

und zeitweiligem Aufschlämmen wurden die beiden Proben auf der Nutsche abgesaugt und so lange gewaschen, bis im Filtrat mit einer Diazoniumverbindung keine Färbung mehr zu beobachten war. Dann wurden die Proben erneut in Wasser aufgeschlämmt und dekantiert, bis die gleiche Prüfung negativ blieb, da hier und da noch kleinere Mengen der Azokomponente adsorbiert blieben und nur durch längeres Auswaschen zu entfernen waren. Hierauf wurden beide Suspensionen mit der gleichen Menge n. Na_2CO_3 und einer schwach kongosauren Lösung von tetrazotierter Benzidindisulfosäure (4,10-2,8) versetzt und geschüttelt. Beide Proben färbten sich sofort bräunlichrot, die Kontrolle hell, die oxydierte Probe sehr tief. Durch Waschen auf der Nutsche und öfters wiederholtes Aufschlämmen und Dekantieren wurden die Proben so lange gereinigt, bis die Waschwässer farblos blieben. Nach mehrwöchentlichem Stehen gab die Kontrolle keinen Farbstoff mehr im Suspensionswasser, wohl aber die oxydierte Probe. Gärung war in beiden Fällen auch nicht andeutungsweise zu bemerken. (Als inertes Desinficiens zur Verhinderung der Gärung bei Stärkesuspensionen bewährte sich der Zusatz einer Spur Kupferpulver.)

Der entsprechende Versuch mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure verlief identisch; die Färbungen waren hier hellbraun und tiefbraun. Über die mit den andern Hydrazinonaphtolmono- und disulfosäuren angestellten Versuche soll der Raumersparnis halber nicht berichtet werden; sie verliefen alle im Prinzip identisch.

Diese Mitteilung ist als eine vorläufige zu betrachten, die voraussichtlich von anderer Seite weitergeführt wird. Leider konnte eine Menge von Fragen, wie z. B. die Möglichkeit der Salzbildung mit basischen Farbstoffen an eventuell in der Stärke vorgebildeten Carboxylen, die Rolle der Adsorption, der Einfluss des p_H der Lösung auf die Hydrazinreaktion, Anlagerung von Carbonylreagenzien, wie z. B. HCN vor den beschriebenen Reaktionen zur Blockierung bestehender freier Carbonyle im Ausgangsmaterial, Reaktion der Hydrazine mit den Halbacetalen usw., nicht bearbeitet werden.

Basel, Rüttimeyerstrasse 43.

6. Zeitliche Folge der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand im Verlaufe einer Destillation

von **Werner Kuhn**.

(27. XI. 45.)

Quantitative Betrachtungen über die Vorgänge, welche sich bei der Destillation in einer Fraktioniersäule abspielen¹⁾, haben gezeigt, dass bei der Destillation eines binären Gemisches zwischen der relativen Konzentration des leichter flüchtigen Bestandteiles im Destillat γ_D und der relativen Konzentration desselben Bestandteiles in der Blase, γ_B , die Beziehung besteht:

$$\frac{\gamma_D}{1-\gamma_D} = \frac{\gamma_B}{1-\gamma_B} e^{n\delta} \quad (1)$$

¹⁾ W. Kuhn, Helv. **25**, 252 (1942); W. Kuhn und K. Ryffel, Helv. **26**, 1693 (1943).

Dabei ist δ der sogenannte Trennfaktor, eine im Falle schwer trennbarer Gemische kleine Grösse, und n die Zahl der in der Fraktioniersäule erreichten Trennstufen. Diese Zahl n oder n_{eff} hängt sowohl von den Abmessungen der Fraktioniersäule, als auch von den Betriebsbedingungen, insbesondere von der Destillationsgeschwindigkeit \bar{u} , vom Rücklaufverhältnis R , ausserdem aber im allgemeinen von γ_B sowie von der Grösse des Trennfaktors δ ab. Da sich γ_B im Laufe der Destillation ändert, wird dasselbe im allgemeinen auch für die in (1) vorkommende Trennstufenzahl n gelten, und es wird dann schwierig sein, quantitative Angaben über die zeitliche Folge der Zusammensetzung von Destillat und Rückstand im Verlaufe der Destillation zu geben. Indessen zeigt sich, dass die in der Säule erreichte Trennstufenzahl n , sobald das Rücklaufverhältnis R genügend gross (z. B. wesentlich grösser als $1/\gamma_B \cdot \delta$) gewählt wird, vom genauen Werte von R , sowie von γ_B und δ unabhängig wird.

Für diesen einfachsten Fall, der sich, wie gesagt, durch Wahl eines genügend grossen Rücklaufverhältnisses R stets verwirklichen lässt, bleibt, wenn die Destillationsgeschwindigkeit \bar{u} konstant gehalten wird, während des gesamten Destillationsvorganges die effektive Trennstufenzahl n konstant. Es ist nämlich, sofern nur $\bar{u} > 2D/r$ ist, die Trennstufenzahl n gleich

$$n = \frac{4 LD}{r^2 \bar{u}} \quad (2)$$

Es bedeutet dabei für den Fall eines aus einem kreiszylindrischen Rohre vom Radius r bestehenden Fraktionieraufsatzes L die Länge des Rohres, \bar{u} die mittlere Translationsgeschwindigkeit des im Rohr aufsteigenden Dampfes, D die Diffusionskonstante des Dampfes.

Für diesen Fall (konstant bleibendes n und δ) stellen wir die Frage nach der Zusammensetzung, also nach dem Reinheitsgrad der bei der Destillation in zeitlicher Folge auftretenden Destillate. Es ist nach (1) klar, dass bei positivem Wert des Trennfaktors δ die Konzentration γ_D des leichter flüchtigen Bestandteils im Dampfe immer grösser als die im Rückstand (γ_B) sein wird, dass aber die Trennung auch bei grossen Werten der Trennstufenzahl n nie unendlich scharf sein wird. Wir stellen also, grob gesagt, die Frage nach dem Umfang derjenigen Fraktionen, bei welchen das Destillat die im Ausgangsgemisch vorkommenden Bestandteile in vergleichbarer Menge nebeneinander enthält, oder die Frage nach der Breite des Gebietes, welches im Destillat vom praktisch reinen ersten zum praktisch reinen zweiten Bestandteil hinüberführt.

Als wesentliche Voraussetzung nehmen wir, um es zu wiederholen, an, dass das Rücklaufverhältnis so gross gewählt sei, dass sich die Trennstufenzahl n während des Trennvorganges nicht ändert.

Ferner setzen wir voraus, dass der Trennfaktor δ vom Mischungsverhältnis der Komponenten unabhängig sei, also während der Destillation konstant bleibt; und schliesslich wollen wir annehmen, dass die Menge des an der Wand oder in Dampfform in der Säule befindlichen Destillationsgutes gegenüber der Menge des in der Blase befindlichen Destillationsgutes vernachlässigt werden kann.

Das letztere ist dabei eine Annahme, welche in Wirklichkeit durchaus nicht so belanglos ist, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte: wenn die letzten Spuren des leicht flüchtigen Bestandteiles den Destillationsapparat verlassen, sammeln sie sich nach (1) in den oberen Teilen der Fraktioniersäule an und es ist dann nicht selbstverständlich, dass auch in diesem Falle noch die Menge des in der Kolonne befindlichen leicht flüchtigen Anteils gegenüber der Menge des in der Blase verbliebenen Anteils vernachlässigt werden kann. Da indessen bei einer gegebenen Kolonne die „unterwegs“ (an der Wand und im Dampf) befindliche Substanzmenge von der in der Blase befindlichen Gesamtsubstanzmenge nicht abhängt, ist es klar, dass wir die gestellte Forderung immer dadurch befriedigen können, dass die Grösse der Blase und die Menge des darin befindlichen Destillationsgutes hinreichend gross gewählt wird.

Es sei nun m_B die Menge der in die Blase zu Anfang des Versuchs eingeführten Substanz. Sie nimmt beim Fortschreiten der Destillation ab und sei in einem bestimmten Zeitpunkt gleich m_B . Die Menge an Destillat, welche zu einem bestimmten Zeitpunkt vorliegt, sei gleich m_D , wobei offenbar in jedem Zeitpunkt gelten wird

$$m_{B_0} = m_B + m_D \quad (2)$$

Ist im gegebenen Zeitpunkt die relative Konzentration an leicht flüchtiger Substanz in der Blase gleich γ_B , so ist die Gewichtsmenge an leicht flüchtiger Substanz in der Blase gleich $m_B \cdot \gamma_B$, an schwer flüchtiger Substanz gleich $m_B (1 - \gamma_B)$.

In einem nächstfolgenden kleinen Zeitabschnitt werde nun eine Substanzmenge dm durch Destillation entnommen. Nach (1) ist die relative Konzentration an leichter flüchtigem Bestandteil γ_D von γ_B verschieden, nämlich gleich

$$\gamma_D = \frac{\gamma_B}{\gamma_B + (1 - \gamma_B)e^{-n\delta}} \quad (3)$$

wie sich durch Auflösen von (1) nach γ_D ergibt. Bei Entnahme der Destillatmenge dm wird daher aus dem Destillationsapparat entfernt die Menge

$$\gamma_D \cdot dm = \frac{\gamma_B}{\gamma_B + (1 - \gamma_B)e^{-n\delta}} \cdot dm \quad (4)$$

an leicht flüchtiger Substanz und die Menge

$$(1 - \gamma_D) dm = \left[1 - \frac{\gamma_B}{\gamma_B + (1 - \gamma_B)e^{-n\delta}} \right] dm \quad (5)$$

an schwer flüchtigem Bestandteil.

Nach Entfernung der Destillatmenge dm ist daher die relative Konzentration der im Destillationsapparat verbleibenden Substanz nicht mehr gleich γ_B , sondern gleich

$$\frac{m_B \gamma_B - \frac{\gamma_B}{\gamma_B + (1 - \gamma_B) e^{-n\delta}} \cdot dm}{m_B \gamma_B - \frac{\gamma_B}{\gamma_B + (1 - \gamma_B) e^{-n\delta}} \cdot dm + m_B(1 - \gamma_B) - dm + dm \frac{\gamma_B}{\gamma_B + (1 - \gamma_B) e^{-n\delta}}}$$

Die mit der Entnahme der Substanzmenge dm verbundene Änderung der relativen Konzentration des Blaseninhaltes ist daher gleich

$$d\gamma_B = \frac{m_B \gamma_B - \frac{\gamma_B}{\gamma_B + (1 - \gamma_B) e^{-n\delta}} \cdot dm}{m_B - dm} - \gamma_B$$

oder, nach einiger Umformung:

$$d\gamma_B = \frac{\gamma_B}{m_B} \frac{\gamma_B + (1 - \gamma_B) e^{-n\delta} - 1}{\gamma_B + (1 - \gamma_B) e^{-n\delta}} \cdot dm \quad (6)$$

Da die als Destillat entnommene Substanzmenge einer gleich grossen Abnahme an in der Blase befindlicher Substanzmenge entspricht, haben wir

$$dm = -dm_B$$

zu setzen und wir erhalten daher aus (6):

$$\frac{dm_B}{m_B} = -\frac{d\gamma_B}{\gamma_B} \frac{\gamma_B(1 - e^{-n\delta}) + e^{-n\delta}}{\gamma_B(1 - e^{-n\delta}) - 1 + e^{-n\delta}} \quad (7)$$

oder nach einfacher Umformung:

$$\frac{dm_B}{m_B} = \frac{d\gamma_B}{\gamma_B} \frac{\gamma_B + \frac{1}{e^{n\delta} - 1}}{1 - \gamma_B} \quad (8)$$

Die Beziehung (8) ist eine Differentialgleichung, welche der Entnahme dm_B eine Verschiebung $d\gamma_B$ der Konzentration des Blaseninhaltes zuordnet. Die Integration liefert sofort:

$$\ln m_B = -\ln(1 - \gamma_B) + \frac{1}{e^{n\delta} - 1} \ln \gamma_B - \frac{1}{e^{n\delta} - 1} \ln(1 - \gamma_B) + \text{const.} \quad (9)$$

Die Integrationskonstante bestimmt sich daraus, dass zu Beginn der Destillation die Substanzmenge in der Blase gleich m_{B_0} und die Konzentration gleich γ_{B_0} sein soll (Anfangsbedingung). Es wird also

$$\text{const.} = \ln m_{B_0} + \ln(1 - \gamma_{B_0}) - \frac{1}{e^{n\delta} - 1} \ln \frac{\gamma_{B_0}}{1 - \gamma_{B_0}} \quad (10)$$

und wir erhalten:

$$\ln \frac{m_B}{m_{B_0}} = \ln \frac{1-\gamma_{B_0}}{1-\gamma_B} + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{\gamma_B}{\gamma_{B_0}} \frac{1-\gamma_{B_0}}{1-\gamma_B} \quad (11)$$

oder

$$\ln(1-\gamma_B) + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{1-\gamma_B}{\gamma_B} = \ln \frac{m_{B_0}}{m_B} + \ln(1-\gamma_{B_0}) + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{1-\gamma_{B_0}}{\gamma_{B_0}} \quad (12)$$

als Beziehung zwischen der relativen Konzentration γ_B des Blaseninhaltes, der Menge des noch vorhandenen Blaseninhaltes m_B , der Ausgangskonzentration γ_{B_0} und der Ausgangsmenge m_{B_0} .

Da wir uns bei der Destillation eher für die Konzentration im Destillat als für die im Blasenrückstand interessieren, führen wir in (12) an Stelle der Konzentration γ_B in der Blase die Konzentration im Destillat mit Hilfe von (1) ein. Wir erhalten

$$\gamma_B = \frac{\gamma_D}{\gamma_D + (1-\gamma_D) e^{n\delta}}; \quad (13)$$

$$1-\gamma_B = \frac{(1-\gamma_D) e^{n\delta}}{\gamma_D + (1-\gamma_D) e^{n\delta}}; \quad \frac{1-\gamma_B}{\gamma_B} = \frac{1-\gamma_D}{\gamma_D} e^{n\delta}$$

und durch Einsetzen in (12):

$$\ln \frac{1-\gamma_D}{\gamma_D + (1-\gamma_D) e^{n\delta}} + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{1-\gamma_D}{\gamma_D} =$$

$$\ln \frac{m_{B_0}}{m_B} - \frac{n\delta e^{n\delta}}{e^{n\delta}-1} + \ln(1-\gamma_{B_0}) + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{1-\gamma_{B_0}}{\gamma_{B_0}} \quad (14)$$

Die Beziehungen (12) und (14) gestatten uns, die relative Konzentration des leicht flüchtigen Bestandteils (und damit auch die des schwerer flüchtigen Bestandteils) zu einem beliebigen Zeitpunkt sowohl für den verbliebenen Blaseninhalt (γ_B) anzugeben, als auch für das in dem betreffenden Zeitpunkt am obern Ende der Säule zu entnehmenden Destillat (γ_D). Beide Grössen sind gegeben in Abhängigkeit von $n \cdot \delta$, von m_{B_0} und dem in dem gewählten Zeitpunkt noch verbliebenen Blaseninhalt m_B .

Wegen (2) ist

$$\frac{m_{B_0}}{m_B} = \frac{m_{B_0}}{m_{B_0} - m_D} = \frac{1}{1 - \frac{m_D}{m_{B_0}}}$$

so dass an Stelle von (12) und (14) auch gesetzt werden kann

$$\ln(1-\gamma_B) + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{1-\gamma_B}{\gamma_B} = \ln(1-\gamma_{B_0}) + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{1-\gamma_{B_0}}{\gamma_{B_0}} - \ln \left(1 - \frac{m_D}{m_{B_0}} \right) \quad (12a)$$

und

$$\ln \frac{1-\gamma_D}{\gamma_D + (1-\gamma_D) e^{n\delta}} + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{1-\gamma_D}{\gamma_D} =$$

$$\ln(1-\gamma_{B_0}) - \frac{n\delta e^{n\delta}}{e^{n\delta}-1} + \frac{1}{e^{n\delta}-1} \ln \frac{1-\gamma_{B_0}}{\gamma_{B_0}} - \ln \left(1 - \frac{m_D}{m_{B_0}} \right) \quad (14a)$$

Hier ist die relative Konzentration des leicht flüchtigen Bestandteils im verbliebenen Blaseninhalt (γ_B in 12a) bzw. in dem am oberen Ende der Säule zu entnehmenden Destillat (γ_D in 14a) in Abhängigkeit von $n\delta$, dann von der ursprünglichen Konzentration γ_B , des leichter flüchtigen Bestandteils, sowie vom Verhältnis m_D/m_{B_0} angegeben; m_D/m_{B_0} ist das Verhältnis der bis zu dem gewählten Augenblick bereits abdestillierten Substanzmenge (m_D) zu der ursprünglich eingesetzten Substanzmenge m_{B_0} . Dieses Verhältnis ist zu Anfang der Destillation gleich 0 und wird am Ende derselben gleich 1.

In den beigegebenen Figuren ist nun γ_D (Gehalt des im gewählten Augenblick abgehenden Destillats) und γ_B (Gehalt des im Augenblick verbliebenen Blaseninhalts) als Ordinate gegen m_D/m_{B_0} als Abszisse aufgetragen¹⁾. Den Gleichungen bzw. den Kurven kann die Antwort auf die eingangs gestellte Frage entnommen werden, wie sich die Zusammensetzung des Destillats im Laufe einer Destillation ändert, wenn die Zusammensetzung der Ausgangsmischung (γ_B) gegeben und $n\delta$ (Zahl der Trennstufen n mal Trennfaktor δ der nicht vervollkommenen Einzel-Destillation) konstant gehalten wird.

Aus Fig. 1 entnehmen wir, dass wir mit $n\delta = 0,3$ noch keine nennenswerten Trennungen erzielen können, dass wir aber in solchen Fällen kleine Mengen an Substanz, deren Zusammensetzung von der der Ausgangsmischung einigermaßen verschieden ist, am besten dadurch erhalten können, dass durch Destillation ein möglichst grosser Teil der eingesetzten Substanz entfernt wird; so sieht man z. B., dass für $n\delta = 0,3$ und $\gamma_{B_0} = 0,5$ nach Abdestillieren von 95% der eingesetzten Substanz ($\gamma_D/\gamma_{B_0} = 0,95$) ein Rückstand in der Blase von der Konzentration $\gamma_B = 0,275$, $1 - \gamma_B = 0,725$ verbleibt. Demgegenüber besitzen die ersten 5% der bei Beginn der Destillation übergehenden Substanz einen Wert von $\gamma_D = 0,57$, $1 - \gamma_D = 0,43$. Die gegenüber der Ausgangsmischung stärksten Verschiebungen sind also in der gegen Ende der Destillation in der Blase zu findenden Substanz anzutreffen.

Mit $n\delta = 1$ ist bereits eine stärkere Verschiebung der Zusammensetzung aber praktisch noch keine präparative Reindarstellung festzustellen (Fig. 2). Im Falle $n\delta = 5$, $\gamma_0 = 0,5$ bestehen die ersten 47% des übergehenden Destillats aus leicht flüchtigem Anteil von einem Reinheitsgrad von mehr als 90%, bei einem mittleren Reinheitsgrad von etwa 97% (Fig. 3). In diesem Falle können also etwa 94% der im Ausgangsgemisch enthaltenen leicht flüchtigen Substanz mit einem Reinheitsgrad von 97% erhalten werden. Analog steht es mit der schwerer flüchtigen Komponente.

¹⁾ Die Berechnung der Kurven ist von Herrn P. Massini durchgeführt worden. Es empfiehlt sich dabei, zunächst γ_B mit Hilfe von Gl. (12) oder (12a) auszurechnen, anschliessend das zugehörige γ_D auf Grund von Gl. (1).

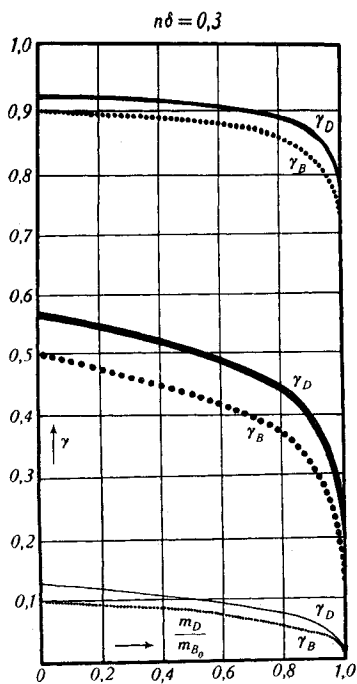


Fig. 1.

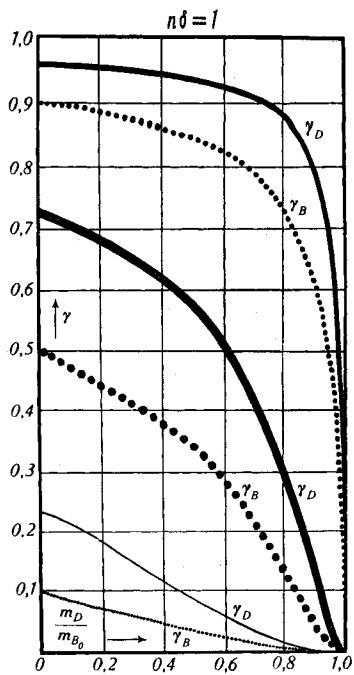


Fig. 2.

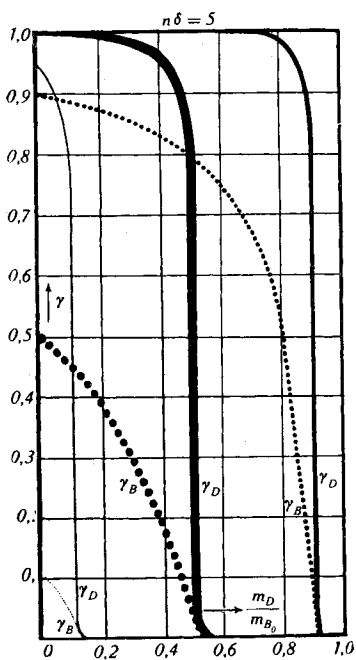


Fig. 3.

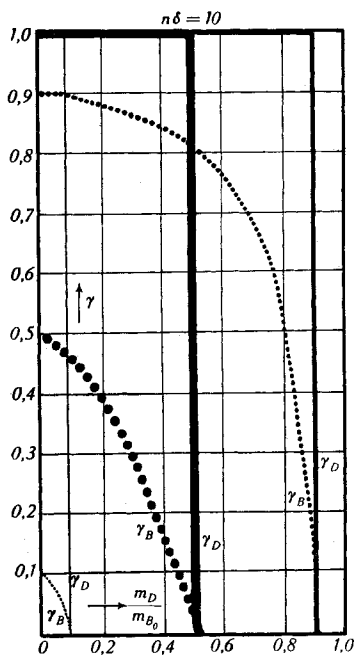


Fig. 4.

Text zu den Figuren.

Für die Figuren 1—4 sind der Reihe nach für $n\delta$ (Zahl der Trennstufen mal Trennfaktor der nicht vervollkommenen Einzeldestillation) die Werte 0,3; 1; 5 und 10 zugrunde gelegt. Als Abszisse ist $\frac{m_D}{m_{B_0}}$ aufgetragen (Menge der bis zum betreffenden Punkte als Destillat entnommenen Substanz, geteilt durch die ursprünglich eingesetzte Substanzmenge).

Als Ordinaten sind die Konzentrationen des leicht flüchtigen Bestandteils in der Blase (γ_B ; punktierte Kurven) und im übergehenden Destillat (γ_D ; ausgezogene Kurven) aufgetragen. Dabei sind in jeder Figur 3 verschiedene Ausgangskonzentrationen zugrunde gelegt, nämlich $\gamma_{B_0} = 0,1$ (schwache Kurven) $\gamma_{B_0} = 0,5$ (starke Kurven) und $\gamma_{B_0} = 0,9$ (mittelstarke Kurven).

Mit $n\delta = 10$ können beide Komponenten in praktisch 100-proz. Ausbeute vollständig voneinander getrennt werden (Fig. 4).

In einer nachfolgenden Arbeit sollen die entsprechenden Überlegungen und Ergebnisse für Gemische, welche aus beliebig vielen Komponenten bestehen, mitgeteilt werden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

7. Über Steroide.

46. Mitteilung¹⁾.

Ein einfacher Abbau der Gallensäuren-Seitenkette zur Methylketonstufe IV. Der Abbau der 3β -Oxy-*allo*-cholsäure und der 3α -Oxy-cholsäure (Lithocholsäure)

von Ch. Meystre und K. Miescher.

(29. XI. 45.)

In vorangehenden Arbeiten²⁾ berichteten wir über den Seitenkettenabbau der Desoxy-cholsäure und der Cholsäure, sowie der *allo*-Cholsäure nach unserem neuen Verfahren mit Bromsuccinimid. Hier beschreiben wir die Überführung der 3β -Oxy-*allo*-cholsäure und der Lithocholsäure (3α -Oxy-cholsäure) zu den betreffenden Methylketonen. Sehr wahrscheinlich kommen beide in der Natur vor und können als erste Reduktionsprodukte des Progesterons (und des Desoxy-corticosterons) angesehen werden. So ist das *allo*-Pregnanolon (IX), das von Hartmann und Wettstein³⁾, von Butenandt⁴⁾ sowie Slotta⁵⁾ und ihren Mitarbeitern im Corpus luteum entdeckt wurde,

¹⁾ 45. Mitt. siehe Helv. **28**, 1506 (1945).

²⁾ Die letzte siehe Helv. **28**, 1497 (1945).

³⁾ M. Hartmann und A. Wettstein, Helv. **17**, 1365 (1934).

⁴⁾ A. Butenandt und U. Westphal, B. **67**, 1440 (1934).

⁵⁾ K. H. Slotta, H. Ruschig und E. Fels, B. **67**, 1270 (1934).