

Basen gaben mit n HBr zunächst 2-Phenyl-imidazopyridin-hydrobromid vom Schmp. 122–123° (0.65 g = 6.7%), dessen Mutterlauge mit Pikrinsäure das Pikrat davon (Schmp. 232–233°; 1.1 g = 7.4%), weiter das des 3-Phenyl-imidazopyridins vom Schmp. 237–238° aus viel Alkohol (48 mg = 0.3%); Misch-Schmp. mit dem Pikrat des 2-Phenyl-Derivats unscharf bei 217–218°.

$C_{19}H_{13}O_7N_5$ (423.3) Ber. N 16.55 Gef. N 16.32

Der erste Ligroin-Auszug (s. oben) wurde in alkohol. Bromwasserstoffsäure gelöst und alkalisch gemacht, wobei ein Gemisch von 2-Phenyl- und 3-Phenyl-imidazopyridin fiel; alkohol. Bromwasserstoffsäure trennte daraus 0.4 g = 4.1% Hydrobromid, Pikrinsäure eine weitere Menge 2-Phenyl-Salz ab. Zum Schluß blieb nach Fortnehmen der überschüss. Pikrinsäure mit Äther das oben erwähnte Pikrat des 3-Phenyl-imidazopyridins vom Schmp. 237–238°; seine Menge betrug nur 12 mg = 0.1%.

3. 3.3 g α -Amino-pyridin in 60 ccm trockenem Benzol und 0.85 g Lithiumamid wurden nach Zugabe von reinstem Seesand 3 Stdn. gekocht. Bei +5° wurden unter häufigem Umschütteln 6.3 g ω -Brom-acetophenon (= 0.9 Mol) in 40 ccm Benzol tropfenweise zugegeben. Man ließ über Nacht stehen. Der vom Benzol abdekantierte Rückstand wurde mehrmals in der Kälte mit Alkohol digeriert, die alkohol. Lösungen 1 Stde. gekocht und mit Tierkohle filtriert. Im Gegensatz zum vorerwähnten Versuch zeigte diese Lösung keine Pikrylchlorid-Reaktion, so daß das Bromacetophenon in diesem Fall nicht teilweise zur Bildung quartären Salzes verbraucht worden war. Der Rückstand des Alkohols wurde in ähnlicher Weise wie beim obigen Versuch aufgearbeitet. Dabei wurde reichlich neutrales, nicht näher untersuchtes Harz abgetrennt, im übrigen 2.5 g = 24.5% α -Amino-pyridin-pikrat und schließlich 0.08 g = 0.54% Pikrat des 3-Phenyl-imidazopyridins vom Schmp. 236–237°, Misch-Schmp. mit dem des 2-Phenyl-Derivats unscharf bei 215–217°.

159. G. S. Deshmukh und M. G. Bapat: Oxydation von Ascorbinsäure mit Seleniger Säure

[Aus Banaras Hindu University, Chemistry Department, Banaras (Indien)]

(Eingegangen am 29. März 1955)

2 Moll. Ascorbinsäure werden unter den gegebenen Versuchsbedingungen von 1 Mol. Seleniger Säure quantitativ zu Dehydro-ascorbinsäure oxydiert. Durch jodometrische Rücktitration der nicht umgesetzten Selenigen Säure und bzw. oder gravimetrische Bestimmung des Niederschlags des metallischen Selen kann diese Redox-Reaktion vorteilhaft zur Schnellbestimmung von Ascorbinsäure benutzt werden.

Reduzierende Stoffe werden im allgemeinen durch direkte Titration mit einer eingestellten Lösung des Oxydationsmittels oder durch Rücktitration seines Überschusses bestimmt. Zur Kontrolle der Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist jedoch die zusätzliche Anwendung einer klassischen analytischen Methode notwendig. Frühere Arbeiten dieser Laboratorien¹⁾ zeigten, daß Selenige Säure zur Oxydation von Tl^I zu Tl^{III} benutzt werden kann, wobei, neben der gravimetrischen Bestimmung des metallischen Selen-Niederschlags, das Thallium auch durch jodometrische Titration des Überschusses an Seleniger Säure²⁾ und bzw. oder des Thalliums^{III}) im Filtrat unter geeigneten experi-

¹⁾ G. S. Deshmukh, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] (im Druck).

²⁾ G. S. Deshmukh u. B. R. Sant, *Analyst* 77, 272 [1952].

³⁾ A. R. A. Hollens u. J. F. Spencer, *Analyst* 60, 672 [1935].

mentellen Bedingungen bestimmt werden kann. Eine gravimetrische und eine titrimetrische Analysenmethode stehen also nebeneinander für alle Redox-Reaktionen mit Seleniger Säure als Oxydationsmittel zur Verfügung.

Vorversuche zeigten, daß bei Behandlung von Ascorbinsäure mit Seleniger Säure durch Reduktion des Selen zum Metall ein kolloidaler, roter Niederschlag erhalten wird. Über die quantitative Auswertung dieser Reaktion wird in der vorliegenden Mitteilung berichtet.

Wir danken Hrn. Prof. S. S. Joshi ergebenst für die Unterstützung der obigen Arbeit und dem National Institute of Sciences of India für die Gewährung einer Research Fellowship für den einen von uns (G. S. D.).

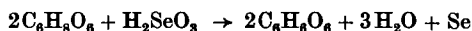
Beschreibung der Versuche

Eine etwa $n/_{10}$ -Lösung von reiner Ascorbinsäure (Merck) wurde gegen Jod und Kaliumjodat eingestellt⁴⁾. Da unter gewöhnlichen Bedingungen Ascorbinsäure durch Luftoxydation langsam zerstört wird, ist, um die Genauigkeit der Ergebnisse zu sichern, die Einstellung unmittelbar vor dem Gebrauch für eine Redox-Reaktion empfehlenswert. Die Lösung von Seleniger Säure wurde durch Auflösen einer geeigneten Menge des Merckschen Präparates in Wasser hergestellt. Der Selen-Gehalt wurde jodometrisch bestimmt.

5 ccm $2n$ HCl wurden zu einer aliquoten Menge Ascorbinsäure gegeben und Selenige Säure unter dauerndem Rühren in gemessenem Überschuß zugesetzt. Der kolloidale rote Niederschlag koagulierte bald und setzte sich nach Erwärmen der Lösung während einiger Minuten ab. Dieser wurde durch einen gewogenen Gooch-Tiegel filtriert und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt. Der Niederschlag wurde mit wenig absol. Alkohol und Äther behandelt. Er wurde abgesaugt, im Trockenschrank 20 bis 30 Min. bei 90° erhitzt, abgekühlt und gewogen. Der nicht umgesetzte Überschuß an Seleniger Säure im Filtrat wurde jodometrisch bestimmt. Hiervon, wie aus dem Gewicht des elementaren Selen, wurde die für die Oxydation der Ascorbinsäure verbrauchte Menge Selenige Säure berechnet.

In einer Reihe von Versuchen wurde die überschüss. Selenige Säure jodometrisch bestimmt, ohne den Selen-Niederschlag abzufiltrieren. Das war deshalb durchführbar, weil die kleine Menge (ca. 10 ccm) Kohlenstofftetrachlorid oder Chloroform, die gewöhnlich bei der jodometrischen Titration von Seleniger Säure zugesetzt wird, ausgefallenes Selen zu absorbieren vermag. Die Titration wurde daher ohne jede besondere Vorsichtsmaßnahme oder Abwandlung durchgeführt.

Nach der Gleichung



entspricht 1 Mol. Seleniger Säure = 2 Moll. Ascorbinsäure oder 78.96 g Selen = 2×176 g Ascorbinsäure.

Eine Auswahl der Resultate zeigt die Tafel auf Seite 1123.

Da die titrimetrische Methode für die Routine-Bestimmung der Ascorbinsäure weniger zeitraubend und bequemer ist als die gravimetrische mit metallischem Selen, beziehen sich die Werte der Tafel nur auf die jodometrische Titration der nicht umgesetzten Selenigen Säure. Dabei wird auch der der Wägung kleiner Mengen Selen anhaftende Fehler vermieden.

Die Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Werten zeigt, daß, im Gegensatz zur Mehrzahl anderer Oxydationsmittel, die Oxydation der Ascorbinsäure mit Seleniger Säure nur bis zur quantitativen Bildung der Dehydroascorbinsäure verläuft. In der Beständigkeit der Selenigen Säure wie in dem Vorteil der Kontrollmöglichkeit der Genauigkeit der Ergebnisse durch sowohl gravimetrische wie volumetrische Bestimmung liegt der besondere Wert dieser Redox-Reaktion.

⁴⁾ Vergl. hierzu L. Erdey u. E. Rodor, *Analytic. Chem.* **24**, 418 [1952]; G. S. Desmukh u. M. G. Bapat, *Z. analyt. Chem.* **145**, 254 [1955].

Übersicht über die Versuchsergebnisse

Normalität der Thiosulfatlösung 0.07385 *n*, 1 ccm 0.1 *n* Thiosulfat = 0.0088 g Ascorbinsäure

Ver- such Nr.	Vorgelegte Ascorbin- säure in ccm	Zugesetzte H_2SeO_3 in ccm	Thiosulfat- Verbrauch für zugesetzte H_2SeO_3 in ccm	Thiosulfat- Verbrauch für überschüss. H_2SeO_3 in ccm	Gef. Ascorbinsäure in g		Differenz in g a-b
					(a) mit J_2	(b) mit Thiosulfat	
1	10	20	25.40	7.05	0.1195	0.1193	+0.0002
2	10	20	25.50	15.30	0.06681	0.06633	+0.0048
3	20	40	50.40	32.20	0.1184	0.1184	0.0000
4	20	40	50.50	20.15	0.1975	0.1967	+0.0008
5	20	40	50.80	13.90	0.2391	0.2400	-0.0009
6	25	40	50.80	4.90	0.2988	0.2985	+0.0003
7	30	50	63.50	8.40	0.3587	0.3583	+0.0004

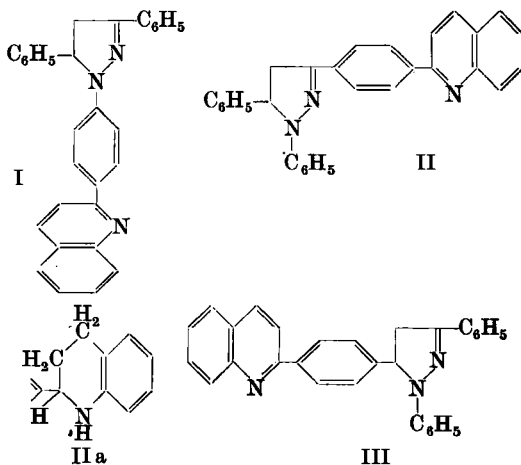
160. Otto Neunhoeffer und Henri Ulrich: Synthese und Fluoreszenzverhalten chinolinsubstituierter 1.3.5-Triphenyl-pyrazoline

[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 31. März 1955)

Die drei *p*-ständig chinolyl-(2)-substituierten 1.3.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazoline wurden synthetisiert. Aus ihrem Fluoreszenzverhalten wurde eine neue Erkenntnis über die Emission von Resonanzsystemen gewonnen. Im Verlaufe der Synthesen wurde eine Anzahl bisher unbekannter Derivate des 2-Phenyl-chinolins dargestellt. Bei der alkalischen Kondensation von Isatin mit 1.4-Diacetyl-benzol wurde neben der entsprechenden Cinchoninsäure das 1.4-Bis-[4-carboxy-chinolyl-(2)]-benzol erhalten, das bei der Decarboxylierung 1.4-Di-[chinolyl-(2)]-benzol ergab.

Im Hinblick auf die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Fluoreszenz in der Pyrazolinreihe schien es uns von Interesse festzustellen, inwieweit der Chinolinring in den drei *p*-ständig monochinolin-substituierten Triphenylpyrazolinen I, II und III mit in die Resonanz des emissionsfähigen Systems des Moleküls einbezogen wird. Nach den von O. Neunhoeffer und D. Rosahl¹⁾ entwickelten Vorstellungen kann nur bei I und II eine Einbeziehung des Chinolins rings und eine damit verbundene Verschiebung des Emissionsmaximums nach längeren Wellen hin erfolgen.

¹⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 81 [1953].