

4,8-Dimethyl-azulen. Das freie Azulen wurde durch Zerlegung des Trinitro-benzolates an Aluminiumoxyd erhalten. Es bildet blaue Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 69—70° zeigen.

3,855 mg Subst. gaben 13,062 mg CO₂ und 2,619 mg H₂O

C₁₂H₁₂ Ber. C 92,26 H 7,74%

Gef. „ 92,47 „ 7,60%

Die Analysen wurden in unserm mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *Hs. Gubser*) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

62. Zur Kenntnis der Diterpene.

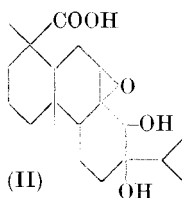
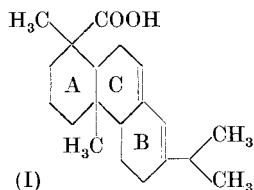
(46. Mitteilung¹⁾).

Über den dimeren inneren Ester der Tetraoxy-abietinsäure und dessen weiteren Abbau

von L. Ruzicka und L. Sternbach.

(2. IV. 41.)

In früheren Arbeiten²⁾ haben wir den Abbau der Tetraoxy-, der Oxido-dioxy- und der Dioxy-abietinsäure beschrieben und wiesen darauf hin, dass die in jenen Publikationen angenommene Lage der Doppelbindung im Ringe B der Abietinsäure zwar sehr wahrscheinlich ist, aber noch eindeutiger durch gewisse Versuche bewiesen werden kann, deren Veröffentlichung für später angekündigt wurde. In dieser und der folgenden Arbeit³⁾ beschreiben wir nun diese Versuche, durch welche die Lage der konjugierten Doppelbindungen in den Ringen B und C noch weiter gestützt wird⁴⁾ (Formel I).



¹⁾ 45. Mitt. Helv. **24**, 223 (1941).

²⁾ Helv. **21**, 565 (1938); **23**, 333, 341, 355 (1940).

³⁾ Helv. **24**, 504 (1941).

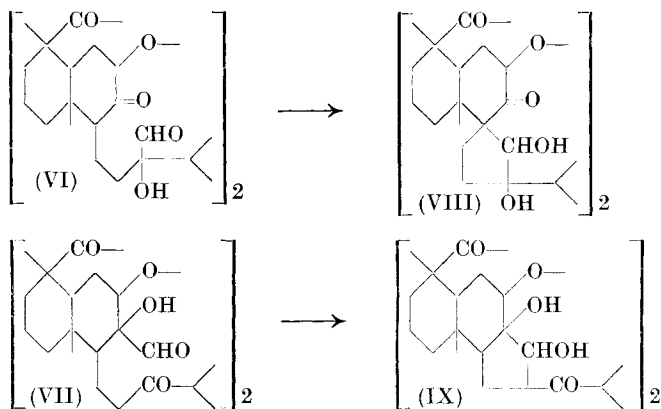
⁴⁾ Da trotz des gut definierten Krystallbaus noch nicht feststeht, dass die Abietinsäure wirklich eine ganz einheitliche Verbindung ist, gilt diese Beweisführung natürlich nur für den Anteil, der bei der Oxydation in die Tetraoxy-derivate übergeht.

formel für das Abbauprodukt die Formel V eines dimeren inneren Esters mit 2 Ketogruppen pro Abietinsäurerest anzunehmen ist.

Von diesen Ketogruppen reagieren bloss die in der Seitenkette sich befindenden mit den üblichen Reagentien. Es konnte so ein krystallisiertes Di-p-nitrophenylhydrazon bereitet werden. Die Ketogruppen im Ring C sind verständlicherweise sterisch stark gehindert.

Es sei noch erwähnt, dass bei der alkalischen Verseifung der Verbindung V nur amorphe Produkte entstanden.

Bei der Oxydation des dimeren inneren Esters mit **1 Mol** Bleitetraacetat konnten wir auch unter schonender Aufarbeitung kein krystallisiertes Reaktionsprodukt fassen. Wenn wir jedoch die Eisessiglösung des Oxydationsansatzes nachträglich stärker erhitzten, entstand in recht guter Ausbeute eine krystallisierte Verbindung, welche gleichfalls erhalten werden konnte, wenn man das bei schonender Aufarbeitung isolierte amorphe Oxydationsprodukt mit Eisessig erhitzte oder mit alkoholischer Lauge behandelte. Dieses Produkt enthielt pro Abietinsäurerest 2 Wasserstoffatome weniger als der Ausgangskörper. Die einer solchen Bruttoformel entsprechenden, als primäre Oxydationsprodukte normalerweise zu erwartenden Keto-aldehyde VI oder VII lagen wohl in dem amorphen Oxydationsprodukt vor, das oben erwähnt worden ist. Da aber ein krystallisiertes Produkt erst beim nachträglichen Erhitzen mit Eisessig oder Lauge entsteht, so kann dabei ein Cyclisierungsvorgang angenommen

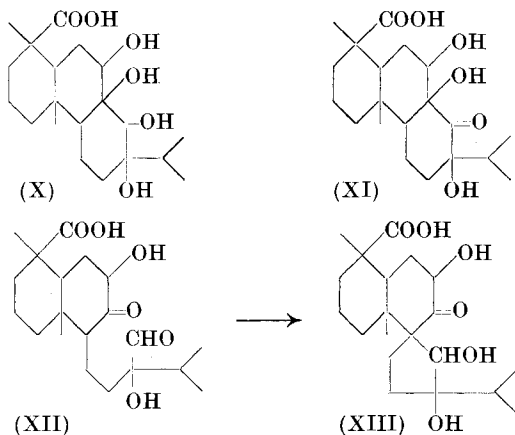


werden, wie er bei einer 1,6-Stellung von 2 Carbonylgruppen schon wiederholt beobachtet worden ist¹⁾. Von den beiden aus den Formeln VI oder VII sich ableitenden Kondensationsprodukten VIII oder IX ist die Formel VIII die wahrscheinlichere, denn sie macht das Ausbleiben einer nachträglichen Wasserabspaltung¹⁾ beim primären Kondensationsprodukt verständlich. Formel VIII erklärt ferner infolge der sterisch stark gehinderten Lage der Ketogruppe

¹⁾ Vgl. z. B. Ruzicka und Sternbach, *Helv.* **23**, 341 (1940).

das Ausbleiben von Ketonreaktionen beim Kondensationsprodukt, welches nach der Behandlung mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin unverändert bleibt.

Zur Annahme einer solchen Formulierung wurden wir besonders durch die oben schon erwähnte Beobachtung hingelenkt, dass das ursprünglich amorphe Oxydationsprodukt durch nachträgliche energischere Behandlung mit einem sauren oder alkalischen Mittel in den krystallinen Zustand übergeht. Anfangs hatten wir für die jetzt mit VIII formulierte Verbindung eine Formel angenommen, wie wir sie früher¹⁾ für ein als „Keto-trioxy-abietinsäure“ bezeichnetes Oxydationsprodukt der Tetraoxy-abietinsäure (X) mit 1 Mol Bleitetraacetat vorgeschlagen hatten (XI). Wir konnten uns jetzt davon überzeugen, dass bei schonender Aufarbeitung die Ausbeute an dieser Verbindung sehr gering ist, und beträchtlich gesteigert werden kann, wenn man das primäre Oxydationsprodukt (wohl Formel XII) einer sauren oder alkalischen Nachbehandlung unterzieht. Es soll daher auch für diese Verbindung, die wir als „Keto-trioxy-säure“ bezeichnen möchten, die Formel XIII in Vorschlag gebracht werden²⁾. Die Verbindungen VIII und XIII zeigen die gleiche Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure und geben keine Umsetzungsprodukte mit Ketonreagentien.



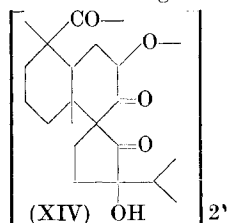
Bei der Oxydation des dimeren inneren Esters VIII mit Chromsäure entsteht unter Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff pro Abietinsäurerest in etwa 70–80-proz. Ausbeute ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Produkt. Man könnte für diese Verbindung ausgehend von VIII die Formel XIV in Erwägung ziehen³⁾.

¹⁾ Helv. 23, 340, 356 (1940).

²⁾ Formeln XI und XIII weisen die gleiche Bruttozusammensetzung auf.

³⁾ Aus der Keto-trioxy-säure XIII konnten wir mit Chromsäure kein analoges Produkt darstellen, da in diesem Falle im Ring C noch ein sekundäres Hydroxyl vorhanden ist und die Oxydation wohl auch an dieser Stelle einsetzt.

Verseifungsversuche bei XIV mit Alkali gaben keine krystallinen Derivate; die Substanz lieferte weder ein Acetylderivat noch reagierte sie mit Ketonreagentien.



Von der Verbindung VIII liess sich dagegen erwartungsgemäss ein Diacetylderivat¹⁾ (mit 1 Acetyl pro Abietinsäurerest) bereiten.

Experimenteller Teil²⁾.

Diacetat des dimeren inneren Esters der Tetraoxy-abietinsäure (III).

2 g dimerer innerer Ester werden in 15 cm³ Pyridin gelöst und mit 15 cm³ Acetanhydrid versetzt. Nach 48 Stunden wird das Gemisch im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Wasser und Äther versetzt. Die ätherische Schicht wird einigemal mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und hernach getrocknet. Der Äther wird abgedampft und der Rückstand aus Eisessig krystallisiert. Dicke farblose Prismen vom Smp. bei ungefähr 290⁰³⁾. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit purpurroter Farbe. Aus Essigester krystallisiert sie in Nadeln (mit Krystalllösungsmittel). 3,440; 3,610 mg Subst. gaben 8,43; 8,85 mg CO₂ und 2,72; 2,81 mg H₂O 17,505 mg Subst. verbr. bei 44-stünd. Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 0,494 cm³

C ₄₄ H ₆₈ O ₁₂	Ber. C 66,98	H 8,68%	Äqu.-Gew. 394
	Gef. „ 66,88; 66,90	„ 8,85; 8,71%	„ 354

Dieses Diacetat wird von Bleitetraacetat nicht oxydiert. Beim Kochen des dimeren inneren Esters mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht das gleiche Diacetat.

Oxydation des dimeren inneren Esters der Tetraoxy-abietinsäure (III) mit 1 Mol Bleitetraacetat zum dimeren inneren Ester der Keto-trioxy-säure (VIII).

7 g dimerer innerer Ester werden in 300 cm³ Eisessig heiss gelöst, rasch abgekühlt und auf einmal mit 600 cm³ einer 0,066-n. Lösung

¹⁾ Von der Keto-trioxy-säure XIII erhielten wir nur ein öliges Acetylierungsprodukt. *Levy* und *Ralph* (vgl. Diss. des letzteren, Aachen 1928), welche Verbindung XIII vielleicht schon als Oxydationsprodukt der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat erhielten, konnten ein krystallisiertes Acetat bereiten. Es ist aber die Identität des *Levy'schen* Oxydationsproduktes mit unserer Verbindung XIII noch nicht völlig sichergestellt.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ Der Schmelzpunkt dieser Substanz, sowie anderer, weiter unten beschriebener, ist in hohem Grade abhängig von der Temperatur, bei der die Substanz in den Schmelzpunktsblock eingebracht wird. In Abhängigkeit von diesen Temperaturen, die etwa 10⁰ unterhalb der Schmelzpunkte liegen, schwanken letztere innerhalb $\pm 5^0$.

von Bleitetraacetat in Eisessig versetzt. Das Oxydationsgemisch wird gleich im Vakuum bei tiefer Temperatur eingengt, hernach mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das bei vorsichtiger Aufarbeitung erhaltene ölige, schwach gelbliche Reaktionsprodukt kann auf zwei Wegen in das krystallisierte innere Kondensationsprodukt übergeführt werden:

a) durch kurzes Aufkochen mit Eisessig; nach dem Erkalten krystallisiert das Reaktionsprodukt aus;

b) durch Erhitzen mit 0,5-n. alkoholischer Lauge; die Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; der ätherische Auszug wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

Das Produkt kann aus Methanol, Eisessig, Essigester-Hexan oder Aceton umkrystallisiert werden. Die Ausbeute ist in beiden Fällen die gleiche und beträgt 50—70 % der Theorie. Das Analysenpräparat wurde aus Aceton umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Smp. 245—246°. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz orange-fleischfarben, nach einiger Zeit wird die Lösung kirschrot. Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silber-diammin-hydroxydlösung nicht und reagiert nicht mit Hydroxylamin-acetat oder Phenylhydrazin. Gegen weitergehende Einwirkung von Bleitetraacetat ist sie völlig stabil.

3,722; 3,688 mg Subst. gaben 9,367; 9,316 mg CO₂ und 2,861; 2,891 mg H₂O

C ₄₀ H ₆₀ O ₁₀	Ber. C 68,54	H 8,63%
	Gef. „ 68,68; 68,94	„ 8,60; 8,77%

Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd gibt die Verbindung unter Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff pro Abietinsäurerest eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Verbindung.

Diacetat. Dasselbe wird auf die gleiche Weise dargestellt wie das Diacetat des dimeren inneren Esters der Tetraoxy-abietinsäure. Nach Umkrystallisieren aus Methanol bildet es farblose Prismen vom Smp. ungefähr 300°¹⁾. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orange-fleischfarbig. Das Diacetat gibt bei der Oxydation mit Chromsäure die gleiche Verbindung wie das nichtacetylierte Produkt (vgl. weiter unten).

3,678 mg Subst. gaben 9,077 mg CO₂ und 2,712 mg H₂O

C ₄₄ H ₆₄ O ₁₂	Ber. C 67,32	H 8,22%
	Gef. „ 67,35	„ 8,25%

Oxydation des dimeren inneren Esters der Keto-trioxy-säure (VIII) mit Chromsäure zum dimeren inneren Ester der Diketo-dioxy-säure (XIV).

350 mg Substanz werden in ca. 5 cm³ Eisessig gelöst und bei ca. 100° mit 75 mg Chromtrioxyd (= 2,2 Atome O), gelöst in einigen Tropfen Wasser und Eisessig, versetzt. Nach der momentan erfolgten Reaktion beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes, das nach dem Erkalten abfiltriert wird. Die Ausbeute beträgt 200 bis

¹⁾ Vgl. Anmerkung 3 auf S. 496.

250 mg. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol bildet es farblose Prismen vom Smp. bei ungefähr 290—291¹⁾). Mit Tetranitromethan oder konz. Schwefelsäure gibt die Substanz keine Färbung, mit Semicarbazid-acetat oder Phenylhydrazin reagiert sie nicht, von Phthalmonopersäure wird sie auch nach 3-tägigem Stehen in Chloroformlösung nicht angegriffen. Beim Kochen mit 0,5-n. methanolischer Kalilauge, wobei zum Lösen der Substanz noch Benzol hinzugefügt wird, wird die Verbindung in saure Produkte umgewandelt, die nicht in krystallisierter Form erhalten werden konnten. Das dabei gefundene Äquivalentgewicht schwankt je nach der Reaktionszeit (Gef. 97, 117). Wahrscheinlich wird das Verseifungsprodukt in nicht näher aufgeklärter Weise weiter verändert.

3,568; 3,573 mg Subst. gaben 9,002; 9,038 mg CO₂ und 2,581; 2,535 mg H₂O

C ₄₀ H ₅₆ O ₁₀	Ber. C 68,94	H 8,11%
	Gef. „ 68,85; 69,03	„ 8,09; 7,93%

Abbau des dimeren innern Esters der Tetraoxy-abietinsäure (III) zum dimeren inneren Diketo-ester C₃₈H₅₆O₈²⁾ (V).

a) Mit Bleitetraacetat. 2 g dimerer innerer Ester der Tetraoxy-abietinsäure werden in Chloroform-Eisessig (etwa 1:1) gelöst und dann mit einer Lösung von 9 g Blei-tetraacetat in Chloroform-Eisessig versetzt. Nach 72 Stunden, nachdem 4—6 Mol Blei-tetraacetat verbraucht sind, wird das Gemisch im Vakuum bei etwa 50° etwas eingedampft und auf übliche Art aufgearbeitet, wobei die ätherische Lösung auch noch mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen werden kann. Der nach dem Abdampfen des Äther hinterbleibende Rückstand wird aus Methanol oder Essigester-Hexan umkrystallisiert. In guter Ausbeute werden beim Krystallisieren aus Methanol schön ausgebildete, an der Luft verwitternde, farblose rhombische Platten, aus Essigester-Hexan farblose Prismen oder Blättchen vom Smp. 162—164° erhalten. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure wie auch in Tetranitromethan ohne Färbung. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach *Barger-Rast* in Chloroform und *Rast* in Campher oder Exalton erwies sich das Produkt als dimolekular.

Ein Versuch, das Molekulargewicht auf Grund der Sublimationsgeschwindigkeit zu ermitteln, gab kein auswertbares Resultat, da sich die Substanz beim Erhitzen zersetzte. Bei Versuchen, das Äquivalentgewicht der Substanz durch Verseifen mit 1-n. Lauge zu bestimmen, erhielt man, je nach der Dauer der Behandlung, zwischen 220 und 400 schwankende Werte. Es gelang auch nicht, die hierbei entstandenen sauren Produkte in krystalliner Form zu isolieren.

b) Mit Chromtrioxyd. Dimerer innerer Ester der Tetraoxy-abietinsäure wird in Eisessig heiss gelöst und noch in der Wärme mit einer 4—6 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromtrioxyd

¹⁾ Vgl. Anmerkung 3 auf S. 496.

²⁾ Mitbearbeitet von A. Fürst.

versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung lässt sich der dimere innere Diketo-ester vom Smp. 162—164° in guter Ausbeute isolieren.

3,753; 3,659; 3,553 mg Subst.¹⁾ gaben 9,762; 9,55; 9,25 mg CO₂ und 2,990; 2,91; 2,81 mg H₂O

C ₃₈ H ₅₆ O ₈	Ber. C 71,22	H 8,81%
	Gef. „ 70,98; 71,23; 71,05	„ 8,91; 8,90; 8,85%

p-Nitro-phenylhydrazon. 0,2 g Substanz werden mit 0,2 g p-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in Methanol gelöst. Das Gemisch wird eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen fällt das Reaktionsprodukt amorph aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Methanol bildet es gelbe flache Nadeln vom Smp. 275—277°.

3,773 mg Subst. gaben 9,107 mg CO₂ und 2,465 mg H₂O
2,571 mg Subst. gaben 0,218 cm³ N₂ (21°, 713 mm)

C ₅₀ H ₆₆ O ₁₀ N ₆	Ber. C 65,91	H 7,30	N 9,24%
	Gef. „ 65,87	„ 7,31	„ 9,23%

Bestimmung des Molekulargewichtes vom dimeren inneren Ester der Tetraoxy-abietinsäure und von dessen Oxydationsprodukten.

Bei Bestimmungen des Molekulargewichtes nach *Barger-Rast*, wobei als Lösungsmittel Chloroform und als Vergleichssubstanz Azobenzol verwendet wurde, ergaben sich bei Zimmertemperatur für den dimeren inneren Ester der Tetraoxy-abietinsäure (III), für das entsprechende dimere Ketoderivat (VIII) und für das Oxydationsprodukt des letzteren mit Chromsäure (XIV) bei mehreren Versuchen Werte, die genau auf eine dimere Formel stimmten. Das zum Vergleich auf gleiche Weise bestimmte Molekulargewicht des Dioxy-abietinsäure-methylesters entsprach der monomeren Formel.

Das Molekulargewicht wurde auch nach *Rast* in Campher oder in Exalton bestimmt. Hierbei wurde für das dimere Diketoprodukt (V) ein Molekulargewicht von 600, 630 und 680 gefunden (Ber. monomolekular 320, dimolekular 640). Zum Vergleich wurde auch das Molekulargewicht der in der folgenden Arbeit²⁾ beschriebenen monomolekularen Chlor-diketosäure und des Methylesters der Tetraoxy-abietinsäure auf die gleiche Weise bestimmt.

Chlor-diketosäure	Ber. 357	Gef. 380
Tetraoxy-abietinsäuremethylester	„ 384	„ 400

Zum Schluss wurde noch ein vergleichender Sublimationsversuch mit dem dimeren inneren Ester und dem Methylester der Tetraoxy-abietinsäure angestellt. Es wurden von beiden Substanzen je 30 mg in gleich grosse Röhrchen eingebracht und im Metallblock bei 0,02 mm Druck auf 210° erhitzt. Während der Methylester der Tetraoxy-abietinsäure nach 8 Minuten vollständig und unverändert aus dem erhitzten Teil des Röhrchens wegsublimierte, blieb der gesamte

¹⁾ Die erste Analyse stammt vom Versuch a und die übrigen zwei vom Versuch b.

²⁾ Helv. 24, 504 (1941).

dimere Ester nach 4 Stunden noch unverändert in dem erhitzten Röhrchen zurück.

Acetat der α -Tetraoxy-abietinsäure.

Dieses Acetat wird auf die gleiche Weise dargestellt wie das Acetat des dimeren inneren Esters. Es entsteht ein Monoacetat, das je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei ungefähr 200°¹⁾ schmilzt. Prismen aus verdünntem Methanol. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Substanz eine purpurrote Färbung. Von Bleitetraacetat wird sie nicht oxydiert.

3,631; 3,920 mg Subst. gaben 8,54; 9,19 mg CO₂ und 2,88; 3,14 mg H₂O

$C_{22}H_{36}O_7$ Ber. C 64,05 H 8,80%
Gef. „ 64,19; 63,98 „ 8,88; 8,96%

Bei der Acetylierung mit Pyridin-Acetanhydrid entstehen neben dem in Prismen krystallisierenden Produkt in geringer Menge farblose in Methanol schwer lösliche Nadeln vom Smp. etwa 240°, die wahrscheinlich mit einem von *Levy*²⁾ beschriebenen Präparate identisch sind.

Das Monoacetat der Tetraoxy-abietinsäure wird von Bleitetraacetat nicht oxydiert. Nach der Aufarbeitung erhält man ein farbloses Öl, das mit Schwefelsäure eine dunkelblaue Färbung gibt. Dieses Produkt wurde noch nicht näher untersucht.

Beim Kochen mit Zinkstaub in Xylol geht das Acetat in ein anderes Produkt über, das sich mit Schwefelsäure gelb färbt. Es krystallisiert aus Methanol, wurde aber noch nicht näher untersucht.

Oxydation der α -Tetraoxy-abietinsäure mit 1 Mol Bleitetraacetat zu einer Keto-trioxy-säure³⁾ (XIII).

3,7 g α -Tetraoxy-abietinsäure werden in 10–20 cm³ Eisessig gelöst und mit 300 cm³ einer 0,066-n. Lösung von Bleitetraacetat versetzt. Das Gemisch wird sofort im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur (etwa 40°) auf 40–60 cm³ eingengt, dann mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand (etwa 3 g) wird in drei gleiche Teile geteilt, die gesondert aufgearbeitet werden.

a) Ein Drittel wird mit 5 cm³ Eisessig versetzt und 5 Minuten lang gekocht. Die Lösung wird ganz eingedampft, der Rückstand in 3–5 cm³ Essigester aufgenommen und krystallisieren gelassen. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen, bei 204–205° schmelzenden, früher³⁾ als Keto-trioxy-abietinsäure beschriebenen Produktes beträgt 0,48 g.

b) Das zweite Drittel wird in Lauge gelöst und kurz erwärmt. Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des getrockneten Äthers

¹⁾ Vgl. Anm. 3 auf S. 496.

²⁾ Vgl. dazu *Ruzicka* und *Sternbach*, *Helv.* **21**, 565 (1938).

³⁾ Ergänzung zu *Helv.* **23**, 340 (1940).

zurückbleibende Rückstand wird mit 3—5 cm³ Essigester versetzt. Das aus diesem Anteil gewonnene krystalline Produkt wiegt 0,52 g.

c) Das letzte Drittel wird ohne weitere Behandlung in 3—5 cm³ Essigester gelöst. Das auf diese Weise gewonnene Produkt wiegt nur 0,18 g. Die Mutterlaugen werden eingedampft und mit Eisessig aufgeköcht. Bei weiterer Aufarbeitung lassen sich dann noch 0,35 g des Keto-trioxy-produktes isolieren.

Die Analysen sind in unserem mikrochemischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

63. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXII.

Note sur quelques particularités des spectres d'arc, en haute et en basse fréquence, jaillissant dans les mélanges gazeux renfermant des hydrocarbures

par **B.-P. Susz, H. Hoefer et E. Briner.**

(2. IV. 41.)

Les mémoires précédents ont fait ressortir les améliorations des rendements énergétiques atteints dans les synthèses au moyen de l'arc électrique lorsqu'on accroît la fréquence du courant. C'est ainsi que des rendements particulièrement élevés ont été enregistrés¹⁾ pour la formation de l'acide cyanhydrique dans les mélanges azote-hydrocarbure passant sous pression réduite dans l'arc à haute fréquence. A la suite de ces résultats, il nous a paru intéressant de déterminer les spectres d'émission des systèmes soumis à l'action de l'arc, en vue surtout d'examiner dans quelle mesure les particularités observées dans les spectres peuvent se rattacher au mécanisme de ces synthèses.

L'arc jaillit entre deux électrodes de cuivre dans un four portant une fenêtre en quartz transparente à la lumière ultraviolette. Le mélange gazeux, circulant à un débit le 10 litres par heure, sous des pressions de 20 à 45 mm. de mercure, comprenait deux ou plusieurs gaz, choisis parmi les suivants²⁾: azote, hydrogène, oxygène³⁾, oxyde de carbone, méthane, butane⁴⁾, hexane normal, octane normal et iso-octane (2,2,4-triméthylpentane).

¹⁾ *E. Briner et H. Hoefer*, *Helv.* **23**, 1054 (1940) et **24**, 188 (1941).

²⁾ Ce sont les mélanges qui ont été étudiés précédemment au point de vue des rendements énergétiques obtenus dans les synthèses (*E. Briner et H. Hoefer*, loc. cit. et *ibid.* **13**, 826 (1940)).

³⁾ Cet élément se trouve en des proportions de 1 à 2% dans l'azote industriel qui a été utilisé.

⁴⁾ Mélange industriel contenant principalement le butane normal.