

Dihydro-Derivat VII von VI: 90 mg VI wurden in Eisessig mit 40 mg 5-proz. Pt-Kohle bei Normaldruck während 2 Std. hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht, in Äther aufgenommen und mit verd. NaOH und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat betrug der spontan kristallisierende Ätherrückstand 85 mg. Aus Petroläther unter gutem Kühlen erhielt man kleine Nadeln vom Smp. 76—77°. Zur Analyse wurde eine Probe bei 140°/0,07 Torr destilliert.

| | | | |
|-----------------------------------|--------------|--------|-------------------|
| C ₁₇ H ₁₉ N | Ber. C 86,03 | H 8,07 | N 5,90% |
| (237,33) | Gef. ,, | 86,15 | ,, 7,98 ,,, 5,99% |

Mit VI wurde eine starke Smp.-Depression erhalten, mit VII vom Smp. 74—77° aus der Se-Dehydrierung betrug der Misch-Smp. 74—77°.

Pikrat von VII: kristallisiert aus Methanol-Wasser; zweimal umkristallisiert aus Äther-Petroläther, dunkelrote Kristalle vom Smp. 160—163°, löslich in Äther und Benzol. Misch-Smp. mit Pikrat vom Selen-Dehydrierungsprodukt: 160—162°.

Zusammenfassung.

Aus der Wurzelrinde von *Aspidosperma ulei* Mg. wurde in ca. 0,6-proz. Ausbeute ein bisher nicht beschriebenes Dihydro-carbazol-Alkaloid, Ulein genannt, isoliert, für welches auf Grund von Abbauresultaten verschiedene Strukturen diskutiert werden.

Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG., Bern
Leiter: Prof. Dr. G. Schönholzer.

135. Thermodynamische Messungen an Gemischen von Äthylbenzol mit Toluol und Methyläthylketon

von H. Arm, F. Hügli und R. Signer.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(25. V. 57.)

Über die Viskosität, den osmotischen Druck, die Lichtstreuung, die Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeit eines Polystyrols, einerseits gelöst in Toluol als einem guten Lösungsmittel und andererseits in Methyläthylketon als einem schlechten Lösungsmittel, liegen ausgedehnte vergleichende Untersuchungen vor¹⁾. Alle Messungen lassen erkennen, dass die Dichte der Molekelknäuel im schlechten Lösungsmittel höher ist als im guten Lösungsmittel. Zur Vertiefung des Verständnisses der verschiedenen Gestalten der gelösten Kettenmolekülen in den beiden Lösungsmitteln schien es uns nützlich, die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und isoliertem Kettenbaustein zu untersuchen. Als solchen wählten wir Äthylbenzol. In dieser Arbeit

¹⁾ Vgl. Report on Molecular-Weight Measurements of Standard Polystyrene Sample. II. International Union of Pure and Applied Chemistry. H. P. Frank & H. F. Mark, J. Polymer Sci. 17, 1 (1955).

wird über Mischungsenthalpien, Partialdrucke und Volumänderungen der binären Systeme Äthylbenzol-Toluol und Äthylbenzol-Methyläthylketon kurz berichtet²⁾. Es ist geplant, die Versuche auf Lösungen der Diphenylbutane und Triphenylhexane in den gleichen Lösungsmitteln auszudehnen.

Es wurden die reinsten käuflichen Qualitäten der drei Stoffe verwendet und aus jedem in einer wirksamen Destillierkolonne eine konstant siedende Mittelfraktion ausgesondert. Die physikalischen Konstanten der zu den Mischversuchen verwendeten Anteile sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Physikalische Konstanten der drei Stoffe bei 25°.

| | Äthylbenzol | Toluol | Methyläthylketon |
|---------------------------------------|-------------|--------|------------------|
| Dichte [g·cm ⁻³]. | 0,8628 | 0,8606 | 0,7996 |
| Brechungsindex n_D^{25} | 1,4935 | 1,4932 | 1,3765 |
| Viskosität η [cp] | 0,633 | 0,553 | 0,379 |
| Dampfdruck p [mm Hg] | 11,1 | 29,6 | 90,5 |

Die Mischungsenthalpien wurden in einem Kalorimeter bestimmt, das den von F. T. Gucker und Mitarbeitern³⁾ beschriebenen Apparaten ähnlich ist.

In einem der beiden mit Rührer versehenen Zwillingskolben aus Glas, die sich in einem gut wärmeabgeschirmten Raum von 25° befinden, nämlich in einem grossen Dewar-Gefäß, das von mehreren Wärmeisoliermänteln umgeben ist, werden die Komponenten gemischt. Im andern Zwillingskolben befindet sich die entsprechende Mischung bei 25°. Jeder Kolben besitzt 8 Stutzen, in denen die Lötstellen von 74 Thermoelementen aus Kupfer-Konstanten eingebaut sind. Die vom Moment der Mischung an über 3 Min. ansteigende und dann durch Wärmeausgleich mit einer Halbwertszeit von ca. 30 Min. abfallende Thermospannung wird mit einer Messbrücke Philips P. R. 2200 A/21 registriert. Im Mischgefäß wird nach dem Wiedererreichen der Temperatur von 25° mit einer eingeschmolzenen Platinheizspirale soviel Joule'sche Wärme erzeugt, dass eine zweite Spannungs-Zeit-Kurve entsteht, die der ersten, durch die Mischungsenthalpie verursachten, möglichst gleich ist. Aus den beiden Spannungszeitkurven und der Stromwärme lässt sich die Mischungsenthalpie bestimmen. In der Tab. 2 sind die bei den Mischversuchen verwendeten Molzahlen an Äthylbenzol (n_1) und Methyläthyläthylketon (n_2) eingetragen, ferner die daraus berechneten Molenbrüche an Äthylbenzol (x_1) und Methyläthylketon (x_2). Δh ist die mit den Molzahlen n_1 und n_2 beobachtete Enthalpieänderung in Joule und ΔH_M die daraus berechnete integrale Mischungsenthalpie, als der Wärmebetrag, der beim Mischen von x_1 Molen Äthylbenzol mit x_2 Molen Methyläthylketon unter Abkühlung ungesetzt wird. ΔH_M ist in kleinen cal angegeben. Die Fehlergrenze der Δh - und ΔH_M -Werte ist nicht über 5%.

Die integralen Mischungsenthalpien des Systems Äthylbenzol-Toluol sind sehr viel kleiner als die des Systems Äthylbenzol-Methyl-

²⁾ Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von H. Arm, Das thermodynamische Verhalten von Mischungen des Äthylbenzols mit Toluol, bzw. Methyläthylketon. Bern 1957. Mikrofilme der ungekürzten Dissertation erhältlich bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **58**, 2118 (1936); **61**, 459 (1939).

äthylketon (Tab. 2). Für den Molenbruch 0,5 wurde mit der beschriebenen Versuchsanordnung für das System Äthylbenzol-Toluol ein positiver Wert von $1,6 \pm 0,8$ cal gefunden.

Tabelle 2.

Integrale Mischungsenthalpien ΔH_M von Äthylbenzol und Methyläthylketon in Abhängigkeit der Molenbrüche x_1 und x_2 .

| Molzahlen der Komponenten | | Molenbrüche | | Δh Joule | ΔH_M cal |
|---------------------------|-------|-------------|-------|---------------------|---------------------|
| n_1 | n_2 | x_1 | x_2 | | |
| 0,264 | 0,034 | 0,886 | 0,114 | 19,5 | 15,6 |
| 0,227 | 0,079 | 0,742 | 0,258 | 33,5 | 26,1 |
| 0,199 | 0,116 | 0,632 | 0,368 | 37,4 | 28,4 |
| 0,187 | 0,131 | 0,588 | 0,412 | 33,7 | 25,3 |
| 0,142 | 0,190 | 0,428 | 0,572 | 31,6 | 22,7 |
| 0,114 | 0,194 | 0,370 | 0,630 | 26,0 | 20,2 |
| 0,073 | 0,281 | 0,208 | 0,792 | 19,8 | 13,4 |
| 0,028 | 0,361 | 0,072 | 0,928 | 10,4 | 6,4 |

Die Dampfdrucke und Partialdrucke wurden in einer Apparatur bestimmt, wie sie G. Kortüm⁴⁾ beschrieben hat.

Beim System Äthylbenzol-Methyläthylketon wurde die Flüssigkeitszusammensetzung unter Verwendung von Eichkurven refraktometrisch, beim System Äthylbenzol-Toluol viskosimetrisch ermittelt⁵⁾.

Tabelle 3.

Gesamtdruck und Partialdrucke von Äthylbenzol-Methyläthylketon-Mischungen in Abhängigkeit des Molenbruches x_1 von Äthylbenzol in der flüssigen Phase.

| x_1 | Drucke in mm Hg | | |
|-------|-----------------|---------------|------------------|
| | Gesamtdruck | Partialdrucke | |
| | | Äthylbenzol | Methyläthylketon |
| 0,000 | 90,5 | 0,0 | 90,5 |
| 0,086 | 85,5 | 3,1 | 82,4 |
| 0,194 | 77,7 | 3,6 | 74,1 |
| 0,291 | 70,8 | 4,7 | 66,1 |
| 0,404 | 61,7 | 4,8 | 56,9 |
| 0,494 | 56,6 | 4,9 | 51,7 |
| 0,538 | 52,9 | 5,7 | 47,2 |
| 0,661 | 43,3 | 6,5 | 36,8 |
| 0,733 | 38,4 | 8,2 | 30,2 |
| 0,854 | 27,8 | 7,3 | 20,5 |
| 0,939 | 19,1 | 9,4 | 9,7 |
| 1,000 | 11,1 | 11,1 | 0,0 |

⁴⁾ Chem. Ing. Tech. **22**, 453 (1950).

⁵⁾ Die Viskositätsmessungen verdanken wir Herrn M. Renold.

In der Tab. 3 sind die an Äthylbenzol-Methyläthylketon-Mischungen bei 25° beobachteten Drucke wiedergegeben. Die Fehlergrenze beträgt etwa $\pm 0,3$ mm Hg. In Tab. 4 sind die aus den beobachteten Gesamtdrucken unter Verwendung der Gleichung von *Duhem-Margules* ermittelten Partialdrucke enthalten, wobei das graphische Integrationsverfahren von *Ch. G. Boissonnas*⁶⁾ zur Anwendung kam.

Tabelle 4.

Aus dem Gesamtdruck nach *Duhem-Margules* ermittelte Partialdrucke des Systems Äthylbenzol-Methyläthylketon.

| x_1 | Drucke in mm Hg | | |
|-------|-----------------|---------------|------------------|
| | Gesamtdruck | Partialdrucke | |
| | | Äthylbenzol | Methyläthylketon |
| 0,000 | 90,5 | 0,0 | 90,5 |
| 0,100 | 84,1 | 1,6 | 82,5 |
| 0,200 | 77,2 | 2,6 | 74,6 |
| 0,300 | 70,1 | 3,7 | 66,4 |
| 0,400 | 62,9 | 4,8 | 58,1 |
| 0,500 | 55,7 | 5,7 | 50,0 |
| 0,600 | 48,4 | 6,7 | 41,7 |
| 0,700 | 40,7 | 7,5 | 33,2 |
| 0,800 | 32,6 | 8,7 | 23,9 |
| 0,900 | 23,1 | 9,9 | 13,2 |
| 1,000 | 11,1 | 11,1 | 0,0 |

Tab. 5 enthält die aus den Partialdrucken berechneten Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von x_1 , dem Molenbruch des Äthylbenzols in der flüssigen Phase.

Tabelle 5.

Aktivitätskoeffizienten f_1 von Äthylbenzol und f_2 von Methyläthylketon.

| x_1 | f_1 | f_2 |
|-------|-----------------|-------------------|
| 0,10 | 1,4 \pm 0,1 | 1,016 \pm 0,001 |
| 0,20 | 1,19 \pm 0,05 | 1,032 \pm 0,002 |
| 0,30 | 1,12 \pm 0,05 | 1,049 \pm 0,003 |
| 0,40 | 1,07 \pm 0,04 | 1,072 \pm 0,004 |
| 0,50 | 1,03 \pm 0,04 | 1,107 \pm 0,005 |
| 0,60 | 1,00 \pm 0,03 | 1,15 \pm 0,01 |
| 0,70 | 1,00 \pm 0,03 | 1,22 \pm 0,01 |
| 0,80 | 1,00 \pm 0,02 | 1,32 \pm 0,01 |
| 0,90 | 1,00 \pm 0,02 | 1,47 \pm 0,01 |

Tab. 6 zeigt die am System Äthylbenzol-Toluol bei 25° gemessenen Gesamt- und Partialdrucke. Die Fehlergrenze ist hier 0,2 mm Hg.

⁶⁾ Helv. 22, 541 (1939).

Tabelle 6.

Gesamtdruck und Partialdrucke von Äthylbenzol-Toluol-Mischungen in Abhängigkeit des Molenbruches x_1 von Äthylbenzol in der flüssigen Phase.

| x_1 | Drucke in mm Hg | | |
|-------|-----------------|---------------|--------|
| | Gesamtdruck | Partialdrucke | |
| | | Äthylbenzol | Toluol |
| 0,00 | 29,6 | 0,0 | 29,6 |
| 0,14 | 27,1 | 1,6 | 25,5 |
| 0,29 | 24,5 | 2,7 | 21,8 |
| 0,62 | 18,5 | — | — |
| 0,84 | 14,1 | 9,1 | 5,0 |
| 1,00 | 11,3 | 11,3 | 0,0 |

In diesem System sind die Partialdrucke beider Komponenten im Rahmen der Fehlergrenze proportional zu den Molenbrüchen. Die Aktivitätskoeffizienten weichen also nicht von 1 ab.

Die Dichten von Äthylbenzol-Methyläthylketon-Mischungen finden sich in Tab. 7. Auf entsprechende Messungen an Äthylbenzol-Toluol-Mischungen wurde wegen der kleinen Dichteunterschiede der Komponenten verzichtet.

Tabelle 7.

Dichten von Äthylbenzol-Methyläthylketon-Mischungen in Abhängigkeit des Molenbruches x_1 von Äthylbenzol.

| x_1 | 0,000 | 0,076 | 0,156 | 0,243 | 0,333 | 0,430 | 0,539 | 0,642 | 0,757 | 0,875 | 1,000 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Dichte | 0,7996 | 0,8064 | 0,8132 | 0,8200 | 0,8265 | 0,8331 | 0,8398 | 0,8457 | 0,8516 | 0,8572 | 0,8628 |

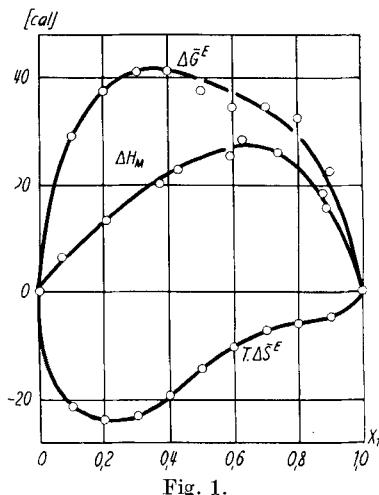


Fig. 1.

In Fig. 1 sind für das System Äthylbenzol-Methyläthylketon einige für den Mischvorgang charakteristische thermodynamische

Grössen graphisch dargestellt. ΔH_M ist die kalorimetrisch bestimmte integrale molare Mischungsenthalpie (vgl. Tab. 2). $\Delta \bar{G}^E$, die mittlere molare freie Zusatzenthalpie, ist aus den Dampfdrucken nach der Formel

$$\Delta \bar{G}^E = R \cdot T (x_1 \cdot \ln f_1 + x_2 \cdot \ln f_2)$$

berechnet. Das Produkt aus absoluter Temperatur T und mittlerer molarer Zusatzentropie $\Delta \bar{S}^E$ ergibt sich als Differenz von ΔH_M und $\Delta \bar{G}^E$.

Die analoge Figur für das System Äthylbenzol-Toluol würde drei fast horizontale Geraden ergeben.

Einem der Autoren, *F. Hügli*, wurde die Mitwirkung an dieser Arbeit durch ein Stipendium des *Schweiz. Nationalfonds*, vermittelt durch die *Forschungskommission der Universität Bern*, und durch Mittel der *Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern*, ermöglicht.

Zusammenfassung.

Es wurden die Mischungsenthalpien, die Gesamt- und Partialdrucke sowie die Dichten der binären Mischungen von Äthylbenzol mit Methyläthylketon und Toluol bestimmt.

Institut für Allgemeine und Spezielle Organische
Chemie der Universität Bern.

136. Isolierung und Charakterisierung von bisher unbekannten Inhaltsstoffen aus dem Neutralteil des frischen Baldrians.

2. Mitteilung über *Valeriana*¹⁾

von A. Stoll, E. Seebeck und D. Stauffacher.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(25. V. 57.)

A. Einleitung. Wie wir in unserer ersten Mitteilung berichtet haben, konnten aus den frischen Wurzeln und Rhizomen von *Valeriana officinalis L.* Hesperitinsäure, Behensäure und zwei bisher unbekannte Säuren, die Acetylvalerenolsäure ($C_{17}H_{24}O_4$) und die Valerenäsäure ($C_{15}H_{22}O_2$) isoliert werden²⁾. Von diesen besitzt die Valerenäsäure auf den isolierten Kaninchen-Dünndarm eine spasmolytische Wirkung,

¹⁾ 1. Mitteilung: A. Stoll & E. Seebeck, Liebigs Ann. Chem. **603**, 158 (1957).

²⁾ Wie wir soeben aus einer privaten Mitteilung von Herrn Dr. E. Cionga aus Bukarest erfahren, hat er schon 1935 aus Baldrian unter anderem drei Säuren isoliert, welche mit unserer Valerenäsäure, Valerenolsäure (einem Spaltprodukt der genuinen Acetyl-valerenolsäure) und Hesperitinsäure identisch sein könnten. Der grösste Teil seiner Dissertation über Baldrian ist in den C. r. hebd. Séances Acad. Sci. [200, 780 (1935), 201, 1152 (1935)] veröffentlicht worden. Da die obigen Säuren darin unerwähnt blieben und demzufolge auch nirgends referiert worden sind, hatten wir von diesen Untersuchungen bis heute keine Kenntnis.