schwefels

$444.5^{\circ}$  Ph.Sc. =  $463^{\circ}$  J.G.Sc.

Alle weiteren Angaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die J.G.Sc.

<sup>4)</sup> Landolt, II, 1209 und Ergänzungsband enthält die Literatur über diesen Gegenstand. Die Temperatur-Angaben der Thermometer aus J.G. 16 und anderer, bis zum Jahre 1890 gebrauchter Thermometer müssen daher kritisch gesichtet und umgerechnet werden, um mit den Angaben der J.G.Sc. vergleichbar zu werden, da jeder Glassorte eine besondere Skala entspricht.

und Schwefels ( $463^0$ ). geeicht und die sich ergebenden Zahlen in Grade der J.G.Sc. umgerechnet oder diese durch Fluchtlinien bestimmt, wie an anderem Orte näher ausgeführt werden soll<sup>5)</sup>.

Die hier mitgeteilten Zahlen beanspruchen also keine größere Genauigkeit als einige, vielleicht auch mehrere Grade, aber sie schalten die großen Fehler der Faden-Korrektur, die individuellen Abweichungen des Thermometers, die Barometer-Korrektion usw. aus. Es möge hier erinnert werden, daß, wie schon Crafts festgestellt hatte, die Abkühlung durch Wärmestrahlung der Thermometer-Kugel ohne besondere Schutz-Vorrichtung bis  $2^0$  zu niedrige Siedepunkte geben kann.

Die Destillationen mit Hg-Dampf selbst wurden mit den denkbar einfachsten Hilfsmitteln ausgeführt, um vorläufig die Brauchbarkeit der Methode festzustellen. Anschütz-Destillationskölbchen mit angeschmolzener Vorlage, aus Jenaer Instrumentenglas, von Normalprofil, werden etwa zu  $1/4$  mit Quecksilber gefüllt, 5—10 g der Substanz zugefügt und über freier Flamme erhitzt. Die Destillation solcher Mengen nimmt wenige Minuten in Anspruch. Zum Verhüten des Stoßens genügen einige Kupferspäne, die an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten schwimmen. Man hüte sich, Quecksilber in eine bereits geschmolzene Substanz zu bringen, da sich dann leicht die Benetzung störende Kohle-Anflüge zwischen Glas und Quecksilber bilden, ferner Überhitzung des Glases bis zur Rotglut und Leydenfrost-sches Phänomen eintreten. Korkstopfen versagen gegen  $400^0$  und können mit Asbest oder mit Metallfolie einigermaßen geschützt werden. Die Destillate können vom Quecksilber durch Schmelzen oder durch Lösungsmittel leicht getrennt werden.

Synthet. Indigo sublimiert bei 760 mm über  $550^0$  J.G.Sc. unter erheblicher Zersetzung und Entwicklung von Anilin-Dämpfen und anderen, nicht näher untersuchten Produkten der trocknen Destillation. Destilliert man Indigo über Quecksilber, so wird der ganze Dampfraum bis zur Undurchsichtigkeit tief rotviolett von den Farbstoff-Dämpfen, und das Gemisch geht unterhalb des normalen Hg-Sdp. rasch über. Dabei schlägt sich der Indigo vollständig ohne Auftreten der flüssigen Phase sofort als leichtes, schwarzes Krystallpulver nieder, das in der Vorlage auf dem Hg schwimmt. Anilin- oder Indol-Dämpfe treten nicht auf. Wenn der Farbstoff vollständig übergetrieben ist, was an der Entfärbung des Dampfes scharf zu erkennen ist, steigt die Temperatur auf den normalen Sdp. des Hg, auf dessen Oberfläche nur noch wenig rußartige Kohle schwimmt.

Chrys. Graebe und Walter<sup>6)</sup> haben den Sdp. des Chrysens mit dem Luft-Thermometer zu  $436^0$  Ph.Sc. bestimmt. Die spätere Angabe in den Handbüchern  $448^0$  ist auf die Angabe von Kraft und Weiland<sup>7)</sup> zurückzuführen. Da der Sdp. des Schwefels ( $444.5^0$  Ph.Sc.) genau bekannt ist, haben wir den Siedepunkt des Chrysens unter gleichen Bedingungen bestimmt, und ihn etwa  $6.2^0$  niedriger gefunden. Da sich der Siedepunkt des Schwefels in J.G.Sc. auf  $463^0$  berechnet, so würde unsere Zahl  $456.8^0$  entsprechen, was aber die Richtigkeit der Graebeschen Zahl  $453^0$  J.G.Sc., die unter viel exakteren Versuchs-Bedingungen entstand, nur bestätigt.

<sup>5)</sup> Selbstverständlich könnte man ebensogut, indem man die Siedepunkte dieser Substanzen in Graden der Ph. Sc., also  $297.6^0$ ,  $357^0$  und  $444.5^0$  aufträgt, direkt die an dem Thermometer gemessenen Werte in Ph. Sc. interpolieren.

<sup>6)</sup> B. 14, 178 [1881].

<sup>7)</sup> B. 29, 2241 [1896].

Etwa 7 g käufliches, reines Chrysen vom richtigen Schmp. wurden mit Quecksilber destilliert und gingen annähernd  $18^0$  unter dem Sdp. des letzteren rasch und ohne Zersetzung über, also  $110^0$  unter dem Sdp. des Chrysen.

Pyren, von der Gesellschaft für Teerverwertung stammend, große, schwefelgelbe Krystalle, die gepulvert einen eben merklichen Stich ins Gelbe zeigen. Das geschmolzene Pyren ist auch in zentimeter-dicker Schicht nicht dunkler als Bernstein. Der plötzlich erstarrte Kuchen ist hart, läßt sich nicht vom Nagel ritzen. Das Pyren siedet  $38^0$  höher als Quecksilber, so daß sein Sdp. auf etwa  $404^0$  zu schätzen ist.

Mit Quecksilber geht alles Pyren in wenigen Minuten (10 g) mit weniger als  $1/10$  seines Volumens an Quecksilber  $19-23^0$  unter dem Siedepunkt des letzteren über. Die Pyren-Dämpfe sind gelb gefärbt.

Fluoranthen, von der Gesellschaft für Teerverwertung stammend, siedet  $10-11^0$  niedriger als Pyren, dem es, wie J. v. Braun fand, isomer ist. Sein Siedepunkt ist auf  $393^0$  zu schätzen. Die Dämpfe des Fluoranthen sind etwas dunkler gefärbt als die des Pyrens, mit einem deutlichen Stich ins Bräunliche, wie auch die geschmolzene Substanz und die Krystalle dieselbe Eigentümlichkeit zeigen. Die Fluorescenz der Lösungen ist nicht stark, der Geruch deutlich von dem des Pyrens zu unterscheiden<sup>8)</sup>. Mit Quecksilber geht es etwa  $25^0$  unter den Sdp. des letzteren restlos über.

2-Phenyl-chinolin, dargestellt durch Erhitzen der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure, siedet  $7^{1/2}^0$  höher als Quecksilber, also bei etwa  $373^0$ . Über Quecksilber destilliert, geht es  $22^0$  unter den Sdp. des letzteren über.

Phenanthren siedet etwa  $25^0$  niedriger als Quecksilber; das Gemisch sott im Durchschnitt von 3 Versuchen  $20^0$  niedriger, also bei  $320^0$ .

Anthracen (Sdp.  $351^0$ ) siedet mit Quecksilber bei etwa  $325^0$ . Bei evtl. Molekulargewichts-Bestimmungen aus der Depression und den Mengen-Verhältnissen ist zu berücksichtigen, daß die Siedepunkts-Differenz der Isomeren in der Depression mit  $5^0$  erscheint.

Anthracen-Rückstände, eine Steinkohlenteer-Fraktion nach Entfernung des Anthracens und des flüssigen Teils, siedet bei  $338-348^0$  und geht mit Quecksilber nur  $10^0$  unter dieser Temperatur über. Die Depression scheint bei den Gemischen viel niedriger zu sein als bei einheitlichen Substanzen.

Pyren-Nachlauf. Die innerhalb weniger Grade bei etwa  $425^0$  siedende Teer-Fraktion wird abgepreßt. Das krystallinische Gemisch geht mit Quecksilber restlos  $16^0$  unter dessen Siedepunkt über. Die den flüssigen Teil enthaltenden Tonteller werden zerschlagen und über Quecksilber im Kölbchen destilliert. Alles Organische geht  $15-20^0$  unter dem Hg.-Sdp. über. Die Tonscherben zeigen keine Spur von Verkohlung.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Leitung des Chemischen Universitäts-Institutes für die Überlassung eines Freiplatzes, auf dem diese Versuche ausgeführt sind, zu danken, sowie der Gesellschaft für Teerverwertung für einige Präparate zu Vorzugspreisen.

<sup>8)</sup> Rußartig.