

RÉSUMÉ

Contrairement à ce qui avait été admis, l'acétylation de l'acide pyruvique par l'anhydride acétique fournit l'énolacétate sous forme d'un mélange d'anhydrides mixtes avec des acides saturés et non saturés, et non sous forme d'acide libre.

Au cours de cette acétylation il se forme une quantité importante d'acide O-acétyllactique, en partie à l'état libre, en partie sous forme d'anhydrides.

Institut de chimie, Université, Neuchâtel

214. Celluloseaffinität von Polyendicarbonsäuren vom Typ des Crocetins und von quaternären Ammoniumverbindungen¹⁾

6. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen²⁾

von Roswitha Wirz und Hch. Zollinger³⁾

(19. VIII. 60)

1. *Problemstellung.* Seit der Jahrhundertwende ist die Frage, wie die Färbung der Baumwolle mit Direktfarbstoffen zustande kommt, in einer grossen Zahl von Publikationen von verschiedenen Standpunkten aus behandelt worden.

RUGGLI und Mitarbeiter versuchten, Beziehungen zwischen Farbstoffkonstitution und Substantivität aufzuzeigen⁴⁾⁵⁾. Durch Diazotieren von I-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure), Kuppeln mit einer zweiten I-Säuremolekel und Wiederholung dieser Operation stellte RUGGLI z. B. eine Reihe «azohomologer» Farbstoffe dar, deren Substantivität er verglich⁵⁾. Die Molekelvergrösserung wirkte sich nur bis zu dem aus 3 I-Säuremolekeln aufgebauten Farbstoff substantivitätserhöhend aus. Bei höheren Homologen stellte er einen Rückgang der Substantivität fest. RUGGLI's Untersuchungen führten jedoch zu keinen allgemein gültigen Aussagen über die Beziehungen zwischen Farbstoffkonstitution und Substantivität, weil die Versuche mit Farbstofftypen von relativ kompliziertem Bau durchgeführt wurden und weil die Auswertung der Ergebnisse auf Grund einer ungeeigneten Substantivitätsdefinition erfolgte⁴⁾. Vor allem erlauben die Versuche von RUGGLI nicht, die Frage zu entscheiden, ob die Substantivität eine Funktion der Zahl der Doppelbindungen, der Molekelgrösse, der Zahl gewisser Gruppen (z. B. $-N=N-$, OH oder SO_3H) oder einer Kombination dieser Parameter ist.

Wir waren bestrebt, den Einfluss eines einzelnen Strukturmerkmals auf die Substantivität an möglichst einfach gebauten Verbindungen zu untersuchen. Deshalb verwendeten wir Polyendicarbonsäuren vom Typus der Naturfarbstoffe Bixin und

¹⁾ Auszug aus der Diss. ROSWITHA WIRZ, Universität Basel 1960.

²⁾ 5. Mitteilung: B. KRAZER & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **43**, (1960).

³⁾ Neue Adresse: Technisches-chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

⁴⁾ P. RUGGLI & S. M. PESTALOZZI, *Helv.* **9**, 364 (1926).

⁵⁾ P. RUGGLI & A. ZIMMERMANN, *Helv.* **14**, 127 (1931); P. RUGGLI & O. BRAUN, *Helv.* **76**, 858, 873 (1933).

Crocerin. Unser Ausgangspunkt war die durch SCHIRM⁶⁾ ausgesprochene Hypothese, dass die Substantivität der Direktfarbstoffe auf das ihnen gemeinsame vielgliedrige System konjugierter Doppelbindungen zurückzuführen sei. SCHIRM äusserte die Vermutung, dass deren Zahl in einem substantiven Farbstoff mindestens acht betragen müsse. Als besonders wirksam betrachtete er linear aufeinander folgende Doppelbindungen. Obwohl bereits einige Versuche zur Bestätigung der SCHIRM'schen Hypothese unternommen wurden⁷⁾, fehlte bis jetzt eine auf einer strengen Substantivitätsdefinition aufgebaute Untersuchung dieses Problems.

In neuerer Zeit hat besonders VICKERSTAFF⁸⁾ darauf hingewiesen, dass Substantivität ein thermodynamischer, d. h. energetischer Begriff ist, der nur durch Färbegleichgewichtsbestimmungen korrekt erfasst werden kann. Andersartige Grundlagen, die kürzlich von WEGMANN⁹⁾ postuliert wurden, widersprechen der Definition der chemischen Affinität, wie sie von der physikalischen Chemie festgelegt wurde¹⁰⁾. Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Substantivitäten basieren durchwegs auf Gleichgewichtsmessungen. Der Färbemechanismus von Polyendicarbonsäuren auf Baumwolle ist jedoch noch nicht sicher bekannt¹¹⁾. Aus diesem Grund konnten wir die von VICKERSTAFF als Mass für die Substantivität vorgeschlagene Affinität^{8a)} nicht berechnen, sondern mussten uns darauf beschränken, eine relative Masszahl dafür anzugeben.

Wir interessierten uns zudem für die *Art der Bindungskräfte* zwischen Cellulose und Farbstoff. Über die Natur dieser Kräfte stehen sich hauptsächlich zwei Ansichten gegenüber: die Wasserstoffbrückentheorie^{8b)} und die Auffassung, dass VAN DER WAALS'sche Kräfte¹²⁾ zwischen Farbstoff und Substrat wirksam sind.

2. *Farbstoffkonstitution und Substantivität.* Die Darstellung der Polyendicarbonsäuren IIa bis VIIIa gelang durch Übertragung der von ISLER und Mitarbeitern¹³⁾ zur Synthese von Norbixin-diäthylester angewandten WITTIG-Reaktion auf andere Ausgangsprodukte und Verseifung der erhaltenen Diester. Die Säure Ia wurde auf einem anderen Weg dargestellt¹⁴⁾.

Mit den Dinatriumsalzen der Säuren Ia bis VIIIa färbten wir Baumwolle unter Standardbedingungen¹⁴⁾ bis zur Erreichung des Färbegleichgewichtes. Darauf wurde der in Lösung zurückgebliebene Farbstoff (F_L) kolorimetrisch bestimmt. Da mit teilweiser Zersetzung der Polyverbindungen gerechnet werden musste, wurde ein Teil der Färbeflotte als Blindflotte gleich lange wie die Färbung behandelt und kolorimetriert. Die Farbstoffaufnahme ergab sich aus der Differenz zwischen dem Gehalt der gekochten Blindflotte und dem der Färbeflotte.

⁶⁾ E. SCHIRM, J. prakt. Chem. [2] 144, 69 (1935).

⁷⁾ H. H. HODGSON & P. F. HOLT, J. Soc. Dyers Col. 53, 175 (1937); E.-A. SACK & P. PETITCOLAS, Chim. et Industrie 45, Nr. 3bis, 313 (1941); B. M. BOGOSLOVSKII & N. D. CHAPLINA, Chem. Abstr. 36, 4341 (1942).

⁸⁾ T. VICKERSTAFF, The Physical Chemistry of Dyeing, 2. Aufl. London 1954, a) S. 102, b) S. 179.

⁹⁾ J. WEGMANN, Textil-Rdsch. 74, 631 (1959).

¹⁰⁾ HCH. ZOLLINGER, Textil-Rdsch. 75, 75 (1960).

¹¹⁾ Es ist z. B. noch nicht aufgeklärt worden, ob Polyendicarbonsäuren als freie Säuren, als ein- oder als zweibasische Anionen adsorbiert werden.

¹²⁾ Vgl. Zusammenfassung von HCH. ZOLLINGER, Chemie der Azofarbstoffe, Basel 1958, S. 276–278.

¹³⁾ O. ISLER, H. GUTMANN, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER & P. ZELLER, Helv. 40, 1242 (1957).

¹⁴⁾ Vgl. exp. Teil.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse unserer Versuche zusammengestellt. In der letzten Kolonne ist das Verhältnis des Farbstoffanteils, der sich nach Erreichung des Gleichgewichts auf der Faser befindet (F_F), zu dem noch in Lösung befindlichen Farbstoff (F_L) eingetragen. Dieses Verhältnis bezeichnen wir als relative Substantivität.

Die Werte für die Farbstoffe Ia bis VIa zeigen, dass diese Substantivität mit der Länge der Polyenkette zunimmt. Bei der Verbindung Ia ist die Substantivität so gering, dass sie nicht mehr genau bestimmt werden kann.

Da die Substantivität bei den Verbindungen Ia bis VIa hauptsächlich von der Zahl der Doppelbindungen abhängt, darf angenommen werden, dass bei der Fixierung der Farbstoffe an die Cellulose VAN DER WAALS'sche Kräfte massgebend beteiligt sind. Die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylgruppen der Farbstoffe und den Hydroxylgruppen der Cellulose ist aber nicht auszuschliessen.

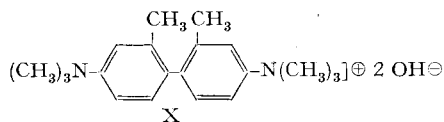
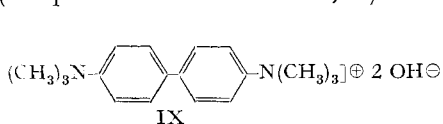
Tabelle 1. Substantivität von Polyendicarbonsäure-dinatriumsalzen

Farbstoffnummer	Konstitution (überall <i>all-trans</i> -Konfiguration)	Zahl der Doppel- u. Dreifachbindungen	Relative Substantivität F_F/F_L
Ia		3	(0,015)
IIa		5	0,11
IIIa		5	0,11
IVa		7	0,24
Va		7	0,36
VIa		9	0,59
VIIa		6+1	0,49
VIIIa		6+1	0,53

Ein Merkmal vieler Direktfarbstoffe ist ihre grosse Ausdehnung in einer Dimension. MEYER¹⁵⁾ kam durch seine Studien über den Cellulosefeinbau zum Schluss, dass eine langgestreckt-kettenförmige Farbstoffmolekel von der analog gebauten Cellulose besonders stark festgehalten werden kann. Ein Beispiel gegen die Allgemeingültigkeit dieser Auffassung liefern die Resultate unserer Färbversuche mit den Verbindungen IVa, Va, VIIa und VIIIa. Die Farbstoffe ohne Dreifachbindungen (IVa und Va) besitzen vollständig linearen Bau. Ihre Kalottenmodelle sind stangenförmig. Farbstoffe VIIa und VIIIa dagegen zeigen eine durch die zentrale Dreifachbindung bedingte doppelte Knickung. Trotzdem ist die Substantivität dieser Verbindungen grösser als die ihrer Doppelbindungsanaloge, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Interessant ist, dass auch der oft festgestellte Zusammenhang zwischen Farbe und Substantivität hier durchbrochen wird. Die Verbindungen mit Dreifachbindung absorbieren bei kürzeren Wellenlängen, sind aber substantiver als diejenigen mit zentraler Doppelbindung.

Über die Beziehungen zwischen Substantivität und papierchromatographischem Verhalten von Polyendicarbonsäuren werden wir an anderer Stelle¹⁶⁾ berichten.

3. *Adsorption quaternärer Ammoniumsalze an Cellulose.* Im Zusammenhang mit der Frage, ob für das Auftreten von Substantivität Wasserstoffbrücken zwischen dem Farbstoff und der Cellulose wesentlich sind, untersuchten wir die Adsorption von Diphenylen-4,4'-bis-trimethylammoniumhydroxyd (bis-quaternisiertes Benzidin, IX) und 2,2'-Dimethyl-diphenylen-4,4'-bis-trimethylammoniumhydroxyd (bis-quaternisiertes m-Tolidin, X).



Diese zwei Verbindungen besitzen weder freie Elektronenpaare noch zur Bildung von H-Brücken befähigte Wasserstoffatome. Mit wässrigen Lösungen dieser Hydroxyde behandelten wir Baumwolle in Gegenwart von 20 Gew.-% Kochsalz bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Faser und Lösung¹⁴⁾. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. *Substantivität von quaternisiertem Benzidin und m-Tolidin*

Temperatur °C	Aufgezogene Menge in % der eingesetzten Verbindungen	
	Benzidin- verbindung IX	m-Tolidin- verbindung X
35°	10,8	5
45°	10,8	
55°	10,8	
75°	9,9	0
87–89°	12,3	

¹⁵⁾ K. H. MEYER, *Melliand Textilber.* 9, 573 (1928).

¹⁶⁾ R. WIRZ & H. CH. ZOLLINGER, *Verh. Naturforsch. Ges. Basel* 72, (1961), in Vorbereitung.

Bei 35° werden beide Verbindungen von Baumwolle adsorbiert, obwohl sie keine H-Brücken bilden können. Das ist ein eindeutiger Nachweis dafür, dass für die Substantivität keine Wasserstoffbrücken erforderlich sind. Für die Bindung der Substanzen IX und X an die Cellulose gibt es folgende Möglichkeiten:

1. Die Kationen von IX und X können durch elektrostatische Anziehung von der negativ aufgeladenen Cellulose festgehalten werden. Die beiden Kationen besitzen dieselbe Anzahl positiver Ladungen. Wenn ausschliesslich die elektrostatische Anziehung für die Adsorption verantwortlich wäre, müssten IX und X ungefähr dieselbe Substantivität haben. Dies ist nicht der Fall. Die elektrostatische Anziehung ist deshalb nicht die alleinige Ursache der Affinität.

2. Wenn VAN DER WAALS'sche Kräfte bei der Adsorption an die Cellulose massgebend beteiligt sind, muss die planar gebaute Verbindung grössere Affinität besitzen als die nicht planare Verbindung X. Ein Vergleich der bei 35° bestimmten Substantivitäten zeigt, dass dies zutrifft. Die Verbindungen IX und X sind in ihrem Verhalten dem Benzopurpurin 4 B und seinem meta-Isomeren qualitativ vergleichbar¹⁷⁾.

Beim quaternisierten Benzidin steigt im Gegensatz zur Theorie⁸⁾ die Substantivität mit der Temperatur. Da diese Adsorptionsversuche in Gegenwart von Kochsalz durchgeführt wurden, ist die Erklärung naheliegend, dass bei niedriger Temperatur Aggregationseffekte die Substantivität herabsetzen¹⁸⁾. Solche vorgelagerten Aggregationsgleichgewichte sind vermutlich auch die Ursache für das Auftreten eines Substantivitätsmaximums in der Reihe von I-Säure-Farbstoffen, welche RUGGLI⁵⁾ untersuchte: Mit zunehmender Molekelgrösse (bzw. Zahl konjugierter Doppelbindungen) steigt sowohl die Affinität zu Cellulose als auch die Aggregationstendenz. Da bei Substantivitätsgleichgewichten immer nur *eine* Farbstoffmolekel im System beteiligt ist, bei Aggregationen jedoch mindestens zwei (Aggregation = Affinität zweier oder mehrerer Farbstoffmolekeln zueinander), ist es verständlich, dass die Aggregation bei Vergrösserung der Molekel stärker zunimmt als die Celluloseaffinität.

Experimenteller Teil¹⁹⁾

1. *Darstellung der Polyendicarbonsäuren.* – 2,7-Dimethyl-octatrien-(2,4,6)-disäure-(1,8) (Ia). Ein Gemisch von 2 g 2,7-Dimethyl-octatrien-(2,4,6)-dial-(1,8)²⁰⁾, 3,7 g Silberoxyd, 6,2 ml 10-proz. Natronlauge und 12 ml Wasser wurde 8 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die mit Wasser auf 100 ml verdünnte Suspension wurde aufgeköcht, filtriert und der Rückstand nochmals mit verdünnter Natronlauge ausgeköcht. Aus den vereinigten Filtraten wurde die freie Säure durch verdünnte Salpetersäure (1:2) ausgefällt: 1,83 g Rohprodukt, daraus durch mehrmaliges Extrahieren mit wenig Äthanol 1,3 g fast farblose Säure.

¹⁷⁾ Vgl. L. H. GRIFFITHS & S. M. NEALE, Trans. Faraday Soc. 30, 395 (1934).

¹⁸⁾ Vgl. S. LENKER & J. E. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 57, 504 (1935).

¹⁹⁾ Die Smp. sind, wenn nichts anderes vermerkt ist, in der offenen Kapillare bestimmt und korrigiert. Die Smp. der Ester wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt. Alle Analysen und Absorptionsmaxima-Messungen wurden in den Laboratorien der CIBA AKTIENGESellschaft, Basel, ausgeführt.

²⁰⁾ Wir danken den Herren Dr. O. ISLER und P. ZELLER, F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A. G., Basel, die uns mehrere Polyendialdehyde zur Verfügung stellten.

Zur Darstellung eines analysenreinen Produktes führten wir die Säure in ihren *Dimethylester* über²¹⁾: Lange farblose Nadeln aus Methanol, Smp. 134–135° (unkorr.).

$C_{12}H_{16}O_4$ Ber. C 64,27 H 7,19% Gef. C 64,15 H 7,29%

Aus 830 mg Ester wurden nach Verseifung mit 312 ml 2N Natronlauge durch Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser 570 mg reine *Säure* als farbloses, feinkristallines Pulver erhalten, Smp. 305° (unkorr., unter Zersetzung).

$C_{10}H_{12}O_4$ Ber. C 61,21 H 6,17% Gef. C 61,45 H 6,28%

*Polyendicarbonsäuren I Ia bis VII Ia*²²⁾. Die Dimethylester (b) der Polyendicarbonsäuren Ia bis VII Ia wurden nach der von ISLER und Mitarbeitern für die Synthese von Norbixin-diäthylester angegebenen Methode dargestellt¹³⁾.

*4,9-Dimethyl-dodecapentaen-(2,4,6,8,10)-disäure-(1,12)-dimethylester (IIb)*²³⁾: Aus 1,50 g 2,7-Dimethyl-octatrien-(2,4,6)-dial-(1,8)²⁰⁾ wurden 1,80 g Dimethylester IIb erhalten. Smp. 166,5–168°, glänzende Blättchen aus Methylenchlorid²⁴⁾.

$C_{16}H_{20}O_4$ Ber. C 69,54 H 7,30% Gef. C 69,51 H 7,13%

2,4,9,11-Tetramethyl-dodecapentaen-(2,4,6,8,10)-disäure-(1,12)-dimethylester (IIIb): Aus 1,50 g 2,7-Dimethyl-octatrien-(2,4,6)-dial-(1,8) wurden 1,26 g Dimethylester IIIb erhalten. Smp. 177,5–178,5°; quaderförmige Kristalle aus Methylenchlorid/Methanol.

$C_{18}H_{24}O_4$ Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 71,14 H 7,93%

6,11-Dimethyl-hexadecaheptaen-(2,4,6,8,10,12,14)-disäure-(1,16)-dimethylester (IVb): Aus 1,50 g 4,9-Dimethyl-dodecapentaen-(2,4,6,8,10)-dial-(1,12)²⁰⁾ wurden 1,73 g Dimethylester IVb erhalten. Smp. 198–199°; breite, glänzende Nadeln aus Methylenchlorid.

$C_{20}H_{24}O_4$ Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 72,80 H 7,36%

6,11-Dimethyl-hexadecahexaen-(2,4,6,10,12,14)-in-(8)-disäure-(1,16)-dimethylester (VIIb): Aus 1,50 g 4,9-Dimethyl-dodecatetraen-(2,4,8,10)-in-(6)-dial-(1,12)²⁰⁾ wurden 1,50 g Dimethylester VIIb erhalten. Smp. 169–171°; Nadeln aus Methylenchlorid.

$C_{20}H_{22}O_4$ Ber. C 73,60 H 6,79% Gef. C 73,76 H 6,89%

2,6,11,15-Tetramethyl-hexadecahexaen-(2,4,6,10,12,14)-in-(8)-disäure-(1,16)-dimethylester (VIIb): Aus 1,50 g 4,9-Dimethyl-dodecatetraen-(2,4,8,10)-in-(6)-dial-(1,12) wurden 1,50 g Dimethylester VIIb erhalten. Smp. 172,5–173°; gelbe Nadeln aus Methylenchlorid/Methanol, die sich beim Stehenlassen mit dem Lösungsmittel in orangegelbe Prismen mit 4- bis 6-eckiger Grundfläche umwandeln.

$C_{22}H_{26}O_4$ Ber. C 74,55 H 7,39% Gef. C 74,47 H 7,29%

Die Dimethylester IIb bis VIIb wurden mit methyl- oder äthylalkoholischer Kalilauge verseift.

Zur Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 50 ml Wasser gab man 200 ml Methyl- oder Äthylalkohol. Zur Verseifung von je 100 mg Dimethylester wurden 30 ml dieses Gemisches verwendet. Die Verseifungsansätze wurden 5½ und zwischen 11 Stunden unter Rückfluss gekocht, der Alkohol im Vakuum abdestilliert und das ausgefallene schwerlösliche Kaliumsalz durch Zugabe von Wasser und Aufkochen gelöst. Die filtrierte Lösung stellten wir mit konz. Salzsäure kongosauer, liessen sie in verschlossenem Gefäss einige Stunden stehen, nutschten vorsichtig ab und wuschen mehrmals mit Wasser nach. Die getrockneten Endprodukte liessen sich durch Umkristallisieren aus Pyridin/Methanol analysenrein erhalten. Die Säuren wurden als mikrokristalline Pulver in Ausbeuten zwischen 50 und 80% erhalten. Smp. und Analysen s. Tab. 3.

2. Vorbereitung des Fasermaterials zum Färben. Gebleichtes zweifaches Baumwollgarn in Strängen à 10 g wurde mit einer Lösung von 1,5 g/l Ultravon W und 1,5 g/l wasserfreier Soda 1½ Std. heiss gewaschen. Anschliessend spülten wir das Garn 2 Std. in fließendem Brunnenwasser

²¹⁾ Vgl. R. KUHN & C. GRUNDMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 69, 1761 (1936).

²²⁾ Alle für die freien Säuren angegebenen Smp. sind unkorrigierte Zersetzungsschmelzpunkte.

²³⁾ Aus einem Abbauprodukt des Azafrin-methylesters erhalten: R. KUHN & H. BROCKMANN, Liebigs Ann. Chem. 516, 137 (1935).

²⁴⁾ Die Spektren der Dicarbonsäuren und ihrer Ester sind in der Diss. R. WIRZ¹⁾ beschrieben. Wir beabsichtigen, darüber später in anderem Zusammenhang zu berichten.

und zum Schluss in etwas destilliertem Wasser. Die Stränge wurden bei 65° getrocknet und über Nacht in einem staubfreien Raum aufgehängt. Das Garn wurde in 2,5 cm lange Stücke geschnitten und in einer Schliffflasche aufbewahrt.

3. *Durchführung und Auswertung der Färbeversuche mit Polyendicarbonsäure-dinatriumsalzen.* Für jeden Versuch wurde 1 g des vorbereiteten Baumwollgarns abgewogen und in einem mit Rückflusskühler versehenen Schliffkölbchen von 100 ml Inhalt mit 50 ml Färbeflotte (vor direkter Sonnenbestrahlung geschützt) 16 Std. bei Siedetemperatur gefärbt. Durch Vorversuche war ermittelt worden, dass nach dieser Zeit das Färbegleichgewicht erreicht ist. Die Färbungen waren 2–3-proz. Die durch Verdampfung eintretenden Flottenverluste betrugen maximal 2% und konnten, da sie innerhalb der Fehlergrenze lagen, vernachlässigt werden.

Tabelle 3. Dicarbonsäuren IIa, IIIa, IVa, VIIa und VIIIa

Säure ²⁴⁾	Smp.	Bruttoformel	Ber.		Gef.	
			C%	H%	C%	H%
IIa ²³⁾	264°	C ₁₄ H ₁₆ O ₄	67,73	6,50	67,57	6,47
IIIa	261–263°	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	69,54	7,30	69,29	7,43
IVa	249–251°	C ₁₈ H ₂₀ O ₄	71,98	6,71	71,88	6,86
VIIa	> 310° (Zers.)	C ₁₈ H ₁₈ O ₄	72,46	6,08	72,50	5,92
VIIIa	296°	C ₂₀ H ₂₂ O ₄	73,60	6,79	73,66	6,93

Die Flotten trübten sich während des Färbens mehr oder weniger stark. Nach Beendigung der Färbung wurden die Ansätze möglichst rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt und ein aliquoter Teil davon sofort für die kolorimetrische Messung verdünnt. Die Messungen wurden mit einem Lumetron-Kolorimeter (Modell 402-E) durchgeführt.

Da die Alkalisalze der höheren Polyendicarbonsäuren in Wasser schwer löslich sind, konnten keine Farbstoff-Stammlösungen hergestellt werden. Für jeden einzelnen Versuch wurden daher $1,666 \cdot 10^{-4}$ Mol Polyendicarbonsäure und 4,16 ml 0,1N Natronlauge (25% Überschuss) mit 30 bis 50 ml Wasser verdünnt, aufgeköcht, von Spuren ungelösten Materials abfiltriert und auf 100 ml aufgefüllt. Die Hälfte dieser Lösung wurde unmittelbar für den Färbeversuch, ein weiterer Teil als Blindflotte verwendet und vom Rest die Verdünnungsreihe für die kolorimetrische Eichkurve hergestellt. Um ein Ausfallen des Farbstoffs in stark verdünnten Farbstofflösungen zu verhindern, wurde jede Ausgangslösung (A) wie folgt verdünnt: 10 ml A und 5 ml 0,01N Natronlauge wurden mit Wasser auf 100 ml verdünnt (= Lösung B). 10 ml B und 1 ml reines Pyridin wurden mit Wasser auf 100 ml verdünnt (= Lösung C). Durch Auffüllen von 10, 20, 30 (usw.) ml von Lösung C mit Wasser auf 100 ml erhielt man die für die kolorimetrische Eichkurve benötigte Verdünnungsreihe. Lösungen des Farbstoffs VIa (Norbixin) erwiesen sich als besonders instabil.

Der kolorimetrisch ermittelte Farbstoffgehalt der Flotte nach dem Färben wurde vom Gehalt der gekochten Blindflotte subtrahiert. Der erhaltene Wert entsprach der Farbstoffaufnahme durch die Faser (F_F). Die Differenz zwischen Farbstoffeinwaage und F_F entsprach dem in der Lösung verbliebenen (zersetzten und unzersetzten) Farbstoff (F_L). Für jeden Farbstoff wurden zwei bis drei Parallelbestimmungen durchgeführt. Die Abweichungen vom Mittelwert betrugen maximal 0,04 Substantivitätseinheiten.

4. *Adsorptionsversuche mit quaternisiertem Benzidin und m-Tolidin²⁵⁾.* Die in wässriger Lösung vorliegenden Verbindungen wurden mit soviel 20-proz. Kochsalzlösung vermischt, dass eine $4,8 \cdot 10^{-3}$ M Konzentration erreicht wurde. 10 g gebleichtes, mercerisiertes Baumwollgarn wurde in Form 2–3 cm langer Stücke unter ständiger Bewegung 4 Std. in 338 ml Flotte (entsprechend $1,62 \cdot 10^{-3}$ Mol Substanz) «gefärbt». Der Gehalt der Flotte vor und nach dem Versuch wurde spektrophotometrisch im UV.-Absorptionsbereich bestimmt. Die adsorbierte Substanzmenge ergab sich aus der Differenz der beiden Bestimmungen.

²⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. H. BOSSHARD (CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel) für die Unterstützung bei diesen Versuchen.

SUMMARY

1. A series of 8 α,ω -polyene-dicarboxylic acids have been synthesized.
2. By adsorption onto cotton it is shown that the affinity of these compounds is a function of the number of conjugated double bonds.
3. The adsorption of quaternized benzidine and m-tolidine salts demonstrates that compounds which are not able to form hydrogen bonds have affinity to cellulose.
4. It is concluded that the substantivity of all these compounds is mainly or exclusively due to VAN DER WAALS forces.

Institut für Farbenchemie, Universität Basel

215. Die Totalsynthese von Solanesol

von R. Rüegg, U. Gloor, A. Langemann, M. Kofler, C. von Planta,
G. Ryser und O. Isler

(19. VIII. 60)

Im Jahre 1958 berichteten wir¹⁾ über die Synthese der isoprenoiden Alkohole III mit 20–35 C-Atomen, die wir als Seitenkettenkomponenten für die Herstellung der Verbindungen der Vitamin-K₂-Reihe benötigten. Kürzlich haben wir²⁾ die Konstitution des im Tabak vorkommenden Alkohols Solanesol, der uns zur Synthese von Ubichinon (45)³⁾, Ubichinon (50)³⁾, der Vitamine K₂₍₄₅₎⁴⁾, K₂₍₅₀₎⁴⁾ sowie von «KOFLER-Chinon»²⁾ diente, als Isoprenalkohol mit 45 C-Atomen (V, x = 8) erkannt.

Wir haben nun auf die gleiche Weise, wie die niedrigeren tertiären Vinylcarbinole, auch die entsprechende Verbindung mit 45 C-Atomen (III, x = 8) synthetisiert und diese in Solanesol umgewandelt. Zugleich haben wir das bisher unbekannte Vitamin K₂₍₄₀₎ sowie auch Ubichinon (35) und Ubichinon (40) hergestellt.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir wieder *trans*-Geranylaceton (I, x = 2) und verlängerten dieses durch Acetylenanlagerung, Partialhydrierung der Dreifachbindung, Herstellung des Bromids mit Phosphortribromid sowie Acetessigestersynthese sukzessive 6mal um 5 C-Atome. Die Reinigung der Ketone I von den immer mitentstehenden *cis*-Formen gelang auch bei den niedrigen Gliedern der Reihe durch Kristallisation bei tiefer Temperatur, was gegenüber der früheren Reinigung über die Semicarbazone eine erhebliche Einsparung an Zeit sowie Arbeit bedeutete.

Das so erhaltene C₄₃-Keton (I, x = 8) lieferte nach Acetylenanlagerung und Partialhydrierung «Isosolanesol» (III, x = 8). Die Umwandlung in den primären

¹⁾ O. ISLER, R. RÜEGG, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, A. WINTERSTEIN & O. WISS, *Helv.* **41**, 786 (1958).

²⁾ M. KOFLER, A. LANGEMANN, R. RÜEGG, U. GLOOR, U. SCHWIETER, J. WÜRSCH, O. WISS & O. ISLER, *Helv.* **42**, 2252 (1959); vgl. auch R. E. ERICKSON, C. H. SHUNK, N. R. TRENNER, B. H. ARISON & K. FOLKERS, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4999 (1959).

³⁾ R. RÜEGG, U. GLOOR, R. N. GOEL, G. RYSER, O. WISS & O. ISLER, *Helv.* **42**, 2616 (1959); vgl. auch C. H. SHUNK, R. E. ERICKSON, E. L. WONG & K. FOLKERS, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5000 (1959).

⁴⁾ H. NOLL, R. RÜEGG, U. GLOOR, G. RYSER & O. ISLER, *Helv.* **43**, 433 (1960).