

[Helvetica](#)
[Chimica](#)
[Acta](#)

Copyright ©
2008
Verlag
Helvetica
Chimica
Acta AG,
Zürich,
Switzerland

[< Previous Issue](#) | [Index](#) | [Next Issue >](#)

TABLE OF CONTENTS

Volume 2 Issue 1 , Pages 3 - 734 (1919)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM
DOI: 10.1002/hlca.19190020101

Article

Die elektrochemische Darstellung von Salzen der Perphosphorsaure und der Phosphormonopersaure (p 3-26)

Fr. Fichter, Antonio Rius y Mirò
Published Online: Oct 24 2004 8:36PM
DOI: 10.1002/hlca.19190020102

Beitrage zur Kenntnis des Neumann-Kopp'schen Gesetzes (p 27-38)

Friedrich Bürki
Published Online: Oct 24 2004 8:36PM
DOI: 10.1002/hlca.19190020103

Obituary

Jakob Schmid. 1862-1918 (p 39-59)

E. Noeltling
Published Online: Oct 24 2004 8:36PM
DOI: 10.1002/hlca.19190020104

Article

Ueber Thienylchinolincarbonsäure (p 60-63)

Max Hartmann, Ernst Wybert

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020105

Mikroelementaranalyse organischer Substanzen (p 63-75)

E. Dingemanse, A. Glattfelder, J. V. Dubsky

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020106

Die Mikroelementaranalyse schwefel-, halogenhaltiger und nitrierter Verbindungen. Die Doppelverbrennung (p 76-84)

Ch. Gr•cher

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020107

Cyclisations avec depart d'un groupe nitro (p 84-88)

S. Reich, Mlle V. Nicolaeva

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020108

Über Oxycarbonylverbindungen I. Eine neue Synthese von Oxyaldehyden (p 89-94)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020109

Contribution a l'etude de la formation de l'ammoniaque au moyen des decharges electriques (p 95-100)

E. et A. BrinerBaerfuss

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020110

Über die Entstehung von Flavon- oder von Cumaron-Abkömmlingen aus Oxy-chalkonen (p 101-111)

J. Tambor, Hans Gubler

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020111

Ueber die Produkte der Addition von Benzilsäure an Arylsenföle (p 111-117)

H. Becker, A. Bistrzycki

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020112

Über Umlagerungen einiger arylierter oder alkylierter Thiocarbamidsäure-O-ester (p 118-132)

A. Bettschart, A. Bistrzycki

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020113

Innere Komplexsalze und konjugierte Salze von Alkalimetallen II (p 133-143)

J. Lifschitz, Georg Beck

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020114

Über die Herstellung von Polymethylcyclohexenonen des Irontypus (p 144-161)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020115

A propos de la formation de l'ammoniaque aux temperatures elevees (p 162-166)

E. Briner

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020116

Note sur la preparation de la glycerine par fermentation (p 167-172)

Karl Schweizer

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020117

Analysen alter Weine. 1834er Yvorne und 1840 er Glacier (p 173-181)

W. I. Baragiola-Zürich, O. Schuppli-Bern

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020118

Ueber die Totalsynthese des Linalools (p 182-188)

L. Ruzicka, V. Fornasir

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020119

Sur la distillation de l'ovalbumine sous pression reduite (p 188-195)

Ame Pictet, Marc Cramer

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020120

Untersuchungen über Saponine. Erste Abhandlung (p 195-203)

E. Winterstein, M. Maxim

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020121

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. des travaux de chimie faits en Suisse 1918 (p 203-204)

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020122

Article

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers. Zweite Abhandlung. Über den Mechanismus der Hydrierung des Oxymethylencamphers mit Wasserstoff und Nickel (p 205-221)

Hans Rupe, Arthur Akermann

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020123

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers. Dritte Abhandlung. Neue Reduktionen des Methylencamphers (p 221-233)

Hans Rupe, Arthur Akermann

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020124

Über Isonitrosoacetanilide und deren Kondensation zu Isatinen (p 234-242)

T. Sandmeyer

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020125

Synthetische Glucoside (III) und ein Beitrag zur Konstitution innerer Komplexsalze (p 242-265)

P. Karrer, C. N. li, H. Weidmann

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020126

Über Regelmässigkeiten in der Grösse der Molekularvolumina (p 266-276)

Fritz Ephraim, Eduard Michel

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020127

Einfluss verschiedener Ammoniumsalze auf die Fällung von Magnesiumhydroxyd (p 277-279)

E. Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020128

Liste Bibliographique**Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1918 (p 280)**

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020129

Article**Proces-verbal de la Seance commune du Comite la Societe suisse de Chimie et du Comite Reaction des Helvetica Chimica Acta. Tenue l'Hôtel Schweizerhof a Berne, le 15 mars 1919, le matin de 9 1/4 a 11 heures (p 281)**

M. Ph.-A. Guye, E. Briner

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020130

Proces-verbal de l'assemblee generale d'hiver de la Societe suisse de Chimie. Tenue, le 15 mars 1919, a l'auditoire de Zoologie de l'Universitee Berne (p 282-283)

E. Briner

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020131

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1918 (p 283-284)

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020132

Ueber Derivate des 1,3-Dinitrophenoxazins (p 285-315)

Emil Misslin, Adolf Bau

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020133

Über Nitro-Derivate des C-Diphenyldihydroacridins (p 315-323)

F. Kehrman, Henri Goldstein, Peter Tschudi

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020134

Sur une nouvelle methode d'analyse du minerai de la mine de platine, et sur la composition chimique des platines natifs de l'Oural (p 324-337)

Louis Duparc

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020135

Synthetische Versuche in der Chininreihe I. Synthese des β -Collidins p 338-348)

L. Ruzicka, V. Fornasir

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020136

Action de la depression sur la fixation de l'Azote sous forme d'Oxyde au moyen de l'arc electrique (p 348-352)

E. Briner et Ph. Naville

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020137

Über die Beziehungen zwischen den Jononen und Iron (p 352-363)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020138

Über optisch aktive Ketone: Ketone des 1,2,2,3-Cyclopentans (p 363-378)

H. Rupe, C. A. Kloppenburg

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020139

Über Carbazin-Farbstoffe, eine neue Klasse von Chinonimid-Derivaten. Zweite Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenylmethans (p 379-397)

F. Kehrman, Henri Goldstein, Peter Tschudi

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020140

Eine einfache Methode zur Analyse von „Lagermetall“ und ähnlichen Legierungen (p 398-416)

G. Oesterheld, P. Honegger

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020141

Ueber Wasserstoff- und Hydroxylionen-Gleichgewicht in Lösungen. I. Mitteilung (p 417-419)

W. Löffler, K. Spiro

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020142

Berichtigung (p 419)

H. Rupe

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020143

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1918 (p 420-423)

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020144

Article

Rapport de Comitee la Societe suisse de Chimie pour l'annee 1918/19 (p 423-424)

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020145

Glucoside IV. Mitteilungen über die Glucoside der Mandelsauren, Milchsäure und Salicylsäure. Eine neue chemische Spaltung der Mandelsäure (p 425-436)

P. Karrer, C. Nili, H. Weidmann

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020146

Beiträge zur "Walden'schen Umkehrung" (p 436-454)

P. Karrer, W. Kaase

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020147

Synthesen in der Catechingruppe (p 454-465)

P. Karrer, Fr. Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020148

Über Oxycarbonylverbindungen II. Synthetische Versuche in der Filixgruppe (p 466-481)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020149

Einwirkung von Bromcyan auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter der Wirkung von Aluminiumchlorid (p 482-486)

P. Karrer, E. Zeller

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020150

Über Oxycarbonylverbindungen III. Synthese des Isocotins (p 486-489)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020151

Über Verbindungen des Thoriums. I. Über Additions- und Substitutionsverbindungen des Thoriumchlorids (p 490-500)

G. Jantsch, W. Urbach

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020152

Sur la distillation du stearate et de l'oleate de soude sous pression reduite et sur l'origine du petrole (p 501-510)

Ame Pictet, Jacques Potok

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020153

Reaktionskinetische Studien an substituierten Malonsäuren (p 511-532)

A. L. Bernoulli, W. Wege

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020154

Über Wasserstoff- und Hydroxylionen- Gleichgewicht in Lösungen. II. Mitteilung (p 533-550)

W. Löffler, K. Spiro

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020155

Sur une nouvelle separation de l'aluminium et du vanadium (p 550-553)

P. Wenger, H. Vogelsson

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020156

Über Nitrone und Nitrene (p 554-582)

H. Staudinger, Karl Miescher

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020157

Zur Kenntnis der elektrochemischen Oxydation des Phenols und der Kresole (p 583-599)

Fr. Fichter, Franz Ackermann

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020158

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. des travaux de chimie faits en Suisse 1919 (p 599-600)

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020159

Article

Ein Beitrag zur gasanalytischen Trennung von Acetylen, Aethylen und Benzol (p 601-607)

W. D. Treadwell, F. A. Tauber

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020160

Versuche zur Herstellung neuer Stickstoffverbindungen (p 608-611)

H. Staudinger, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020161

Über neue organische Phosphorverbindungen (p 612-618)

H. Staudinger, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020162

Ueber neue organische Phosphorverbindungen II. Phosphazine (p 619-635)

H. Staudinger, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020163

Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylderivate und Phosphinimine (p 635-646)

H. Staudinger, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020164

Ueber Anomalien bei der Esterbildung aus Saure und Alkohol (p 647-654)

E. Preiswerk

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020165

Sur les 1,2-naphtophenazoxines (p 655-662)

Henri Goldstein, Zdenka Ludwig-Semilitch

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020166

Sur la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique au moyen de l'arc électrique (p 663-666)

E. Briner, A. Baerfuss

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020167

Études comparatives sur l'électrolyse de divers chlorures alcalins (p 666-672)

E. Briner, Mlle A. Tykociner, B. Alfimoff

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020168

Zur Theorie der elektrometrischen Titration (p 672-680)

W. D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020169

Ein Beitrag zur elektrometrischen Titration (p 680-697)

W. D. Treadwell, L. Weiss

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020170

Sur la distillation de quelques glucosides sous pression reduite (p 698-703)

Ame Pictet, Henry Goudet

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020171

Ein neuer Versuch zur Demonstration der geringen Masse eines Wasserstoffatoms (p 703-704)

Fr. Bürki

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020172

Zur Photochemie des Thallochlorids (p 704-717)

Carl Renz

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020173

Sur quelques derves de l'acide dimethyl-para-aminobenzoïque (p 717-719)

H. Rivier, Ch. Schneider

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020174

Bildungswarmen berechnet aus der Wellenlänge von Absorptionsstreifen (p 720-728)

A. L. Bernoulli

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020175

Sur la benzoylation de quelques combinaisons aromatiques hydroxylees ou aminees. Rectification (p 729)

Fr ric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020176

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. des travaux de chimie faits en Suisse 1919 (p 730-733)

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020177

Article

Proces-verbal de l'assemblee generale d'ete de la Societe suisse de Chimie (p 734)

E. Briner

Published Online: Oct 24 2004 8:37PM

DOI: 10.1002/hlca.19190020178

E. BOSSHARD
Techn. Chem. Labor. der
Eidg. Techn. Hochschule
Zürich

FR. FICHTER
Präsident
Chemische Anstalt der Universität
Basel

PH.-A. GUYE
Labor. de Chimie techn.
et de Chimie théorique de
l'Université
Genève

A. PICTET
Vice-président
Laboratoire de Chimie
organique de l'Université
Genève

H. RUPE
Chemische Anstalt der Universität
Basel

A. WERNER †
Chemisches Institut der
Universität
Zürich

KOMMISSIONSVERLAG — DÉPOSITAIRES — IN DEPOSITO PRESSO

GEORG & Co.

10 Freiestrasse, Basel — Genève, Corratierle 10

Die **HELVETICA CHIMICA ACTA** sind Eigentum der Schweizerischen chemischen Gesellschaft; sie erscheinen jährlich in 6—8 Heften und werden den Mitgliedern der Gesellschaft kostenlos zugestellt.

Manuskripte können an irgend ein Mitglied des Redaktionskomitees gesandt werden. Jede Arbeit muss den Namen des Autors und die Bezeichnung der wissenschaftlichen Anstalt, wo die Arbeit ausgeführt wurde, oder wenigstens den Wohnort des Autors tragen. Der Druck der Arbeiten (grösster zulässiger Umfang 32 Seiten) geschieht im allgemeinen in der Reihenfolge des Einlaufs; kurze Mitteilungen, die den Umfang von 6 Seiten nicht überschreiten, werden in das gerade unter der Presse befindliche Heft aufgenommen, wenn sie vier Wochen vor dem Erscheinungstag (siehe 4. Umschlagseite) eingeliefert worden sind. Die Autoren erhalten 50 Separatabzüge unentgeltlich.

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder in der Schweiz beträgt Fr. 18.—, für ordentliche Mitglieder im Ausland Fr. 22.—. Alle Zahlungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. *G. Engi*, Gesellschaft für chemische Industrie, in Basel, zu richten, Postcheck-Konto V 3973.

Für Nichtmitglieder beträgt der Abonnementspreis jährlich Fr. 25.—. Bestellungen werden vom Verleger entgegengenommen.

Les **HELVETICA CHIMICA ACTA** sont la propriété de la Société suisse de Chimie, et paraissent chaque année en 6—8 fascicules, que les membres ordinaires de la Société reçoivent sans autres frais.

Les auteurs peuvent envoyer leurs manuscrits à l'un quelconque des membres du Comité de rédaction. Les mémoires adressés doivent mentionner, outre le nom et le domicile de l'auteur, le laboratoire scientifique dans lequel les travaux ont été exécutés, et ne doivent pas dépasser 32 pages d'impression. En général l'ordre de réception détermine le rang dans lequel les mémoires sont imprimés, sauf pour de petites communications de 6 pages au maximum, qui peuvent être admises dans la livraison sous presse, si l'auteur en fait l'envoi 4 semaines au moins avant la date fixée pour la publication (date indiquée à la 4^e page de la couverture). Les auteurs recevront gratuitement 50 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à frs. 18.— pour la Suisse, et frs. 22.— pour l'étranger. Tous les envois d'argent doivent être adressés à M. le Dr. *G. Engi*, Société pour l'industrie chimique, à Bâle, Compte de chèques postaux V, 3973.

Prix d'abonnement pour les personnes qui ne sont pas membres de la Société: frs. 25.— par an. S'adresser à l'éditeur.

Gli **HELVETICA CHIMICA ACTA** sono proprietà della Società svizzera di Chimica, e sono pubblicati annualmente in 6—8 fascicoli; ai membri della Società vengono inviati gratuitamente.

I manoscritti possono essere inviati a un membro qualsiasi del Comitato di Redazione. Ogni lavoro deve portare il nome dell'autore e dell'Istituto, nel quale esso fu eseguito, o almeno il domicilio dell'autore. La stampa dei lavori (che non devono superare le 32 pagine) avviene generalmente nell'ordine, nel quale furono ricevuti; brevi comunicazioni che non superano le 6 pagine, saranno accolte nel fascicolo in istampa, se ricevuti 4 settimane prima della pubblicazione (vedi 4^a pagina). Gli autori riceveranno gratis 50 estratti.

La quota annuale è per i membri ordinari in Svizzera Fr. 18.—, all'estero Fr. 22.—. I pagamenti devono essere fatti al Cassiere della Società, Sig. Dr. *G. Engi*, Società per l'industria chimica, Basilea, Conto degli chèques postali V, 3973.

Per i non-membri l'abbonamento annuo è di Fr. 25.—. Le ordinazioni saranno eseguite dalla Casa Depositaria.

Die elektrochemische Darstellung von Salzen der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure

von

Fr. Fichter und Antonio Rius y Miró.

(18. IX. 18.)

Nachdem vor Kurzem von *Fr. Fichter* und *Jakob Müller*¹⁾ gezeigt wurde, dass es möglich ist, Lösungen von Salzen der Phosphormonopersäure und der Perphosphorsäure durch Elektrolyse von Dikaliumorthophosphat bei Gegenwart von Fluoriden mit Hilfe von Platinanoden zu gewinnen, steckten wir uns das Ziel, die neuen Salze in fester Form darzustellen, um dadurch Zusammensetzung, Verhalten und Konstitution der peroxydierten Phosphorsäuren in sichererer Weise festzulegen, als dies bisher geschehen ist. Unser Ziel war nur erreichbar auf Grund einer eingehenden Untersuchung sämtlicher massgebender Faktoren, welche den Verlauf der elektrochemischen Oxydation beherrschen; dabei ergaben sich neue Gesichtspunkte für die theoretische Auffassung der Anodenvorgänge und daraus folgend wieder die Notwendigkeit neuer Versuchsreihen. Die Darstellung eines festen reinen Präparates gelang uns endlich durch Isolierung des Tetrakaliumperphosphats, $K_4P_2O_8$.

1. Einfluss der Stromdichte an der Anode.

Die grundlegende Frage der Stromdichte an der Anode wurde von Neuem und eingehender als bisher untersucht. Für die niederen Stromdichten diente ein Platintiegel als Anode (Versuche No. 1—6), für die höheren ein Platinblech (No. 7—11); die Verkleinerung der Oberfläche geschah stufenweise durch Bedecken mit gutem weissem Siegelack (sog. Marineleim).

Der Elektrolyt bestand aus einer Mischung von 25 cm³ 3-molar Dikaliumorthophosphat, unter Zugabe von 4,8 gr Kaliumfluorid und 0,0149 gr Kaliumchromat; seine Zusammensetzung entsprach somit dem Verhältnis 1,833 K⁺: 1 PO₄³⁻. Die Lösung war schwach alkalisch, und ihre Konzentration betrug 2,22 Mol PO₄³⁻/Lit. Die Stromstärke war im ersten Versuch 0,120 Amp. bei zwei-stündiger Dauer, in allen folgenden 0,301 Amp. bei einstündiger Dauer. Die Temperatur wurde durchweg auf 5° erhalten. Am Schluss wurde der Elektrolyt

¹⁾ Helv. 1, 297 (1918); daselbst ist auch die Literatur über den Gegenstand zusammengestellt.

auf 50 cm³ verdünnt und davon je 10 cm³ titriert. Die Tabelle enthält die abgelesenen cm³ Natriumthiosulfatlösung, die noch mit dem Titre zu multiplizieren und um den „Jodwert“ des Kaliumchromats zu vermindern sind; die folgenden Kolonnen geben die auf die theoretische Stromausbeute bezogenen Prozentzahlen und die letzte endlich das Verhältnis zwischen den Salzen der Phosphor-monopersäure und der Perphosphorsäure.

Tabelle I.

No.	Anodische Stromdichte Amp./cm ²	Coulomb- meter gr Cu	cm ³ 0,09629-n. Na ₂ S ₂ O ₃		Stromausbeuten in Proz. der theoretischen			Verhältnis H ₃ PO ₅ : H ₄ P ₂ O ₈
			sofort	am folgen- den Tag	H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈	Gesamt	
1	0,0044	0,2922	4,83	5,71	24,43	29,90	54,33	0,817
2	0,0116	0,3710	7,14	8,74	28,77	36,04	64,81	0,798
3	0,0156	0,3684	7,37	8,81	29,93	36,59	66,52	0,818
4	0,0301	0,3705	8,12	8,55	32,85	35,31	68,16	0,930
5	0,0414	0,3651	8,12	8,20	33,34	34,36	67,70	0,970
6	0,0828	0,3673	8,25	7,87	33,67	32,78	66,45	1,027
7	0,049	0,3594	6,76	9,40	28,07	40,02	68,09	0,701
8	0,0774	0,3648	7,44	9,02	30,51	37,83	68,34	0,828
9	0,163	0,3666	8,29	7,68	33,91	33,51	67,42	1,012
10	0,319	0,3667	7,82	6,77	31,94	28,25	60,19	1,131
11	0,837	0,3696	7,09	5,66	23,67	23,43	52,10	1,224

Gegenüber der Stromdichtetabelle von *Fr. Fichter* und *J. Müller* sind mehrere Unterschiede festzustellen: dort war die Konzentration 2 Mol PO₄'''/Lit., hier ist sie um 11% höher; dort war der Elektrolyt etwas stärker alkalisch; dort war die Strommenge rund 1 Amp.-Stunde, hier nur ein Drittel davon. Das alles zusammen bedingt, dass dort eine niedrigere Gesamtausbeute, aber eine höhere H₃PO₅-Ausbeute erhalten wurde. Dazu kommt die Mangelhaftigkeit (siehe unten) der Titrationsmethode, die das Zahlenverhältnis in derselben Richtung verschiebt.

Innerhalb der Tabelle I besteht kein glatter Anschluss zwischen den Versuchen im Platintiegel (1—6) und denen mit dem Platinblech (7—11). Vergleicht man beispielsweise No. 6 mit No. 8, so ist trotz nahezu gleicher Stromdichte sowohl die Gesamtausbeute als auch das Verhältnis der Komponenten verschieden. Wir können den Unterschied nur durch verschiedene Wirkung der beiden Platinflächen erklären; wir haben mehrfach solche Differenzen beobachtet, sobald wir die Anode wechseln mussten.

Abgesehen nun von diesen Unvollkommenheiten lassen sich aus Tabelle I folgende Schlüsse ziehen:

Die Ausbeute an $H_4P_2O_8$ ist bei niedriger Stromdichte gering, steigt dann zwischen 0,01 und 0,02 Amp./cm² auf ein Maximum und sinkt von da an allmählich. Die Ausbeute an H_3PO_5 erreicht ihr sehr wenig ausgeprägtes Maximum langsamer und erst bei einer höheren Stromdichte, etwa 0,15 Amp./cm². Auch die Gesamtausbeute an aktivem Sauerstoff zeigt nach anfänglichem Anstieg einen schwach abwärts gerichteten Verlauf und hat ihr Maximum ungefähr bei 0,03 Amp./cm² (Platintiegel). Dadurch, dass die Zahlen für H_3PO_5 erst bei höherer Stromdichte das Maximum erreichen, verschiebt sich das Verhältnis zwischen den beiden Komponenten mit steigender Stromdichte immer mehr zu Gunsten von H_3PO_5 . Die allmähliche Abnahme sämtlicher Ausbeuten bei steigender Stromdichte ist wohl so aufzufassen, dass infolge Verarmung an oxydierbarem Phosphat unausgenützter Sauerstoff entweicht.

Die letztere Annahme lässt sich unschwer beweisen durch zwei Versuchsserien, die sich direkt an Tabelle I anschliessen, und bei denen alle Bedingungen dieselben waren wie oben, mit Ausnahme der Konzentration, die auf die Hälfte bzw. auf ein Viertel herabgesetzt wurde.

Tabelle II.

No.	Anodische Strom- dichte Amp./cm ²	Coulomb- meter gr Cu	cm ³ 0,09629-n. Na ₂ S ₂ O ₃		Stromausbeuten in Proz. der theoretischen			Verhältnis H ₃ PO ₅ : H ₄ P ₂ O ₈
			sofort	am folgen- den Tag	H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈	Gesamt	
I. Serie. Konz. 1,11 Mol PO ₄ '''/Lit.								
12 ¹⁾	0,0044	0,2863	10,17	11,26	20,86	24,84	45,70	0,8399
13	0,0116	0,3652	16,35	14,64	26,71	24,53	51,24	1,089
14	0,0176	0,3638	17,83	14,72	29,30	24,76	54,06	1,183
15	0,0351	0,3635	18,77	13,06	30,91	21,99	52,90	1,406
16	0,0702	0,3573	17,97	10,98	30,78	18,80	49,58	1,636
17	0,1404	0,3639	17,00	9,59	27,90	16,13	44,03	1,730
II. Serie. Konz. 0,55 Mol PO ₄ '''/Lit.								
18 ¹⁾	0,0044	0,2844	9,22	8,33	18,96	17,92	36,88	1,058
19	0,0116	0,3622	16,44	9,37	27,08	15,83	42,91	1,711
20	0,110	0,3606	12,22	5,43	20,04	9,21	29,25	2,175

¹⁾ Stromstärke 0,120 Amp., Elektrolysendauer 2 Stunden; sonst stets Stromstärke 0,301 Amp., Dauer 1 Stunde.

Die Ausbeute an $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ nimmt fast in demselben Masse ab wie die Konzentration an PO_4''' ; viel weniger wird die Ausbeute an H_3PO_5 beeinflusst, so dass das Verhältnis $\text{H}_3\text{PO}_5:\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ mit steigender Verdünnung wächst, während die Gesamtausbeute fällt, wenn auch nicht so stark wie die Ausbeute an $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$. Um hohe Ausbeuten an dem beständigen Salze der Perphosphorsäure zu erhalten, ist eine möglichst hohe Konzentration der Lösung erforderlich. Der Gehalt von 2,22 Mol PO_4''' /Lit. entspricht in Gegenwart des Kaliumfluorids der Sättigung bei 5°.

2. Einfluss längerer Elektrolysendauer.

Unser Ziel, Darstellung von festem Persalz, konnte nur erreicht werden durch möglichste Steigerung der Konzentration an Oxydationsprodukten; darum setzten wir zwei Reihen von Versuchen mit steigender Dauer an.

a) Der Elektrolyt enthält 2,22 Mol PO_4''' /Lit., das Verhältnis von Base und Säure entsprach 1,833 K: 1 PO_4''' . Der Gehalt an Kaliumfluorid war 12 gr/100 cm^3 . Anode: Platin-U-rühr von 5,46 cm^2 Oberfläche; anodische Stromdichte 0,0552 Amp./ cm^2 . Kathode: Platindraht; kathodische Stromdichte 0,48 Amp./ cm^2 . Volumen des Elektrolyten 15 cm^3 ; Temperatur + 8°; Stromstärke 0,301 Amp. Nach beendeter Elektrolyse wurde auf 50 cm^3 verdünnt und davon je 10 cm^3 zur Titration angewandt. Die in der Tabelle III angegebenen cm^3 Thio-sulfatlösung sind noch mit dem Titre zu multiplizieren und um den „Jodwert“ der zugesetzten Menge von Kaliumchromat (0,0373 gr/100 cm^3) zu vermindern.

Tabelle III.

No.	Elektro- lysen- dauer Min.	Coulomb- meter gr Cu	$\text{cm}^3 0,09629\text{-n.}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Stromausbeuten in Proz. d. theoretischen			Gehalt gr/Lit.		Verhältnis $\text{H}_3\text{PO}_5:$ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$
			sofort	am folgen- den Tag	H_3PO_5	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$	Gesamt	H_3PO_5	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$	
21	7	0,0427	0,8	1,15	22,5	41,2	63,7	1,148	3,581	0,546
22	10	0,0600	1,18	1,55	25,6	39,6	65,2	1,836	5,032	0,646
23	15	0,0905	1,66	2,53	25,1	42,8	67,9	2,715	7,855	0,588
24	22	0,1326	2,50	3,40	26,9	39,2	66,1	4,263	10,58	0,685
25	30	0,1828	3,45	4,58	27,4	38,3	65,8	5,986	14,25	0,710
26	90	0,5486	10,64	12,76	29,2	35,6	64,8	19,14	39,76	0,745
27	300	1,8172	36,78	17,67	30,8	14,9	45,7	66,88	55,11	2,072

Es lässt sich aus dieser Tabelle ersehen, dass die Gesamtausbeute in den ersten 15 Minuten wächst und zwar auf Grund des Anwachsens der Ausbeute an Phosphormonopersäure. Nachher

steigt zwar die Ausbeute an Phosphormonopersäure immer noch an, aber, da die Ausbeute an Perphosphorsäure fällt, sinkt auch die Gesamtausbeute an aktivem Sauerstoff.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Phosphormonopersäure und Perphosphorsäure ist bei allen bisherigen Versuchen nach der klassischen, von den Untersuchungen *A. v. Baeyer's* und *V. Villiger's*¹⁾ über die Sulfomonopersäure stammenden jodometrischen Titrationsmethode durchgeführt worden, nach welcher die rasche Jodausscheidung als Mass der Monopersäure, die langsame Jodausscheidung als Mass der Peroxydsäure (*v. Baeyer's* Nomenklatur) betrachtet wird. Sie ist indess nicht ganz zuverlässig, weil die freie Perphosphorsäure zu rasch Jod ausscheidet: darum erhält man scheinbar zu viel H_3PO_5 und zu wenig $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$. Da es uns besonders darauf ankam, das Verhältnis der beiden Persäuren genau zu bestimmen, gründeten wir eine neue Analysenmethode auf die sehr verschiedene Beständigkeit der Salze der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure in alkalischer Lösung, und verfahren folgendermassen: Nach beendeter Oxydation wird der alkalisch reagierende Elektrolyt auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 50 cm³, verdünnt und ein aliquoter Teil sofort mit Kaliumjodid und 2 — n. Schwefelsäure versetzt. Nach Ablauf von 8 Stunden, während welcher das paraffinierte Kölbchen im Dunkeln steht, wird titriert: so ergibt sich die Summe der Salze der Phosphormonopersäure und der Perphosphorsäure. Ein anderer aliquoter Teil der alkalischen Lösung wird bis zum andern Tag der Ruhe überlassen, wodurch das Salz der Phosphormonopersäure zu Grunde geht²⁾. Setzt man nunmehr Kaliumjodid und Schwefelsäure hinzu und titriert wieder nach 6—8 Stunden, so findet man den Gehalt an Perphosphat. Kontrollversuche über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Perphosphorsäure auf Jodwasserstoff zeigten, dass die Reaktion monomolekular verläuft und nach 6 Stunden völlig abgelaufen ist. Die Differenz zwischen dem gesamten Gehalt an aktivem Sauerstoff und dem Gehalt an beständigem aktiven Sauerstoff gibt den Gehalt an Phosphormonopersäure bzw. deren Salz.

Abgesehen von der Titrationsmethode ist noch ein anderer Fehler möglich, der freilich in der entgegengesetzten Richtung liegt. Die Salze der Phosphormonopersäure sind so unbeständig,

¹⁾ B. 34, 854 (1901).

²⁾ Vergl. Kapitel 8.

dass bei längerer Elektrolysendauer ein Teil derselben zu Grunde geht. Es ist darum anzunehmen, dass z. B. bei Versuch No. 27 die Ausbeute an H_3PO_5 und damit die Gesamtausbeute in Wirklichkeit höher liegt.

b) Zur Herstellung der Elektrolyten wurden 30,22 gr Monokaliumphosphat, 19,8 gr Kaliumhydroxyd, 12,0 gr Kaliumfluorid und 0,0355 gr Kaliumchromat in Wasser zu 100 cm³ gelöst. In dieser Lösung war der Gehalt an PO_4''' wieder 2,22 Mol./Lit., aber das Verhältnis von Base und Säure lag zwischen den Salzen Dikaliumorthophosphat und Trikaliumorthophosphat; es lässt sich ausdrücken durch die Formel $K_2HPO_4 + 0,6 KOH$, oder durch die Proportion 2,6 K : PO_4''' ¹⁾. Anode: Platintiegel mit 15 cm² arbeitender Fläche, Stromstärke 0,301 Amp., anodische Stromdichte 0,02 Amp./cm². Kathode: Platindraht mit hoher Stromdichte. Volum des Elektrolyten: 10 cm³. Nach beendeter Elektrolyse wurde auf 50 cm³ aufgefüllt und davon je 10 cm³ zur Titration nach der eben beschriebenen Methode angewandt.

Tabelle IV.

No.	Dauer Min.	Coulomb- meter gr Cu	cm ³ 0,09629-n. Na ₂ S ₂ O ₃		Stromausbeuten in Proz. d. theoretischen			Gehalt gr/Lit.		Verhältnis H ₃ PO ₅ : H ₄ P ₂ O ₈
			H ₄ P ₂ O ₈ + H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈	H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈	Gesamt	H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈	
28	20	0,1226	7,38	5,75	20,3	70,4	90,7	4,47	26,2	0,289
29	60	0,3614	19,58	16,20	14,31	68,12	82,43	9,27	90,96	0,210
30	120	0,7408	31,75	26,71	10,85	57,29	68,14	14,41	129,6	0,189
31	240	1,4667	34,92	28,08 ²⁾	5,89	30,41	36,30	15,49	136,2	0,193
32	480	2,8725	33,83 ²⁾	28,70 ²⁾	2,85	15,88	18,73	15,72	139,2	0,179

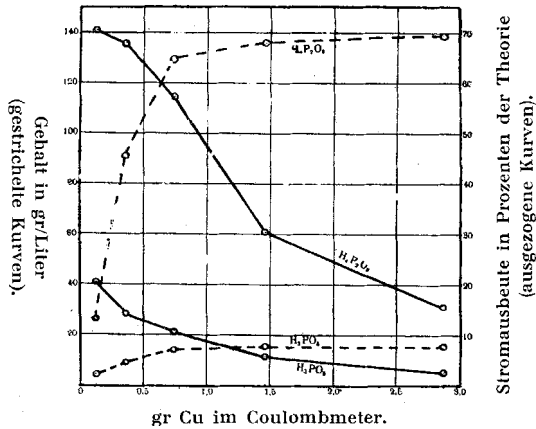
Der angewandte alkalische Elektrolyt eignet sich besonders gut zur Gewinnung von Perphosphat, während das Salz der Phosphormonopersäure an Menge zurücktritt. Ein Vergleich der Verhältniszahlen mit denen der Tabelle III zeigt dies schlagend; sehr einleuchtend bieten sich die Zahlen der Tabelle IV auch in der zugehörigen Figur 1 dar.

Alle Ausbeutezahlen nehmen mit der Zeit ab; die ersten 15 Minuten, während welcher eine Zunahme laut Tabelle III eintritt, sind in Tabelle IV gar nicht aufgenommen worden. Dafür lässt sich aus Tabelle IV ersehen, dass ein Gehalt von 130 gr H₄P₂O₈/Lit. noch mit 57% Stromausbeute erzielt werden kann: höhere Gehalte werden nur mit sehr schlechter Ausbeute erreicht.

¹⁾ Wir wählten ein derartiges Verhältnis auf Grund von Versuchen, die im Kapitel 3 erörtert werden.

²⁾ 0,1004 - n. Na₂S₂O₃.

Fig. 1.



Daran tragen zwei Umstände Schuld. Bei längerer Elektrolysendauer nimmt die Konzentration an oxydierbarem Phosphat ab, wodurch, wie die Tabelle II lehrt, hauptsächlich die Ausbeute an Perphosphat betroffen wird. Andererseits aber fällt bei längerer Elektrolysendauer und höherer Konzentration an Persalzen immer mehr die unvermeidliche kathodische Reduktion in Betracht. Wir haben durchweg von der Verwendung von Tondiaphragmen abgesehen wegen der Gefahr der Verschiebung des Verhältnisses von Base und Säure im Anodenraum; das hätte beim Auftreten saurer Reaktion, ausser der Ausbeuteverschlechterung, auch den Angriff des Tondiaphragmas zur Folge gehabt. Besondere Versuche haben uns gezeigt, dass, unter Anwendung von Kaliumchromat zur Verhinderung der Reduktion, bei hoher Stromdichte an der Kathode (0,33 Amp./cm²) die Gesamtausbeute (58,6 %) unter sonst identischen Umständen besser ist als bei niedriger Stromdichte (0,014 Amp./cm², 55,9 %). Aber nur bei kurzdauernden Versuchen darf der Kathodenverlust vernachlässigt werden.

In zwei siebenstündigen Parallelversuchen wurde die Kathode das eine Mal in Pergamentpapier eingehüllt, das andere Mal frei in den Elektrolyten gehängt. Das Ergebnis war:

Tabelle V.

No.		Stromausbeuten in Proz. der theoretischen			Gehalt in gr/Lit.	
		H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈	Gesamt	H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈
33	Mit Diaphragma	4,14	22,76	26,9	18,72	175,3
34	Ohne "	3,1	18,2	21,3	15	138

Die kathodische Reduktion lässt sich auch ganz direkt beweisen dadurch, dass eine mit Kaliumchromat versetzte, aber fluoridfreie Lösung von Kaliumperphosphat mit Tondiaphragma elektrolysiert wird. Die Konzentration nimmt dann im Kathodenraum trotz der Gegenwart von Kaliumchromat fortdauernd ab, während sie im Anodenraum infolge des Fehlens von Fluorion und infolge des Auftretens saurer Reaktion nicht steigt.

3. Einfluss des Verhältnisses von Base und Säure im Elektrolyten.

Der Vergleich der Tabellen III und IV zeigt schlagend den dominierenden Einfluss der Zusammensetzung der angewandten Phosphatlösung: Wir haben dieses günstigste Verhältnis ermittelt auf Grund von systematischen Versuchen mit einer Reihe von Lösungen, deren Gehalt an PO_4''' konstant 2,22 Mol./Lit. betrug. Ebenso wurde stets dieselbe Menge von 120 gr Kaliumfluorid/Lit. und 0,355 gr Kaliumchromat/Lit. angewandt, und Apparatur, Stromstärke (0,301 Amp.), Stromdichte (0,0116 Amp./cm² an der Anode), Temperatur (+5°) und Elektrolysendauer (1h) konstant erhalten. Dagegen wurde durch geeigneten Zusatz von Kaliumhydroxyd das Verhältnis von Base und Säure allmählich geändert.

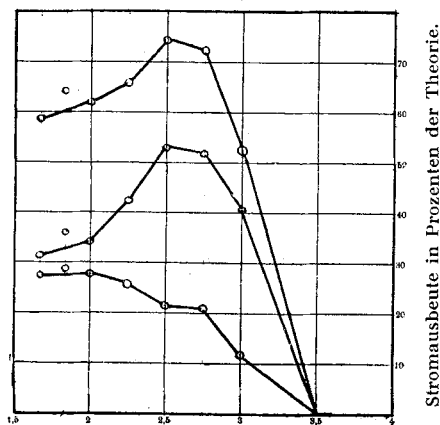
Das Volumen des Elektrolyten war 15 cm³; nach beendeter Oxydation wurde auf 50 cm³ verdünnt und je 10 cm³ titriert, nach der älteren Analysenmethode. Die in der Tabelle enthaltenen, abgelesenen cm³ Natriumthiosulfat sind, wie stets in unseren Tabellen, mit dem Titre zu multiplizieren, um den Jodwert des Kaliumchromats zu vermindern, und auf die Gesamtmenge des Elektrolyten umzurechnen.

Tabelle VI.

No.	Formel des Elektrolyten und Verhältnis der Ionen	Coulombmeter gr Cu	cm ³ 0,09629-n. Na ₂ S ₂ O ₃		Stromausbeuten in Proz. d. theoretischen			Verhältnis H ₃ PO ₅ : H ₄ P ₂ O ₈
			sofort	am folgenden Tag	H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈	Gesamt	
35	2 K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ ; 1,67 K': PO _{4'''}	0,3755	6,86	7,73	27,29	31,50	58,79	0,866
36	5 K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ ; 1,83 K': PO _{4'''}	0,3710	7,14	8,74	28,77	36,04	64,81	0,798
37	K ₂ HPO ₄ ; 2 K': PO _{4'''} . . .	0,3650	6,77	8,19	27,69	34,33	62,02	0,807
38	4 K ₂ HPO ₄ + KOH; 2,25 K': PO _{4'''}	0,3685	6,40	9,70	25,89	40,27	66,16	0,643
39	2 K ₂ HPO ₄ + KOH; 2,5 K': PO _{4'''}	0,3663	5,32	12,67	21,54	52,92	74,46	0,407
40	4 K ₂ liPO ₄ + 3 KOH; 2,75 K': PO _{4'''}	0,3714	5,27	12,56	21,03	51,73	72,76	0,406
41	K ₃ PO ₄ ; 3 K': PO _{4'''} . . .	0,3705	3,05	9,82	11,92	40,55	52,47	0,294
42	2 K ₃ PO ₄ + KOH; 3,5 K': PO _{4'''}	0,3704	—	—	—	—	—	—
43	K ₃ PO ₄ + KOH; 4 K': PO _{4'''} .	0,3650	—	—	—	—	—	—

Aus der Tabelle und noch klarer aus der zugehörigen Figur 2¹⁾ ergibt sich, dass das Maximum der Gesamtausbeute und das Maximum der Ausbeute an Perphosphorsäure bei der Zusammensetzung 2,5—2,6 K⁺ auf 1 PO₄^{'''} liegt. Innerhalb der Grenzen KH₂PO₄²⁾ und K₃PO₄ überwiegt die Menge des entstehenden Perphosphats K₄P₂O₈ umso mehr, je alkalireicher der Elektrolyt ist, während saure Reaktion die Bildung von Phosphor-monopersäure begünstigt.

Fig. 2.



Verhältnis K⁺: PO₄^{'''} im Phosphat.

Obere Kurve: Gesamtausbeute.

Mittlere Kurve: Ausbeute an H₄P₂O₈.

Untere Kurve: Ausbeute an H₃PO₅.

4. Potentialmessungen.

Um die besten Bildungsbedingungen der peroxydierten Phosphorsäuren kennen zu lernen, stellten wir auch eine Reihe von Potentialmessungen an.

Die Lösungen der Kaliumsalze der Phosphormonopersäure und der Perphosphorsäure geben keine eindeutigen konstanten Gleichgewichtspotentiale. Ein Wert von +0,627 Volt gegen eine Normal-Kalomel-Elektrode, der im Verlauf einer halben Stunde

¹⁾ Der zweite Versuch fällt etwas heraus.

²⁾ Das Monokaliumphosphat gibt ebenfalls Persalze, doch ist an sich die Gesamtausbeute niedrig und ausserdem die Löslichkeit des Salzes zu gering, so dass es nicht bei derselben Konzentration an PO₄^{'''} untersucht werden kann. Siehe Jakob Müller, Diss. Basel 1918, S. 13.

mit einer an Phosphormonopersäure reichen Lösung beobachtet wurde, dürfte einer Sauerstoffbeladung entsprechen, da solche Lösungen fortwährend Sauerstoff entwickeln und der Wert bis zum folgenden Tag fast konstant blieb, trotzdem das Salz der Phosphormonopersäure sicher zersetzt war. Ähnliche Erfahrungen sind schon bei der Perschwefelsäure und der Sulfomonopersäure gemacht worden.¹⁾

Wir massen deshalb das Potential einer arbeitenden Platinanode während der Elektrolyse von Phosphatlösungen, namentlich auch im Hinblick auf die Erforschung der Rolle des Fluorions.

Die Versuchsanordnung war die übliche; die Messungen wurden nach der Kompensationsmethode gegen eine Normal-Kalomel-Elektrode ausgeführt, wobei ein Galvanometer der Elektrizitätsgesellschaft Ruhstrat in Göttingen (1 Teilstrich = 0,000,005 Amp.) als Nullinstrument diente. Die Stromdichte D_a an der 1 cm² grossen Platinanode ist in der Tabelle in Milliamp. angegeben; das Potential ε_c wurde jeweils 10 Minuten nach Stromschluss gemessen.

Die Werte sind in Tabelle VII (siehe folgende Seite) zusammengestellt.

Aus diesen Messungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) Die Anodenpotentiale in Phosphatlösungen liegen, wie zu erwarten ist, umso tiefer, je höher der Gehalt an Alkali und damit die Konzentration der Hydroxylionen steigt.

b) Der Zusatz von überschüssigem freiem Kaliumhydroxyd zu Trikaliumorthophosphat hat eine besonders fühlbare Erniedrigung des Potentials zur Folge. In derartigen Lösungen ist eine Perphosphatbildung nicht mehr möglich (Tabelle VI, Vers. Nr. 42 und 43).

c) Der Zusatz von Kaliumfluorid erhöht das Anodenpotential in den Lösungen von der Zusammensetzung $KH_2PO_4 + 5 K_2HPO_4$ im ganzen Bereich der angewandten Stromdichten.

d) Der Zusatz von Kaliumfluorid zu Lösungen der Zusammensetzung $K_2HPO_4 + 0,6 KOH$ erhöht das Anodenpotential erst von einer Stromdichte von 0,05 Amp./cm² an aufwärts; unterhalb derselben wird im Gegenteil das Anodenpotential durch den Zusatz von Kaliumfluorid erniedrigt.

e) Bei der nach früheren Bestimmungen (vergl. Tabelle I) für eine reichliche Bildung von $K_4P_2O_8$ günstigsten Stromdichte von 0,02 Amp./cm² kann, wenigstens bei der Zusammensetzung $K_2HPO_4 + 0,6 KOH$, die Wirkung des Kaliumfluorids nicht auf Potentialsteigerung beruhen.

¹⁾ J. Scobai, Z. El. Ch. 9, 886 (1903).

f) Die Gegenwart von Kaliumperphosphat hat ebenfalls je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten eine verschiedene Wirkung auf das Potential. In den alkaliarmen Lösungen ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + 5 \text{K}_2\text{HPO}_4$) wird das Potential durch $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ um ca. 0,1 Volt erhöht, in den alkalireichen ($\text{K}_2\text{HPO}_4 + 0,6 \text{KOH}$) dagegen um ungefähr ebensoviel erniedrigt. Da das aus $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ entstehende Salz der Phosphormonopersäure in alkalischer Lösung unter Zersetzung Sauerstoff entwickelt, so kann die Sauerstoffbeladung im letzteren Fall die Ursache der Potentialerniedrigung sein.

5. Elektrochemische Oxydation von Phosphaten bei Ausschluss von Fluorid.

Wir sahen eben, dass in den alkalireicheren Lösungen der Zusatz von Kaliumfluorid wenigstens bei den niederen Stromdichten das Potential nicht erhöht. Unter jenen Bedingungen muss es also möglich sein, das zur Oxydation der Phosphate erforderliche Potential auch ohne Kaliumfluorid zu erreichen. Diese Voraussetzung erwies sich als durchaus zutreffend, wie folgende Tabelle VIII beweist, welche mit Tabelle VI vergleichbar ist.

Alle Lösungen enthielten wieder 2,22 Mol. PO_4^{3-} /Lit. und 0,355 gr K_2CrO_4 /Lit., aber kein Kaliumfluorid. Als Anode diente ein Platintiegel, auf dessen Oberfläche bei 0,301 Amp. Stromstärke eine Stromdichte von 0,0116 Amp./cm² herrschte. Es wurden jedesmal 15 cm³ Elektrolyt bearbeitet, nach der Elektrolyse auf 50 cm³ verdünnt und davon je 20 cm³ titriert¹⁾.

Eine Erhöhung der Stromdichte auf den doppelten Wert, 0,0232 Amp./cm², hatte beim Elektrolyten $\text{K}_2\text{HPO}_4 + 0,5 \text{KOH}$ eine Steigerung der Gesamtausbeute auf 29,49 %, bei K_3PO_4 eine solche auf 51,78 und bei $\text{K}_3\text{PO}_4 + 0,5 \text{KOH}$ eine solche auf 9,17 % zur Folge.

Die Gegenwart von Kaliumfluorid ist also nicht unentbehrlich für die Darstellung der Salze der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure, aber sie begünstigt die Reaktion im ganzen untersuchten Bereich der verschieden zusammengesetzten Lösungen. Je alkaliärmer die Lösung ist, umso schwieriger vollzieht sich die Peroxydation, und umso notwendiger ist die Gegenwart von Kaliumfluorid. Es übt dabei zweifellos eine

¹⁾ Bez. der zur Berechnung der Ausbeuten notwendigen Korrekturen der abgelesenen cm³ Natriumthiosulfat vergl. das früher Gesagte.

Tabelle VIII.

No.	Formel des Elektrolyten und Verhältnis der Ionen	Coulombmeter gr Cu	cm ³ 0,1004-n. Na ₂ S ₂ O ₃		Stromausbeuten in Proz. d. theoretischen			Verhältnis H ₃ PO ₅ : H ₄ P ₂ O ₈
			$\frac{H_4P_2O_8}{+H_3PO_5}$	H ₄ P ₂ O ₈	H ₃ PO ₅	H ₄ P ₂ O ₈	Gesamt	
54	K ₂ HPO ₄ ; 2 K': PO ₄ ''' . . .	0,3619	0,45					
55	K ₂ HPO ₄ + 0,25 KOH; 2,25 K': PO ₄ '''	0,3678	0,63					
56	K ₂ HPO ₄ + 0,5 KOH; 2,5 K': PO ₄ '''	0,3674	7,62	1,65	13,04	2,83	15,87	4,609
57	K ₂ HPO ₄ + 0,62 KOH; 2,62 K': PO ₄ '''	0,3723	11,78	3,30	18,17	6,32	24,49	2,877
58	K ₂ HPO ₄ + 0,75 KOH; 2,75 K': PO ₄ '''	0,3690	12,53	5,03	17,06	10,02	27,08	1,690
59	K ₂ HPO ₄ + 0,875 KOH; 2,875 K': PO ₄ '''	0,3839	14,36	6,50	16,33	12,78	29,11	1,278
60	K ₃ PO ₄ ; 3 K': PO ₄ ''' . . .	0,3724	15,67	8,08	16,26	16,55	32,81	0,982
61	K ₃ PO ₄ + 0,25 KOH; 3,25 K': PO ₄ '''	0,3726	11,72	5,79	12,70	11,64	24,34	1,09
62	K ₃ PO ₄ + 0,5 KOH; 3,5 K': PO ₄ '''	0,3663	1,56	0,70	1,86	0,77	2,63	2,43

Wirkung auf den Verlauf der elektrolytischen Oxydation aus, die sich im Anodenpotential zu erkennen gibt; aber andererseits ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass das in grosser Menge angewandte Kaliumfluorid sich bis zu einem gewissen Grad mit dem Monokaliumphosphat umsetzt und dadurch einen der Alkaliwirkung analogen Effekt auslöst. Auch die Zurückdrängung der Hydrolyse der Kaliumphosphate könnte durch den reichlichen Kaliumfluoridzusatz veranlasst werden. Die ohne Kaliumfluorid erhaltenen Ausbeuten sind auch im günstigsten Fall (Vers. No. 60) nicht einmal halb so hoch als mit Kaliumfluorid (Versuche No. 38, 39, 40 der Tabelle VI), und dabei ist ohne Kaliumfluorid das Verhältnis H₃PO₅: H₄P₂O₈ im Sinne einer reichlicheren Bildung von Phosphormonopersäure verschoben; das ist nachteilig, weil die Salze der Phosphormonopersäure viel unbeständiger sind als diejenigen der Perphosphorsäure. Die Verschiebung zugunsten einer höheren Konzentration an Phosphormonopersäure erscheint als regelmässige Folge niedriger Gesamtstromausbeute: Wir beobachten sie bei zu hoher Stromdichte (Tabelle I), in verdünnten Lösungen (Tabelle II), in alkali-

armen Lösungen (Tabelle VI) und in fluoridfreien Lösungen. Ebenso tritt sie bei den chemischen Oxydationsversuchen von *J. Schmidlin* und *P. Massini* in Lösungen der freien Säuren auf.

6. Darstellung von festem Tetrakaliumperphosphat.

Zur Gewinnung eines reinen Präparates wäre es sehr vorteilhaft gewesen, in fluoridfreier Lösung zu arbeiten. Aber die im vorigen Kapitel mitgeteilten Erfahrungen zeigen, dass auf diesem Wege die Herstellung genügend konzentrierter Lösungen von Perphosphat, wegen des Überwiegens des Salzes der Phosphormonopersäure, nicht möglich ist. Wir griffen daher auf den im Kapitel 2 unter b) beschriebenen Elektrolyten zurück, der in einer grossen, als Anode dienenden Platinschale elektrolysiert wurde, während für Rührung und Abkühlung auf 0° gesorgt war. Die Stromdichte lag zwischen 0,02 und 0,03 Amp./cm²; es wurde so lange elektrolysiert, bis 1 cm³ des Elektrolyten 18—19 cm³ 0,1 - n. Natriumthiosulfatlösung verbrauchte. Ein derartiger Gehalt wird ja freilich nur unter Verzicht auf gute Stromausbeute erreicht, wie ein Blick auf Tabelle IV und Figur 1 lehrt.

Die Lösung wurde dann unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbad vorsichtig eingedampft; die erste Krystallisation enthält viel unverändertes Phosphat. Nach weiterem Eindampfen schied sich die Hauptmenge des Perphosphats in feinen Kryställchen aus, die durch Abtropfen von der Mutterlauge getrennt und auf einem Tonteller im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Das Produkt wurde nun in derselben Weise noch zweimal umkrystallisiert; eine häufigere Wiederholung der Operation ist nicht ratsam, weil Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung eintritt. Das erhaltene weisse Salz war noch durch eine kleine Menge Fluorid verunreinigt, wie aus der Ätzprobe hervorging. Zur Analyse wurde es im Vakuumexsikkator getrocknet.

- I. 1,4745 gr, mit angesäuerter Kaliumjodidlösung versetzt und einige Stunden der Ruhe überlassen, verbrauchten 82,97 cm³ 0,09911 - n. Na₂S₂O₃-Lösung.
 - II. 1,6667 gr wurden 10 Stunden lang mit konz. HCl auf dem Wasserbad erwärmt, zur Reduktion des Perphosphats, und gaben dann 1,0575 gr Mg₂P₂O₇; das Filtrat gab, nach Entfernung der Magnesiumsalze (durch Baryumhydroxyd), 1,6715 gr K₂SO₄.
 - III. 1,9239 gr verloren bei 100—110° in 3 Stunden 0,0043 gr.
- K₂P₂O₈ Ber. akt. O 4,62%, P₂O₇ 50,24%, K 45,14%
 Gef. " " 4,47%, " 49,59%, " 45,01%, H₂O 0,22%.

Damit ist die Formel $K_4P_2O_8$ für das Tetrakaliumperphosphat und die Formel $H_4P_2O_8$ für die freie Perphosphorsäure bewiesen.

Tetrakaliumperphosphat gibt eine alkalisch reagierende wässrige Lösung, welche direkt nicht auf Kaliumjodid einwirkt. Auch beim Ansäuern mit Essigsäure wird Kaliumjodid in der Kälte kaum, in der Wärme nur langsam oxydiert. Bei Gegenwart von Schwefelsäure tritt die Jodabscheidung prompter ein; ein Überschuss von Perphosphat entfärbt wieder. Die alkalische Tetrakaliumperphosphatlösung fällt aus den Lösungen von Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Bleisalzen die entsprechenden höhern Oxyde; Ferrosalzlösungen werden in der Kälte oxydiert. Eine schwefelsaure, ganz verdünnte Anilinslösung lässt in der Wärme den Geruch von Nitro- (oder Nitroso-) benzöl auftreten und färbt sich allmählich braun. Indigolösung wird in der Wärme entfärbt. Keine der Reaktionen des Wasserstoffperoxyds mit Chromsäure, Übermangansäure oder Titansäure tritt auf; ebensowenig wird Magnesiainmischung gefällt. Dagegen entsteht in einer stark schwefelsauren, sehr verdünnten Manganosulfatlösung in einigen Stunden eine intensive Violettfärbung; es tritt unter diesen Umständen dieselbe Reaktion ein wie mit der *Schmidlin'schen* Phosphormonopersäure.

Die beschriebenen Reaktionen zeigen klar, dass in dem Tetrakaliumperphosphat das Salz einer besonderen Säure vorliegt, und nicht etwa ein Additionsprodukt mit Wasserstoffperoxyd. In der Tat ergab ein solches, nach den Angaben von *J. Rudenko*¹⁾ dargestelltes „Natriumperphosphat“ keine eigenen, wohl aber sämtliche Reaktionen der beiden Komponenten.

Das Tetrakaliumperphosphat zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus; in festem Zustand scheint es unverändert zu bleiben. Aber auch in Lösung ist es recht haltbar, sonst könnte man es nicht auf dem Wasserbad eindampfen. Eine Lösung, die fünf Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden hatte, ergab bei der Titration eine Verminderung ihres Oxydationswertes um nur 2,3‰. Diese Beständigkeit ist indes nicht ausschliesslich als Vorzug des Persalzes zu betrachten; denn es eignet sich viel weniger als z. B. ein Persulfat zur Durchführung von Oxydationen.

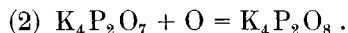
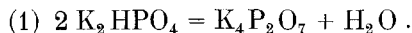
¹⁾ *Ж* 44, 1209; *C.* 1912, II, 1893.

7. Theoretisches über die Bildung der Perphosphate.

Nachdem nun durch Isolierung des Tetrakaliumperphosphats ein sicherer Boden geschaffen ist, müssen wir die Frage prüfen, auf welche Weise wohl die Erfahrungen von *J. Schmidlin* und *P. Massini*¹⁾ über die rein chemische Bildung der peroxydierten Phosphorsäuren und unsere Erfahrungen über die elektrochemische Darstellung der Salze zusammengefasst werden können.

Da tritt uns zuerst die Tatsache entgegen, dass die Synthese der Persäuren mit Hydroperoxyd Anhydrid oder Pyrosäure als Ausgangsmaterial und Ausschluss des Wassers verlangt, während die elektrochemische Darstellung von wässrigen Lösungen ausgeht; die Verhältnisse erscheinen ganz analog denen, wie sie von *Fr. Fichter* und *Ed. Krummenacher*²⁾ für die elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese nach *Kolbe* angenommen werden. Die erste Stufe der Anodenreaktionen wäre eine Anhydrisation, die zweite eine Oxydation.

Es liegt am nächsten, als Ausgangsmaterial für die Bildung des Tetrakaliumperphosphats an das Dikaliumorthophosphat zu denken. Unter Zugrundelegung dieses Salzes würden somit zwei Reaktionen an der Anode verlaufen.



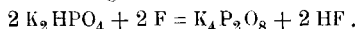
Es wäre sehr interessant zu untersuchen, ob das Fluorid bei der zweiten Reaktion chemisch eingreift, indem sich vorübergehend ein unbeständiges Additionsprodukt bildet, das dann seinerseits in wässriger Lösung zum Perphosphat wird³⁾.

Zur Stütze der Hypothese von der Wasserabspaltung an der Anode sei auf die frühere Zusammenstellung verwiesen⁴⁾. Die Berechtigung der Annahme, das für die Reaktion in Betracht fallende Salz sei K_2HPO_4 , obschon Elektrolyten von höherem Alkaligehalt ($\text{K}_2\text{HPO}_4 + 0,6 \text{ KOH}$ mit Fluorid, K_3PO_4 ohne Fluorid) die besten Ausbeuten ergeben, liegt in der Überlegung, dass einerseits infolge der Hydrolyse eine alkalreichere Lösung mehr

¹⁾ B. 43, 1162 (1910).

²⁾ Helv. 1, 146 (1918).

³⁾ Auch ein Eingreifen von Fluor im atomaren Zustand ist denkbar in Form einer Wasserstoffentziehung im Sinne der Gleichung



⁴⁾ *Fichter* und *Krummenacher*, loc. cit. S. 159.

von dem Salz K_2HPO_4 enthält als eine genau nach dieser Formel zusammengesetzte, und dass andererseits an der Anode der Alkali-gehalt durch Ionenwanderung fortwährend abnimmt, was nur durch Alkaliüberschuss in der Lösung kompensiert werden kann.

Wir suchten nun die durch Gleichung (2) wiedergegebene Hypothese auch direkt elektrochemisch zu verwirklichen, indem wir von den Kaliumsalzen der Pyrophosphorsäure ausgingen.

Wir stellten zunächst durch Eindampfen und Glühen aus Dikaliumorthophosphat Tetrakaliumpyrophosphat dar, und aus diesem durch Fällen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Hilfe von Alkohol das Dikaliumpyrophosphat, $K_2H_2P_2O_7$. Aus den beiden Salzen wurden nun Mischungen hergestellt, deren Gehalt an P_2O_7''' 1,11 Mol./Lit. betrug und also dem früher erprobten Gehalt von 2,22 Mol. PO_4''' /Lit. entsprach. Zu jeder Elektrolyse wurden 10 cm³ verwendet, die einen Zusatz von 1,2 gr Kaliumfluorid und 0,0035 gr Kaliumchromat erhielten, und im gekühlten Platintiegel bei 5° mit 0,03 Amp./cm² anodischer Stromdichte eine Stunde lang mit 0,45 Amp. Stromstärke elektrolysiert wurden. Am Schluss wurde auf 50 cm³ aufgefüllt und je 20 cm³ titriert.

Tabelle IX.

No.	Zusammensetzung des Elektrolyten	Coulombmeter gr Cu	cm ³ 0,09917-n. $Na_2S_2O_3$		Stromausbeuten in Proz. d. theoretischen			Verhältnis H_3PO_5 : $H_4P_2O_8$
			$H_4P_2O_8$ + H_3PO_5	$H_4P_2O_8$	H_3PO_5	$H_4P_2O_8$	Gesamt	
63	10 $K_4P_2O_7$	0,5455	24,34	12,30	17,39	17,45	34,84	0,997
64	9,5 $K_4P_2O_7$ + 0,5 $K_2H_2P_2O_7$	0,5385	24,08	11,63	18,22	16,69	34,91	1,09
65	9 $K_4P_2O_7$ + 1 $K_2H_2P_2O_7$	0,5660	26,46	13,00	18,71	17,82	36,53	1,05
66	8 $K_4P_2O_7$ + 2 $K_2H_2P_2O_7$	0,5290	22,59	10,24	18,40	14,92	33,32	1,23
67	6 $K_4P_2O_7$ + 4 $K_2H_2P_2O_7$	0,5595	21,41	9,97	16,12	13,73	29,85	1,17
68	3 $K_4P_2O_7$ + 7 $K_2H_2P_2O_7$	0,5640	16,92	8,93	11,17	12,16	23,33	0,918
69	10 $K_2H_2P_2O_7$	0,5400	16,43	11,07	7,82	15,83	23,65	0,494
70	10 $K_2H_2P_2O_7$	0,5467	16,67	11,32	7,71	16,00	23,71	0,482

In allen acht Versuchen wurde demnach regelmässig sowohl das Salz der Perphosphorsäure als auch dasjenige der Phosphor-monopersäure gebildet. Die Ausbeuten sind niedriger als in Tabelle I und in Tabelle VI; aber dabei ist zu berücksichtigen, dass die Strommenge etwa anderthalbmal so gross war, und dass die Ausbeute mit steigender Elektrolysendauer sinkt. Wir halten das Ergebnis dieser Versuchsserie für einen genügenden Beweis der Gleichung (2), um die Hypothese von der, der Oxydation

vorausgehenden, Anhydrisation¹⁾ weiter auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass die Vorwegnahme der Reaktion (1) auf chemischem Wege, wie wir sie hier durchführten, für die elektrochemische Reaktion nachteilig ist. Denn wenn Anhydrisationen an der Anode möglich sind, so kann auch das Salz $K_2H_2P_2O_7$ noch anhydriert werden zum Metaphosphat. Das letztere aber gibt, wie uns einige Versuche mit von *Th. Fleitmann* so genannten Kaliumdimetaphosphat, richtiger Tetrametaphosphat²⁾, $K_4P_4O_{12} \cdot 2H_2O$, zeigten, keine Spur von Persalz.

Von der Aufstellung einer Strukturformel der Perphosphate möchten wir einstweilen absehen. Wenn tatsächlich die Bildung der Perphosphorsäure und der Perphosphate auf rein chemischem und auf elektrochemischem Wege nur möglich ist nach vorgängiger Anhydrisierung, so gibt dafür eine Formel, welche der üblichen Perschwefelsäureformel analog gebaut ist, kein adäquates Bild.

8. Theoretisches über die Bildung der Phosphormonopersäure und ihrer Salze.

Die elektrochemische Oxydation der Phosphate, welche unter allen Umständen einen grossen Anteil an Salzen der Phosphormonopersäure liefert, erheischt viel stärker als die altbekannte, einfacher verlaufende elektrochemische Oxydation der Sulfate eine Vertiefung in das Verhältnis zwischen den beiden Oxydationsprodukten.

Die Lösungen der Salze der Phosphormonopersäure sind leider sehr unbeständig; sie entwickeln beim Stehen nach kurzer Zeit Sauerstoffbläschen. Die Abnahme des Gehalts tritt beim Titrieren des Elektrolyten sehr deutlich in Erscheinung.

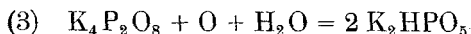
Beispielsweise verbrauchten 5 cm³ einer frisch elektrolysierten Lösung sofort 33,46 cm³ 0,09629 - n. $Na_2S_2O_3$ -Lösung, und eine andere Portion desselben Elektrolyten nach Ablauf von drei Stunden nur noch 27,57 cm³ 0,09629 - n. $Na_2S_2O_3$. In einem andern Fall, nach kürzerer Elektrolysendauer, war der Verbrauch unmittelbar am Schluss des Versuchs 16,76 cm³ $Na_2S_2O_3$, und zwei Stunden später nur noch 14,84 cm³. Aus diesen Zahlen lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls berechnen, und man findet, dass schon nach sieben Stunden die ursprüngliche Konzentration auf $\frac{1}{100}$ gesunken ist.

¹⁾ In diesem Zusammenhang ist auch auf die Beobachtung von *J. Schmidlin* und *P. Massini*, B. **43**, 1166 (1910), zu verweisen, die bei der Elektrolyse von Phosphorsäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd Phosphormonopersäure erhielten, was durch intermediäre Anhydrisierung verständlich würde.

²⁾ *F. Warschauer*, Z. an. Ch. **36**, 137 (1903).

Da es, angesichts dieser grossen Unbeständigkeit, einstweilen aussichtslos erscheint, Salze der Phosphormonopersäure in festem Zustand darstellen und analysieren zu wollen, so legen wir die von *J. Schmidlin* und *P. Massini* aufgestellte Formel H_3PO_5 unsern Betrachtungen zugrunde, ohne uns zu verhehlen, dass noch andere Möglichkeiten offen stehen. Für das in den Lösungen enthaltene Kaliumsalz ist vermutlich die Formel K_2HPO_5 anzunehmen.

Der einfache Vergleich der Formeln $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ und H_3PO_5 , resp. der Anhydridformeln P_2O_6 und P_2O_7 , zeigt, dass die Phosphormonopersäure einen höheren Oxydationsgrad aufweist als die Perphosphorsäure. Es liegt darum ausserordentlich nahe, die Perphosphorsäure als das primäre und die Phosphormonopersäure als das sekundäre, aus Perphosphorsäure nach der Gleichung



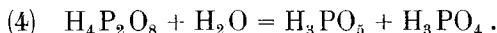
entstehende Oxydationsprodukt zu betrachten. In der Tat lässt sich diese Auffassung mit den Beobachtungen vorzüglich vereinigen.

Fast stets, wenn ein Stoff elektrochemisch oxydiert wird, entsteht eine ganze Serie von Oxydationsprodukten, und sehr häufig ist die erste Stufe dieser Reihe ein Körper, der leichter oxydiert wird als das Ausgangsmaterial, so dass, wenn ein zur Einleitung der Reaktion genügendes Anodenpotential vorhanden ist, sofort neben dem ersten Oxydationsprodukt und über dasselbe hinaus die folgenden entstehen, ja oft die Anfangsstufen gar nicht zu fassen sind¹⁾. Nur durch möglichst hohe Konzentration des Ausgangsmaterials lässt sich das erste Oxydationsprodukt konservieren.

Genau so fanden wir im Falle der elektrochemischen Oxydation der Phosphate als notwendige Bedingungen für das Überwiegen der Perphosphate gegenüber den Salzen der Phosphormonopersäure: hohe Konzentration an PO_4''' und niedere Stromdichte. Man könnte die Wirkung des Kaliumfluorids im selben Sinne deuten, denn auch es erniedrigt unter Umständen das Potential, hat also denselben Effekt wie eine niedrige Stromdichte.

¹⁾ *Fr. Fichter*, Bull. Soc. vaud. Scienc. nat. **51**, 522 (1917). Da es nicht gelingt, die für die Salze der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure charakteristischen Potentiale zu fassen, so muss die Frage offen bleiben, ob zur Bildung der Salze der Phosphormonopersäure ein höheres oder ein niedrigeres Potential erforderlich ist, als zur Bildung der Perphosphate.

Aber die klassische Theorie der Sulfomonopersäure will, dass dieses höhere Oxydationsprodukt aus der Perschwefelsäure durch eine Hydrolyse hervorgeht, zu deren Einleitung freilich eine ziemlich konzentrierte Schwefelsäure erforderlich ist. Dieser Theorie nach müsste auch die Phosphormonopersäure durch Hydrolyse aus der Perphosphorsäure entstehen, entsprechend der Gleichung



Vielleicht ist der Widerspruch zwischen den beiden Auffassungen mehr ein sprachlicher, als ein sachlicher. Denn die freiwillige Umwandlung der aus ihren Salzen in Freiheit gesetzten Perschwefelsäure entspricht völlig dem bekannten freiwilligen Zerfall mittlerer Oxydationsstufen in höhere und niedrigere, wofür wir in der Chamäleonreaktion der Mangansäure das Schulbeispiel haben.

Wir können demgemäss für die Bildung der Phosphormonopersäure aus Perphosphorsäure zwei Möglichkeiten ins Auge fassen:

- a) durch elektrochemische Oxydation der Perphosphate nach (3), verläuft in neutraler oder alkalischer Lösung;
- b) durch intramolekulare Oxydation und Reduktion der Perphosphorsäure nach (4), verläuft in saurer Lösung.

Wir haben beide Reaktionen verwirklicht und untersucht.

Reaktion (3).

Aus zweimal umkrystallisiertem Tetrakaliumperphosphat wurden 10 cm³ einer Lösung hergestellt, die, mit den üblichen Zusätzen von Kaliumfluorid und Kaliumchromat versehen, eine Stunde lang mit einer anodischen Stromdichte von 0,03 Amp./cm² elektrolysiert wurde.

Vor der Elektrolyse enthielt die Lösung 103,2 gr P₂O₅/Lit. in Form von K₄P₂O₈; nach der Elektrolyse aber enthielt sie

$$\begin{array}{r} 48,6 \text{ gr P}_2\text{O}_5/\text{Lit. in Form von K}_4\text{P}_2\text{O}_8 \text{ und} \\ 24,4 \text{ gr P}_2\text{O}_5/\text{Lit.} \quad \text{ " } \quad \text{ " } \quad \text{ " } \quad \text{K}_2\text{HPO}_4. \\ \hline 73,0 \text{ gr.} \end{array}$$

30,2 gr peroxydiertes Phosphorperoxyd sind demnach reduziert worden, sei es, dass sie an der Kathode zerstört wurden, sei es, dass sie in Form von bereits gebildetem K₂HPO₄ sich freiwillig zersetzten. Je nachdem man die Stromausbeute (im Coulombmeter wurden 0,5725 gr Cu abgeschieden) berechnet aus

dem tatsächlich erhaltenen K_2HPO_4 oder aus dem verschwundenen $K_4P_2O_8$, so ergibt sie sich zu 24,65 oder zu 39,31 %; die Wahrheit dürfte in der Mitte liegen.

Wenn man von den elektrolytisch dargestellten Lösungen von $K_4P_2O_8$ ausgeht, so kann man ebenfalls leicht K_2HPO_4 mit Stromausbeuten von 40% darstellen; doch sind solche Versuche weniger beweiskräftig, weil die ursprünglichen Lösungen noch viel unverändertes Phosphat enthalten.

Ein weiterer Anhaltspunkt für die Auffassung, dass Salz der Phosphormonopersäure entstehe bei unseren Versuchen durch elektrochemische Oxydation des Perphosphats und nicht durch „Hydrolyse“, liegt darin, dass die Änderung der Stromdichte einen ganz bestimmten, besonderen Einfluss auf die Ausbeute an K_2HPO_4 ausübt, welche letztere durchaus nicht parallel der Ausbeute an $K_4P_2O_8$ oder in einem konstanten Verhältnis zu ihr verläuft.

Das schwerstwiegende Bedenken gegen die Annahme, die elektrochemische Bildung der Phosphormonopersäure erfolge durch „Hydrolyse“ der Perphosphorsäure, beruht aber in der Erwägung, dass alle von uns verwendeten Lösungen alkalische Reaktion aufwiesen und während der Elektrolyse gerührt wurden, und dass alle Versuche mit sauren Lösungen resultatlos blieben.

Reaktion (4).

Von einer elektrolytisch dargestellten Lösung von Tetra-
kaliumperphosphat, die zwei Tage gestanden hatte, sodass das
vorhandene Salz der Phosphormonopersäure durch Selbstzersetzung
verschwunden war, wurden 5 cm³ aufs zehnfache verdünnt und
10 cm³ dieser Lösung titriert; sie verbrauchten:

sofort	0,40 cm ³ 0,09629 - n. $Na_2S_2O_3$ -Lösung
am folgenden Tag	<u>6,16 cm³</u>
Gesamt	6,56 cm ³ .

Nun wurde eine andere Portion von 5 cm³ Elektrolyt mit
5 cm³ 2 - n. Schwefelsäure versetzt und nach vierstündigem Stehen
in analoger Weise verdünnt und titriert; dabei wurden verbraucht:

sofort	0,65 cm ³ 0,09629 - n. $Na_2S_2O_3$ -Lösung
am folgenden Tag	<u>5,75 cm³</u>
Gesamt	6,40 cm ³ .

Zu einer dritten Portion von 5 cm³ wurde 1 gr konzentrierte
Schwefelsäure gegeben und nach 50 Minuten wieder wie oben
titriert; dabei wurden verbraucht:

sofort	1,04 cm ³ 0,09629 - n. Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung
am folgenden Tag	5,05 cm ³
Gesamt	6,09 cm ³ .

Die Bildung der Phosphormonopersäure gab sich dabei durch das Auftreten von Gasblasen zu erkennen, und die gelbe Farbe der Chromsäure war verschwunden. Die Selbstzersetzung der Phosphormonopersäure vermindert den Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff im Verlauf des Versuchs.

Die Ausbeute an Phosphormonopersäure ist bei diesen Versuchen, trotz kräftig saurer Reaktion, noch recht bescheiden; es muss ja bei der verwendeten älteren Titrationsmethode damit gerechnet werden, dass ein Teil des sofort frei werdenden Jods von der Perphosphorsäure stammt. Nur die Differenz zwischen dem ersten und letzten Versuch, $1,04 - 0,40 = 0,63$, ist als Phosphormonopersäure zu berechnen.

Wenn überhaupt im Verlauf der Elektrolyse eine saure Lösung an der Anode entstehen könnte, so kommt doch dafür nur Phosphorsäure in Betracht. Wir stellten darum einen zweiten Versuch nach Gleichung (4) an, indem 3,5 gr K₄P₂O₈ von 96% Gehalt (4,45% aktiver Sauerstoff) mit 10 cm³ 84%iger Phosphorsäure gemischt und auf 50 cm³ verdünnt wurden. In dieser Mischung wurde nach der verbesserten Analysenmethode die Menge der beiden Persäuren im Verlauf zweier Tage bestimmt.

Tabelle X.

Zeit in Stunden	cm ³ 0,09917 - n. Na ₂ S ₂ O ₃		
	H ₄ P ₂ O ₈	H ₄ P ₂ O ₈ + H ₃ PO ₅	H ₃ PO ₅
0	18,73	18,73	0
1	18,02	18,80	0,78
6	17,40	18,84	1,44
22,5	10,45	18,74	8,29
55	0,84	18,03	17,19

Nach Ablauf von zwei Tagen ist die Umsetzung praktisch beendet, wobei ein gewisser Verlust an aktivem Sauerstoff unvermeidlich ist. Immerhin zeigt sich mit aller Deutlichkeit, dass die Phosphormonopersäure in saurer Lösung enorm viel beständiger ist als in alkalischer. Gerade die Langsamkeit der Reaktion und die Notwendigkeit eines grossen Säureüberschusses beweisen

aber von neuem, dass diese Art der Bildung von Phosphormonopersäure für die Elektrolyse nicht in Betracht kommt, wo wir in kurz dauernden Versuchen (meist nur eine Stunde) ganz erhebliche Mengen der Salze dieser Säure fanden.

J. Schmidlin und *P. Massini* haben Lösungen von Phosphormonopersäure als Reagens auf Manganioion empfohlen; die kostspielige und umständliche Bereitung des Reagens bildet indess ein grosses Hindernis für seine weitere Verbreitung. Unsere Beobachtungen bieten nun eine einfache Methode zur Gewinnung von Phosphormonopersäurelösungen: das durch Elektrolyse bequem darstellbare Kaliumperphosphat wird mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure versetzt und während 48 Stunden sich selbst überlassen.

9. Zusammenfassung.

A. Die Phosphate von Kalium (Ammonium und Rubidium) geben bei Gegenwart der entsprechenden Fluoride durch elektrolitische Oxydation an Platinanoden mit niedriger Stromdichte Salze der Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$. Es ist dabei durch Zusatz von etwas Kaliumchromat die kathodische Rückreduktion zu verhindern.

B. Die Oxydation verläuft mit guter Stromausbeute nur in konzentrierten Lösungen und bei einem Verhältnis von mindestens 2 Val Base auf 1 Mol Säure.

C. Neben den beständigen Salzen der Perphosphorsäure entstehen stets auch die unbeständigen Salze der Phosphormonopersäure H_3PO_5 , die sich beim Stehen in alkalischer Lösung unter Sauerstoffentwicklung zersetzen.

D. Der Anteil an H_3PO_5 wächst mit steigender Stromdichte, mit abnehmender Gesamtkonzentration und mit abnehmender Alkalinität.

E. Lässt man die Elektrolyse zur Erzielung höherer Konzentrationen längere Zeit im Gang, so nimmt die Stromausbeute stark ab; dagegen lässt sich die Stoffausbeute an Perphosphat bei geeigneter Wahl des Elektrolyten auf 64 % treiben. Unter diesen Umständen erreicht die Stoffausbeute am Salz der Phosphormonopersäure nur etwas über 7 %, sei es, dass weniger davon entsteht, oder dass sie durch Selbstzersetzung oder durch kathodische Reduktion wieder verloren geht.

F. Zahlreiche Potentialmessungen an einer arbeitenden Platinanode ergaben, dass der Zusatz von Kaliumfluorid in den Lösungen vorteilhaftester Zusammensetzung ($2,6 K^+ : PO_4^{3-}$) nur bei Strom-

dichten über 0,05 Amp./cm² potentialerhöhend wirkt, während bei den praktisch angewandten Stromdichten von 0,02—0,03 Amp./cm² im Gegenteil eine Potentialerniedrigung stattfindet.

G. Mit alkalireicheren Elektrolyten lässt sich auch ohne Fluoridzusatz mit mässigen Ausbeuten die Bildung der Salze sowohl der Perphosphorsäure als auch der Phosphormonopersäure erzielen.

H. Eindampfen von perphosphatreichen Lösungen liefert festes kristallisiertes Tetrakaliumperphosphat $K_4P_2O_8$.

I. Es wird, um die rein chemische und die elektrochemische Bildung der peroxydierten Phosphorsäuren von demselben Gesichtspunkt aus zu erklären, angenommen, die elektrolytische Oxydation des Phosphats zu Perphosphat verlaufe unter vorgängiger Anhydrierung zu Pyrophosphat.

K. Zur Stütze dieser Hypothese wird ein Gemisch von Tetra- kalium- und Dikalium-pyrophosphat elektrolysiert, mit dem Er- folge, dass auch hier die Salze beider peroxydierten Phosphor- säuren entstehen.

L. Die elektrochemische Bildung der Salze der Phosphor- monopersäure wird als elektrolytische Weiteroxydation der Salze der Perphosphorsäure aufgefasst, weil sie in alkalischer Lösung verläuft.

M. In stark saurer Lösung verwandelt sich Perphosphorsäure freiwillig im Verlauf von etwa zwei Tagen in Phosphormonoper- säure (und Phosphorsäure). Phosphormonopersäure zerfällt in saurer Lösung ebenfalls, aber viel langsamer als in alkalischer Lösung.

Herr Prof. Dr. A. Rius hat eine ausführliche Beschreibung seiner Ver- suche, die die Grundlage vorstehender Arbeit bilden, in den *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*¹⁾ veröffentlicht. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle für seine ausgezeichnete Mitarbeit den besten Dank aussprechen.

F.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,
September 1918.

¹⁾ 16, 573 (1918).

Beiträge zur Kenntnis des Neumann-Kopp'schen Gesetzes

von

Friedrich Bürki.

(I. XI. 18.)

Die kinetische Theorie der Gase, begründet 1738 durch *Daniel Bernoulli*, hat in ihrer grossartigen Entwicklung seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts dank der gewaltigen Geistesarbeit eines *Kroenig*, *Clausius*, *Boltzmann*, *Maxwell* und anderer Forscher unsere Wissenschaft um so manches praktische Resultat bereichert und uns gleichzeitig so vielversprechende Perspektiven eröffnet für die atomistische Struktur der Materie, dass schon von verschiedenen Seiten die Aufgabe in Angriff genommen wurde, auch für den festen und flüssigen Aggregatzustand eine ähnlich fruchtbare Theorie auf mechanistischer Grundlage aufzubauen. Für Flüssigkeiten ist dank den Bemühungen *van der Waals'*, Beziehungen zwischen gasförmigen und tropfbar flüssigen Stoffen aufzufinden, eine — wenn auch nicht in allen Teilen befriedigende — Lösung des Problems vorläufig erreicht¹⁾. Später hat *G. Tammann* auch für Lösungen eine auf dynamischen Vorstellungen aufgebaute Theorie entwickelt²⁾. Der starre Zustand der Materie allein schien bis in unser Jahrhundert hinein keiner Theorie sich beugen zu wollen; erst die neueren Untersuchungen über die Strahlungserscheinungen des Lichts und der Wärme haben uns in dieser Hinsicht neue Erkenntnisse erschlossen.

Ausgangspunkt und zugleich Prüfstein für fast alle Versuche, Zustandsfunktionen fester Stoffe aufzufinden, ist das Gesetz von *Dulong* und *Petit*, das bekanntlich behauptet, dass „die Atome aller einfachen Körper genau dieselbe Wärmekapazität haben“³⁾.

Einen ähnlichen Satz für chemische Verbindungen, wie er hier für elementare Stoffe vorliegt, fand *F. Neumann*⁴⁾; er lautet:

¹⁾ Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von *F. Roth*. Leipzig (1881).

²⁾ Ueber die Beziehungen zwischen den innern Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg (1907).

³⁾ A. Ch. 10, 395 (1819).

⁴⁾ Pogg. Ann. 23, 121 (1831).

„Es verhalten sich bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen die spezifischen Wärmen umgekehrt wie die stöchiometrischen Quantitäten“, oder auch „die stöchiometrischen Quantitäten bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen besitzen gleiche spezifische Wärmequantität.“

Dieses Gesetz wurde bald nach seiner Aufstellung von verschiedenen Forschern, unter denen vor allem *Regnault*¹⁾ und *H. Kopp*²⁾ zu nennen sind, experimentell geprüft. *Kopp* postuliert den Satz: „Jedem Element kommt im starren freien Zustande und in seinen starren Verbindungen dieselbe spezifische Wärme zu“³⁾. Er ist also der Ansicht, dass allein Anzahl und Art der auftretenden Elemente die Molekularwärme einer Verbindung bestimmen, während *Neumann* nur eine annähernde Übereinstimmung in den Molekularwärmen von ähnlich konstituierten Verbindungen annahm, ohne diese in Beziehung zu setzen mit den Atomwärmen der Elemente. *Kopp* erst hat die additive Natur der Molekularwärme fester Verbindungen erkannt; mit Recht sprechen wir also heute von einem *Neumann-Kopp*'schen Gesetz. Die genaueren Messungen über spezifische Wärmen, sowie auch die Erkenntnis, dass die Wärmekapazität aller Körper, mit Einschluss der realen Gase, abhängig ist von der Temperatur, ergaben übereinstimmend, dass die Additivität der Molekularwärmen keine strenge ist noch sein kann.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli stellte ich mir nun die Aufgabe, zu untersuchen, ob das *Neumann-Kopp*'sche Gesetz mit grösserer Annäherung erfüllt wird, wenn sowohl die Atom- wie auch die Molekularwärmen auf konstantes Volumen bezogen werden, anstatt, wie gemeinhin, auf konstanten Druck. Ich hätte nun aus der Kompressibilität und den Werten der ultraroten Eigenschwingungen die spezifischen Wärmen bei konstantem Volum berechnen können (vergl. die Arbeiten von *Einstein*, *Madelung*, sowie die neuern von A. L. Bernoulli „Atomwärme, Volumenelastizität und Eigenfrequenz bei einatomigen Metallen“⁴⁾ und „Ein Beitrag zur Ionentheorie fester Körper“⁵⁾).

¹⁾ A. Ch. [3] 1, 183 (1840).

²⁾ A. Suppl. 3, 1 u. 289 (1864).

³⁾ l. c. S. 24.

⁴⁾ Helv. 1, 278 (1918).

⁵⁾ Helv. 1, 289 (1918).

Ich zog jedoch vor, von optischen Daten abzusehen; dagegen liefert uns die Thermodynamik eine wichtige Beziehung zwischen den beiden spezifischen Wärmen; es ist nämlich¹⁾

$$c_p - c_v = T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} = - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

Diese Gleichung ist eine direkte Folgerung aus den beiden Hauptsätzen und gilt für alle Aggregatzustände.

Ferner ist, wenn v das spezifische Volum (also das Volum von 1 Gramm)

$\frac{\partial v}{\partial T} = \alpha \cdot v$, wo α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten und

$\frac{\partial v}{\partial p} = \kappa \cdot v$, wo κ den Kompressibilitätskoeffizienten bedeutet. Somit wird

$$c_p - c_v = \frac{T \cdot \alpha^2 \cdot v}{\kappa}.$$

Durch Multiplikation beider Seiten dieser Gleichung mit dem Atom- bzw. Molekulargewicht ergibt sich

$$M \cdot c_p - M \cdot c_v = C_p - C_v = \frac{T \cdot \alpha^2 \cdot (M \cdot v)}{\kappa} = \frac{T \cdot \alpha^2 \cdot V}{\kappa}$$

wo nun V das Atom- bzw. Molekularvolum bedeutet.

Ist κ in Megabar = Megadyn pro cm^2

V in cm^3

ausgedrückt, so erhalten wir die Differenz der Molekularwärmen $C_p - C_v$ in Megaerg. = 10^6 Erg.

Nach Nernst²⁾ beträgt der Wert der 15°-Kalorie in mechanischem Masse $41,89 \cdot 10^6$ Erg.³⁾; oben eingesetzt gibt

$$\Delta = C_p - C_v = \frac{T \cdot \alpha^2 \cdot V}{41,89 \cdot \kappa} \text{ (cal) (1)}$$

¹⁾ Vergl. O. Sackur: Thermochemie und Thermodynamik S. 120. Berlin (1912).

²⁾ Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 1910, 566.

³⁾ s. G. N. Lewis, Z. an. Ch. 55, 200 (1907).

Die folgende Tabelle I enthält in der ersten Spalte die gewöhnliche Atomwärme einiger Elemente bei konstantem Druck, in der zweiten Spalte diejenige bei konstantem Volum, berechnet nach

$$C_v = C_p - (C_p - C_v) = C_p - \Delta;$$

die dritte Spalte endlich enthält die Differenzen Δ selbst.

Zu ihrer Berechnung waren mir insbesondere die Arbeiten *Th. W. Richards*¹⁾ von grossem Wert.

Tabelle I.
Temperatur: 20°

Element	I C_p	II C_v	III $C_p - C_v$	Element	I C_p	II C_v	III $C_p - C_v$
Li	5,81	5,50	0,307	As	6,22	6,21	0,01
C	1,46	1,46	—	Se	6,64	6,32	0,32
Na	6,83	6,30	0,53	Br (fl.)	8,56	4,21	4,35
Mg	5,97	5,82	0,15	Ag	6,15	5,88	0,27
Al	5,93	5,67	0,26	Cd	6,19	5,83	0,36
Si	4,85	4,59	0,26	Sn	6,55	6,22	0,33
P	5,67	4,08	1,59	Sb	6,11	6,04	0,07
S	5,51	5,22	0,29	J	6,86	5,99	0,88
K	6,50	5,87	0,63	Cs	6,40	6,28	0,12
Fe	6,49	6,36	0,13	Pt	6,25	6,03	0,22
Ni	6,36	6,11	0,25	Au	6,11	5,84	0,27
Cu	5,80	5,57	0,23	Hg	6,66	5,74	0,92
Zn	5,98	5,64	0,34	Tl	6,65	6,27	0,38
Bi	6,30	6,22	0,08	Pb	6,30	5,87	0,33

Die Werte der Ausdehnungskoeffizienten und der Atomvolumina wurden den Tabellen von *Landolt-Börnstein* entnommen.

Alle Daten hier und in den folgenden Tabellen beziehen sich auf die Temperatur von 20°; nötigenfalls sind sie von mir mit Hilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf 20° reduziert worden.

Die in der dritten Kolonne von Tafel I angegebene Differenz $C_p - C_v$ ist eine Arbeitsgrösse; sie gibt an, welche Arbeit ein Mol bzw. ein Grammatom eines Stoffes leistet bei einer Volumvergrösserung, wie sie einer Temperaturvergrösserung von 1° entspricht. Diese Arbeit ist aufzuwenden einerseits gegen den Atmosphärendruck und andererseits zur Überwindung der Ko-

¹⁾ Z. ph. Ch. 61, 183 (1908).

häsionskräfte im Innern des Körpers. Bei idealen Gasen, deren innere Energie unabhängig ist vom Volum, ist diese letztere Arbeit gleich null; bei flüssigen und festen Stoffen andererseits ist sie viel beträchtlicher als die Ausdehnungsarbeit gegen den Aussendruck ¹⁾).

Bekanntlich ist das Atomvolum eine periodische Funktion des Atomgewichts, und das Gleiche trifft nach *Richards* auch für die Kompressibilität zu. Da ferner nach *James Dewar* ²⁾ auch die Atomwärme sich periodisch ändert mit dem Atomgewicht, so lag für mich die Annahme nahe, dass auch die Differenz $C_p - C_v$ ähnlichen Gesetzen unterliege. Tabelle II enthält deshalb einige Elemente in der Gruppenanordnung des periodischen Systems.

Tabelle II.

Element	$C_p - C_v$	Element	$C_p - C_v$
Ia. Li	0,3	IV. Si	0,26
Na	0,5	Sn	0,33
K	0,6	Pb	0,33
Ib. Cu	0,23	V. As	0,01
Ag	0,27	Sb	0,07
Au	0,27	Bi	0,08
II. Mg	0,15	VI. S	0,29
Cd	0,36	Se	0,32
Zn	0,34	VIII. Fe	0,13
Hg (fl.)	(0,92)		
III. Al	0,26	Ni	0,25
Tl	0,38	Pt	0,22

Tabelle II lässt erkennen, dass innerhalb einer Elementengruppe mit steigendem Atomgewicht eine stetige Zunahme von $C_p - C_v$ erfolgt, der Art, dass die Elemente, die einer der kleinen Perioden des Systems angehören, meist einen erheblich kleineren Wert aufweisen als die tieferstehenden Glieder. Ich darf dies vielleicht in Analogie setzen mit der Tatsache, dass auch das Gesetz von *Dulong-Petit* meist ausdrücklich auf die Elemente mit einem höhern Atomgewicht als Chlor, also auf die Elemente

¹⁾ *M. Planck*: Vorl. über Thermodynamik, 3. Aufl. 126 (1911).

²⁾ *Proc. Royal. Soc. London A.* **76**, 325 (1905).

von der dritten Periode an, beschränkt wird. Für diese Elemente aber nimmt die Differenz $C_p - C_v$ bei chemisch nahestehenden Elementen nahezu denselben Wert an, wie das bei der Gruppe der Edelmetalle am deutlichsten sichtbar ist.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, wie überaus wichtig es für die weitere theoretische Forschung wäre, Einflüsse chemischer Natur auf die Atomwärme kennen zu lernen. Der oben gegebene Satz dürfte einen ersten Schritt auf diesem Wege darstellen.

Die folgende Tabelle III untersucht die Additivität der Atomwärmen bei den Halogeniden; für diese Verbindungen hat *Richards*¹⁾ die Kompressibilität ermittelt.

Für Chlor steht in Tabelle III der *Regnault'sche* Wert. Spalte IV enthält die Molekularwärme der Verbindung aus den Elementen von Spalte I; Spalte VIII gibt die nach Formel (1) auf konstantes Volum umgerechnete Molekularwärme. V und IX endlich enthalten die Differenzen zwischen der gemessenen Molekularwärme und der durch Summation der entsprechenden Atomwärmen berechneten. Beim Jodsilber ist zu berücksichtigen, dass der Ausdehnungskoeffizient negativ ist.

Tabelle III.

I Element	II C_p	III $\Sigma C_p, \text{at}$	IV Verbindung C_p	V ΔC_p	VI C_v	VII $\Sigma C_v, \text{at}$	VIII Verbindung C_v	IX ΔC_v
Na	6,83}	11,13	12,55	1,42	6,30}	9,60	11,88	2,28
Cl (Gas)	4,30}				3,30}			
K	6,50}	10,80	13,57	2,77	5,87}	9,17	12,89	3,72
Cl (Gas)	4,30}				3,30}			
Ag	6,15}	10,45	13,06	2,61	5,88}	9,18	12,2	3,09
Cl (Gas)	4,30}				3,30}			
K	6,50}	15,06	13,48	1,58	5,87}	10,08	12,71	2,63
Br (flüss.)	8,56}				4,21}			
Ag	6,15}	14,71	13,89	0,82	5,88}	10,09	13,02	2,93
Br (flüss.)	8,56}				4,21}			
K	6,50}	13,36	13,60	0,24	5,87}	11,80	12,87	1,01
J	6,86}				5,99}			
Ag	6,15}	13,01	14,46	1,45	5,87}	11,87	14,33	2,46
J	6,86}				5,99}			

¹⁾ Z. ph. Ch. 71, 152 (1910).

Entgegen meiner Annahme ist die Additivität für C_p besser als bei C_v , was besonders beim Kaliumjodid ersichtlich wird. Das Kopp'sche Gesetz ist also für Wärmekapazitäten bei konstantem äussern Druck mit grösserer Annäherung erfüllt, als bei den auf konstantes Volum bezogenen.

Im Folgenden wandte ich mich nun der Untersuchung organischer Substanzen zu, teils weil hier, besonders bei Flüssigkeiten, eine ganze Reihe von Kompressibilitätsbestimmungen vorliegen, teils in der Hoffnung, aus den Erscheinungen der Isomerie einige Winke für die Durchführung meiner Arbeit zu erhalten. Ist die Molekularwärme nämlich rein additiver Natur, so muss sie für Isomere offenbar gleich sein; ist dies nicht der Fall, so muss sie auch konstitutionellen Einflüssen unterliegen. Es scheint das letztere zutreffend zu sein, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Verbindung	C_p	C_p	C_v	C_v
Aethyläther	42,24	8,80	31,10	13,61
Butylalkohol	51,04		44,71	
Propylalkohol	39,60	7,60	34,67	9,45
Isopropylalkohol	32,00		25,22	

Was hier auffällt, ist, dass die Differenz der Molekularwärmen der beiden Paare von Isomeren grösser ist, wenn diese auf konstantes Volum bezogen werden.

Die folgende Tabelle IV umfasst einige Glieder aus der Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe. Dabei benützte ich als Atomwärmen die Werte

1. für Kohlenstoff, C als Diamant: $C_p = C_v = 1,35$ (*H. Weber*)
2. „ Wasserstoff H = ($\frac{1}{2}H_2$): $C_p = 3,41$ (*Regnault*); $C_v = 2,35$ (*Nernst*¹⁾. Temperatur: 20°.

¹⁾ Z. El. Ch. 17, 272 (1911).

Tabelle IV.

Verbindung	C_p	$\Sigma C_p, \text{at}$	ΔC_p	C_v	$\Sigma C_v, \text{at}$	ΔC_v
Pentan, C_5H_{12}	36,92	47,67	10,75	30,39	34,95	4,56
Hexan, C_6H_{14}	43,41	55,84	12,43	32,66	41,00	8,34
Heptan, C_7H_{16}	48,79	64,01	15,22	37,82	47,05	9,23
Oktan, C_8H_{18}	57,67	72,18	14,51	45,86	53,10	7,24
Dekan, $C_{10}H_{22}$	70,72	88,52	17,80	57,42	65,20	7,78
Dodekan, $C_{12}H_{26}$	85,90	104,86	18,96	70,22	77,30	7,08

Zur Erläuterung dieser Tafel ist wohl weiter nichts zu bemerken, als dass C_p die Molekularwärme der Verbindung, $\Sigma C_p, \text{at}$ die Summe der Atomwärmen ihrer Elemente, C_v die nach Formel (1) berechnete Molekularwärme bei konstantem Volum ist.

Tabelle V enthält in ganz derselben Anordnung die entsprechenden Grössen für einige gesättigte einwertige Alkohole, wobei für Sauerstoff gesetzt ist

Sauerstoff, O: $C_p = 3,48$ (Regnault) $C_v = 2,45$ (Nernst, l. c.)

Tabelle V.

Alkohol	C_p	$\Sigma C_p, \text{at}$	ΔC_p	C_v	$\Sigma C_v, \text{at}$	ΔC_v
Methyl - CH_3OH	19,22	18,47	0,75	16,34	13,22	3,12
Aethyl - C_2H_5OH	27,34	26,64	0,70	22,53	19,27	3,26
n. Propyl - C_3H_7OH	39,60	34,81	4,79	34,67	25,35	9,32
Isopropyl	32,00	34,81	2,81	25,22	25,35	0,13
Butyl - C_4H_9OH	51,04	42,98	8,06	44,71	31,35	13,36
Amyl - $C_5H_{11}OH$	61,03	51,15	9,88	53,83	37,47	16,36

Ich möchte hier nochmals hervorheben, dass für Wasserstoff und Sauerstoff C_p und C_v experimentell bestimmt worden sind.

Ein Vergleich von Tabelle IV mit Tabelle V zeigt, dass für die untersuchten Grenzkohlenwasserstoffe weder für C_p noch für C_v auch nur angenäherte Additivität besteht, dass aber die Differenz kleiner ist für C_v als für C_p ; die Alkohole dagegen zeigen, in ihren ersten Gliedern wenigstens, recht gute Übereinstimmungen zwischen Beobachtung und Rechnung für C_p , während für C_v , mit einziger Ausnahme des Isopropylalkohols, recht erhebliche Abweichungen zu konstatieren sind.

Gerne hätte ich auch bei aromatischen Kohlenwasserstoffen diese Verhältnisse verfolgt, konnte aber nur für deren zwei, Benzol und Toluol, die nötigen Daten in der Literatur vorfinden.

Tabelle VI.

Verbindung	C_p	$\Sigma C_p, \text{at}$	ΔC_p	C_v	$\Sigma C_v, \text{at}$	ΔC_v
Benzol, C_6H_6	32,92	28,56	4,36	19,84	22,20	2,36
Toluol, $C_6H_5CH_3$	37,94	36,73	1,21	27,86	28,29	0,43

Wir haben hier dieselben Verhältnisse, wie wir sie oben für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe angetroffen haben.

Die folgende Zusammenstellung enthält einige Verbindungen mit relativ hoher Atomzahl; ein eventuell vorhandenes Gesetz sollte also gerade hier am schärfsten zur Geltung kommen.

Tabelle VII.

Verbindung	C_p	$\Sigma C_p, \text{at}$	ΔC_p	C_v	$\Sigma C_v, \text{at}$	ΔC_v
Aethyläther $(C_2H_5)_2O$	42,24	42,98	0,74	31,10	31,35	0,25
Essigsäure-Aethylester	42,09	39,64	2,45	29,92	29,10	0,82
Essigsäure	29,22	23,30	5,92	18,12	17,03	1,09
Glycerin	53,00	41,77	11,23	47,36	30,20	17,16
Aceton	20,15	27,99	7,84	6,11	20,60	14,49

Tabelle VII zeigt für die drei ersten Verbindungen eine erheblich bessere Additivität für die auf konstantes Volum bezogenen Wärmen. Für Glycerin und Aceton tritt das Gegenteil ein. Nun sind aber diese Verbindungen wie auch die meisten Alkohole im flüssigen Zustande sehr wahrscheinlich in erheblichem Masse assoziiert¹⁾; dadurch aber ist ihr Molekularvolum ein anderes, als es im normalen Zustand sein müsste, und wie ich es (als Quotient von Molekulargewicht und Dichte) in Formel (1) eingesetzt habe. Da jedoch eine sichere Methode zur Ermittlung des Assoziationszustandes bisher nicht bekannt ist, so war es mir nicht möglich, die nötigen Korrekturen zu ermitteln und anzubringen.

¹⁾ Vergl. Nernst Lehrbuch, 8. Aufl. (1913), S. 293.

Die folgende Tabelle VIII umfasst endlich einige Halogen- und Schwefelverbindungen; als atomare Wärmekapazität sind ausser den schon angegebenen noch folgende Werte benützt worden:

Chlor, Cl:	$C_p = 4,30$ (Regnault);	$C_v = 2,93$ (Nernst l. c.)	} aus Tabelle I.
Brom, Br:	$C_p = 8,56$;	$C_v = 4,21$	
Jod, J:	$C_p = 6,86$;	$C_v = 5,99$	
Schwefel, S:	$C_p = 5,51$;	$C_v = 5,22$	

Tabelle VIII.

Verbindung	C_p	$\Sigma C_{p, \text{at}}$	ΔC_p	C_v	$\Sigma C_{v, \text{at}}$	ΔC_v
Aethylbromid C_2H_5Br	23,46	28,31	4,85	11,61	18,68	7,07
Aethyljodid C_2H_5J	25,98	26,61	0,63	20,84	20,46	0,38
Schwefelkohlenstoff CS_2	18,15	12,37	5,78	11,34	11,79	0,45
Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	30,13	24,94	5,19	20,31	17,95	2,36
Chloroform $CHCl_3$	27,83	17,66	10,17	17,73	12,49	5,24

Mit Ausnahme des Aethylbromids ist hier die Additivität wesentlich besser für C_v ; ja bei Aethyljodid und Schwefelkohlenstoff dürfte sie innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Das Studium der Theorien über das Gesetz von *Dulong-Petit*, wie sie von *F. Richarz*¹⁾ aufgestellt worden sind, führte mich auf die Vermutung, das Molekularvolum einer Verbindung müsse von Einfluss sein auf ihre Molekularwärme; bekanntlich ist dasselbe, für Kohlenstoffverbindungen wenigstens, annähernd additiv; es berechnet sich nach *Kopp* für eine Verbindung mit m Atomen Kohlenstoff, n_1 Atomen Karbonylsauerstoff ($C=O$), n_2 Atomen anderweitig gebundener Sauerstoff, o Atomen Wasserstoff, p Atomen Chlor, q Atomen Brom, r Atomen Jod, s Atomen Schwefel, nach der Formel

$$M. \text{ Vol.} = 11,0 \cdot m + 12,2 \cdot n_1 + 7,8 \cdot n_2 + 5,5 \cdot o + 22,8 \cdot p + \\ + 27,89 \cdot q + 37,5 \cdot r + 22,6 \cdot s;$$

die Formel gibt das Molekularvolum beim Siedepunkt.

¹⁾ W. 48, 708 (1893) und 67, 704 (1899), ferner auch Z. an. Ch. 58, 356 (1908) sowie: Naturw. Rundschau 9, 221 (1894) und 15, 221 (1900).

Die folgende Tabelle enthält die nach *Kopp* berechneten und die experimentell gefundenen Werte für das Molekularvolum einiger organischer Flüssigkeiten bei ihrer Siedetemperatur. Die letztern entnahm ich den Arbeiten von *Robert Schiff*¹⁾ und *T. E. Thorpe*²⁾, oder aber ich berechnete sie aus dem spezifischen Gewicht bei gegebener Temperatur und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Tabelle IX.

Verbindung	Molekularvolum berechnet nach <i>Kopp</i>	Molekularvolum gefunden	Differenz der beiden Werte
Pentan	121	117,17	3,83
Hexan	143	139,71	3,29
Heptan	165	159,90	5,10
n. Oktan	187	180,86*)	6,14
n. Dekan	231	224,36*)	6,44
n. Dodekan	285	269,70*)	15,30
Benzol	99	95,94	3,06
Toluol	121	117,97	3,03
Methyl-Alkohol	40,80	42,70	1,90
Aethyl-Alkohol	62,80	62,00	0,80
n. Propyl-Alkohol	84,80	81,28	3,52
Isopropyl-Alkohol	84,80	80,75	4,05
Butyl-Alkohol	106,80	101,57	5,23
Amyl-Alkohol	128,80	122,74	6,06
Essigester (Aethylacetat)	108,0	105,70	2,30
Essigsäure	64,0	63,20	0,80
Aethyläther	106,8	106,47	0,33
Schwefelkohlenstoff	57,0	62,06	5,06
Aceton	78,2	77,08	1,12
Aethylbromid	77,3	77,07	0,23

Tabelle IX zeigt, dass die wirklichen Molekularvolumina meist kleiner sind als die berechneten; bei der Vereinigung der Atome zur Molekel tritt somit eine Verringerung der Atomvolumina der Elemente ein; dadurch werden sie in ihren Schwin-

¹⁾ A. 220, 71 (1883).

²⁾ Soc. 37, 141 (1880).

*) Die Werte sind aus Molekulargewicht und Dichte bei gegebener Temperatur mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten bestimmt.

gungsmöglichkeiten gehemmt; die Molekularwärme ist also kleiner als die Summe der Atomwärmen.

Bisher gelang es mir nicht, hier quantitative Beziehungen zu finden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde für eine Anzahl von Elementen die Differenz der Molekularwärmen C_p und C_v mittelst der bekannten streng gültigen thermo-dynamischen Formel (1) S. 29 berechnet; dabei ergab sich, dass für chemisch verwandte Elemente diese Differenzen in erster Annäherung gleich sind.

2. Die Frage, ob die Additivität der Molekularwärmen chemischer Verbindungen besser erfüllt wird, wenn man von den Wärmekapazitäten bei konstantem Volum oder von denjenigen bei konstantem äussern Druck ausgeht, wurde an Hand des bisher in der Literatur niedergelegten Beobachtungsmaterials geprüft. Es zeigte sich, dass für alle untersuchten Halogenide der ersten Gruppe des periodischen Systems das *Neumann-Kopp'sche* Gesetz für die Molekularwärmen unter konstantem Druck mit weit grösserer Annäherung erfüllt ist.

3. Es wurde der Versuch unternommen, eine neue Beziehung zu finden zwischen Molekularwärme und Molekularvolum, das heisst eine Parallele zu ziehen zwischen dem Gesetz von *Kopp* über die additive Natur der Molekularwärme und demjenigen desselben Autors über die additive Natur des Molekularvolums.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel unter den Auspizien von Herrn Prof. Dr. A. L. *Bernoulli*, dem ich für das fördernde Interesse und das stets bewiesene Wohlwollen zu tiefstem Dank verpflichtet bin.

Jakob Schmid

1862—1918.

(6. XI. 18.)

La mort prématurée et absolument inattendue de *Jakob Schmid* a été un coup terrible pour sa famille, une douloureuse surprise pour ses nombreux amis et collègues, une perte irréparable pour la Société pour l'Industrie chimique, sur les destins de laquelle il fut en mesure d'exercer une influence considérable, et, par contre-coup, pour l'industrie suisse tout entière.

Schmid faisait partie de la Société suisse de chimie depuis sa fondation, et il lui a donné à mainte reprise des preuves de son vif intérêt et de sa sollicitude. L'année dernière, lorsque la Société suisse de chimie forma le projet de faire paraître un organe spécial, afin de ne plus être obligée de demander l'hospitalité aux journaux étrangers pour la publication des travaux de ses membres, Schmid fut un des premiers à donner son adhésion à cette idée patriotique. Grâce à son initiative et à son exemple, les industriels suisses ont tenu à honneur de fournir les moyens matériels pour mener à bonne fin cette entreprise et pour inaugurer les *Helvetica Chimica Acta*, auxquels il n'est pas téméraire de prédire un bel avenir.

Ce n'est donc pas seulement au savant chimiste, à l'éminent industriel, mais aussi à l'ami dévoué et fidèle que la Société suisse de chimie veut rendre un hommage mérité, en présentant à ses membres un bref aperçu sur sa carrière si bien remplie et sur ses travaux, qui ont tant contribué à rehausser l'éclat de l'industrie de sa patrie.

Jakob Schmid naquit le 2 juillet 1862 à Suhr, canton d'Argovie. Après avoir terminé ses études secondaires à l'Ecole cantonale d'Aarau, il entra en 1882 à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich et obtint en 1885 avec distinction son diplôme de „chimiste technicien“, ou, comme on dit en général maintenant d'„ingénieur chimiste“. Il resta ensuite encore deux années au Polytechnicum, comme assistant du professeur *Lunge*, et entra en 1887 à la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, après avoir passé son doctorat à l'Université de Zurich.

Pendant son stage d'assistant, il exécuta sous la direction de Lunge deux petits travaux de chimie inorganique: „Sur les limites de la transformation du carbonate de soude en soude caustique au moyen de la chaux (1)¹⁾ et „Examen critique de quelques indicateurs récemment proposés pour l'analyse volumétrique“ (2).

En même temps il entreprit personnellement une étude sur la matière colorante du bois de fiset, la fisétine, qui lui servit de thèse de doctorat. Il montra que la matière colorante, telle qu'elle est primitivement contenue dans l'écorce de *Rhus cotinus*, est le composé d'un glycoside avec un tannin, un „tannide“; il réussit à l'obtenir à l'état cristallisé et l'analysa. Ce composé se scinde d'abord en tannin et glycoside, puis celui-ci est dédoublé en sucre et fisétine. Il fit l'analyse de la fisétine et de plusieurs de ses dérivés et déduisit de ses résultats la formule $C_{23}H_{16}O_9$. Grâce aux travaux de *Herzig* et de *Kostanecki*, nous savons maintenant que la formule de la fisétine, déduite de l'étude de ses produits de dédoublement et de sa synthèse, est $C_{15}H_{10}O_6$. Les analyses de Schmid concordent avec cette nouvelle formule tout aussi bien qu'avec celle qu'il avait adoptée, ce qui prouve qu'il avait eu entre les mains des produits purs et qu'il les avait parfaitement bien analysés.

A son entrée à „l'Industrie chimique“ Schmid fut affecté au laboratoire de recherches et dès l'année 1888, nous voyons apparaître des brevets dus à son initiative. Le succès du jeune investigateur qui s'associa pour certains de ses travaux avec des collaborateurs, fut tel qu'en 1892, cinq ans seulement après son entrée dans l'industrie, il fut appelé dans le comité de direction de l'usine pour la partie des recherches, tandis que M. *J. Kunz*, également ancien élève du Polytechnicum, fut chargé de la fabrication.

Pendant huit ans, Schmid garda la direction du laboratoire de recherches, tout en s'occupant aussi de l'introduction dans la pratique des résultats obtenus au laboratoire. A partir de 1900, il devint directeur général technique de toute l'entreprise. En 1912, il fut appelé aussi à faire partie du conseil d'administration et chargé de représenter celui-ci dans le comité de direction.

¹⁾ Les chiffres entre parenthèses se rapportent à la liste bibliographique page 41—43.

L'activité inventive de Schmid s'est déployée surtout pendant les années 1888 à 1904. A partir de ce moment, il fut trop absorbé par ses fonctions de directeur général technique et administratif pour pouvoir se livrer à des recherches, mais il n'en continua pas moins à faire sentir son influence bienfaisante dans les laboratoires scientifiques; après comme avant, il s'intéressa passionnément aux études qui s'y faisaient, leur apportant souvent l'appoint de la riche expérience qu'il avait dans les domaines les plus variés.

Nous donnerons ci-dessous un aperçu chronologique des brevets pris par la Société pour l'Industrie chimique, dus à Schmid et à ses collaborateurs, puis nous étudierons un peu plus en détail les inventions de Schmid dans les diverses familles de matières colorantes, dans les matières premières qui conduisent à celles-ci et dans les produits pharmaceutiques.

Les abréviations employées sont les suivantes:

Br. fr. = Brevet français.

DP. = Brevet allemand.

Jaubert = Historique de l'industrie suisse des matières colorantes artificielles par *George F. Jaubert*, Genève, *Georg & Cie.* 1896 (publié à l'occasion de l'Exposition de Genève).

Schultz = Farbstofftabellen von *Dr. G. Schultz* 5^e édition. *Weidmann'sche Buchhandlung*, Berlin 1914.

TRAVAUX DE J. SCHMID PAR ORDRE CHRONOLOGIQUE.

1885.

1. B. 18. 3286. Transformation du carbonate de soude en soude caustique (avec *Lunge*).
2. B. 18. 3290. Examen de quelques nouveaux indicateurs (avec *Lunge*).

1886.

3. B. 19. 1734—1749. Etude sur la fisétine.

1888.

4. DP. 47 301. Colorants dérivés de $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \Theta \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.
5. DP. 47 762. Colorants dérivés de $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$.
6. DP. 47 816. Amino- β -naphtol par fusion alcaline de l'acide amino- β -naphtaline-sulfonique.
7. DP. 47 375 et 45 268. Oxazines de la famille du Bleu de Nil.
8. DP. 46 087. Sulfonation de la phénylrhodamine (*Badische*).
9. Br. fr. 190 067 et 190 143. Condensation de dérivés du métaminophénol avec l'anhydride phtalique et ses dérivés chlorés.

1889.

10. DP. 50 142. Diméthylaminonaphtol par sulfonation de la diméthylnaphtylamine et fusion alcaline.
11. DP. 50 835. Acides carboxyliques des métaminophénols.

1890.

12. *Jaubert* pg. 66. Condensation de la cétone de *Michler* avec (3) $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ (1) $\cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ et ses analogues.

1891.

13. DP. 58 689, 61 326, 64 446. Colorants à mordants prép. avec cétone de *Michler* et pyrogallol.
14. *Jaubert* pg. 97. Bleu indoïne avec dioxynaphtaline.
15. DP. 62 539. Colorants bleu violet de la série de la rosaniline.
16. DP. 74 391. Bleu de Nil à partir de naphtoquinonedichlorimide (*Badische*).

1892.

17. DP. 67 000, 69 357, 69 740. Acide nigrocinique et colorants qui en dérivent.
18. Br. fr. 220 120. Sur les indulines.
19. DP. 68 665. Benzylolation de bases diaminées dérivées du diphenylméthane.
20. DP. 72 808. Benzylolation de la cétone de *Michler*.
21. Br. fr. 226 761. Couleurs triphénylméthaniques dérivées de $1,2 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
22. DP. 66 838, 67 240. Couleurs bleues obtenues en chromatant sur tissu l'azorubine.
23. DP. 72 867, 77 160. Rouge d'anthracène. Couleurs dérivées de la métanitrobenzidine.
24. DP. 71 370. Bleu glacier. Colorants dérivés de la dichlorobenzaldéhyde et de $1,2 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.
25. DP. 71 410. Éthérification des rhodamines par l'action des acides en solution alcoolique (Rhodamine 6 G) (*Badische*).
26. DP. 73 573. Transformation de rhodamines dialcoylées en produits d'alcoylation plus avancée (Rhodamine 6 G) (*Badische*).
27. DP. 68 708. Préparation de $1,2 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$.
28. DP. 75 258. Bleu direct B.
29. DP. 79 857. Malakine. Produit de condensation de $1,4 - \text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ avec $1,4 - \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.
30. DP. 67 478. Auramine G dérivée de $1,2 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.
31. Br. fr. 226 761. Colorants de la série des verts acides obtenus avec $1,3 - \text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ et $1,2 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

1893.

32. B. 26. 1114—1121. Sur la constitution de l'acide β -oxynaphtoïque fondant à 216° et de quelques acides qui en dérivent (avec *R. Paganini*).
33. DP. 77 135. Colorant dérivé de $1,3 - \text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, $1,2 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (*Hoechst*).
34. DP. 72 990. Bleu glacier, dérivé de $1,2 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.
35. DP. 83 244. Dérivés trisazoïques de la benzidine, contenant comme second terme la crésidine, $1,4,5 - \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$.
36. DP. 87 900. Colorants bleus à mordants du groupe des thiazines (avec *J. Mohler*) (*Bayer*).

1894.

37. DP. 79 703. Colorants obtenus par l'action des halogénures alcoyloxyliques sur les acridines. Phosphines brevetées. Dérivés d'acridonium.

38. DP. 82 223. Oxyleucobases triphénylméthaniques par fusion des sulfacides correspondants.

1895.

39. Br. fr. 249 696. Noirs d'anthracène. Action de deux molécules de diazo sur 1, 8, 3, 6 - $C_{10}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$.
 40. Br. fr. 249 149. Noirs triamines. Action de deux molécules de diazobenzidine sur l'acide H et copulation ultérieure de ce produit intermédiaire.
 41. DP. 84 607. Fuchsine et colorants analogues par réduction électrolytique des nitroleucobases. Orange mikado par voie électrique. *Jaubert* pg. 7.
 42. *Jaubert* pg. 80. Transformation des indamines en azines au moyen d'acide sulfurique monohydraté.
 43. DP. 84 390. Préparation de colorants polyazoïques à partir de colorants monoazoïques (avec *J. Mohler*) (*Bert. A. G.*).
 44. DP. 84 546. Préparation de colorants polyazoïques noirs à partir d'acide dioxynaphtalinemonosulfonique.

De 1896 à 1899.

45. DP. 90 357. Colorants substantifs au moyen du produit de condensation de H_2N-NH_2 et 1,4 - $CHO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.
 46. DP. 91 817. Colorants polyazoïques substantifs (et couleurs diamines).
 47. DP. 91 315. Colorants de la série du vert malachite (avec *J. Mohler*). (*Geigy*).
 48. DP. 96 668. Colorant rouge violet de la série des phtaléines (avec *H. Rey*). (*Badische*).
 49. DP. 98 971. Colorant phtaléinique monobenzylé et sulfoné (avec *H. Rey*). (*Badische*).
 50. DP. 97 015. Colorant sulfoné rouge à partir de benzyl-m-aminophénol (avec *H. Rey*). (*Badische*).
 51. DP. 101 776. Dérivé d'oxy-iodure de bismuth à base de tannin.
 52. DP. 113 892. Colorant tétrazoïque à partir de paradiamines et d'une molécule d'acide naphhtacétoldisulfonique.

De 1898 à 1903.

Couleurs au soufre.

53. DP. 132 212. Couleurs au soufre au moyen des indophénols.
 54. DP. 132 424. Bleu pyrogène. Sulfuration de la dinitrooxydiphénylamine $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ en solution alcoolique.
 55. Br. fr. 332 884. Préparation des indophénols.
 56. — Noir thiophénol T. Sulfuration du dinitrophénol dans des conditions spéciales.
 57. DP. 116 339. Bruns violacés.
 58. DP. 135 335. Jaunes pyrogène.
 59. DP. 148 024. Verts pyrogène. Addition de cuivre métallique à la cuite sulfurante du p-aminophénol.
 60. En outre, DP. 120 175, 130 848, 161 462, 172 016.

De 1902 à 1912.

61. DP. 151 017, 169 732, 201 213, 237 169. Colorants substantifs diazotables sur tissu, dérivés de l'acide aminonaphtolsulfonique J (2, 5, 7) aminobenzoylé. Rosanthrènes.
 62. Actes Soc. Helv. Sciences natur. Bâle 1910, I, 307—309. Progrès réalisés dans le domaine des colorants de développement rouges et spécialement dans celui des rosanthrènes.

PRODUITS INTERMÉDIAIRES POUR MATIÈRES COLORANTES.

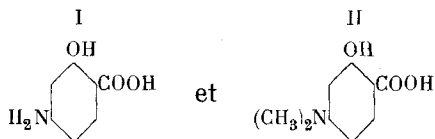
En 1888, *C. Kussmaul*, à l'Industrie chimique de Bâle, obtint le métaminophénol et ses dérivés alcoylés par fusion alcaline des acides méthaniliques simple et substitués¹⁾.

Cette invention a eu une notable importance pratique, car elle a grandement facilité la fabrication des matières premières nécessaires pour les rhodamines et le bleu de Nil.

Schmid, de son côté, étudia la fusion alcaline des acides naphtylaminemonosulfoniques et obtint un amino- β -naphtol et un diméthylaminonaphtol.

Cette réaction, étendue plus tard par d'autres fabriques aux acides naphtylaminedi- et trisulfoniques permit la préparation des acides aminonaphtolmono- et disulfoniques qui ont acquis une importance extraordinaire pour l'industrie des colorants azoïques.

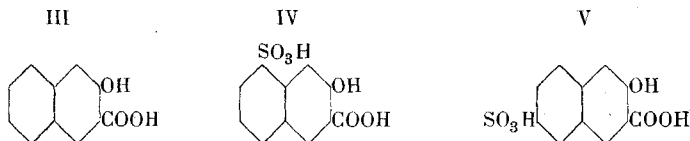
En appliquant le procédé de préparation de l'acide salicylique, action de l'acide carbonique sous pression sur le phénolate de sodium, aux phénols métaminés, *Gnehm* et Schmid obtinrent les aminooxyacides I et II.



J'ignore si ces corps ont trouvé des emplois industriels jusqu'ici.

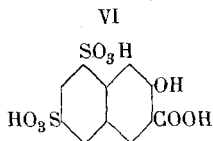
L'acide β -oxynaphtoïque, fondant à 216°, a été de la part de Schmid, en partie avec le concours de *Paganini*, l'objet d'une étude approfondie dont les résultats sont consignés dans les D. P. 67 000 (1/3 1892), 69 357 (19/8 1892), 69 740 (8/9 1892) et dans un mémoire publié dans les *Berichte* (32).

Cet acide, dont la constitution est exprimée par la formule III, produit par sulfonation deux acides monosulfoniques, G et L, répondant aux formules IV et V

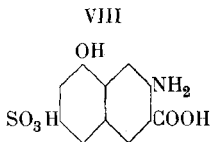
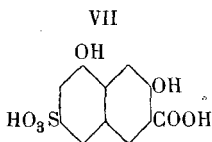


¹⁾ DP. 44 792 (18/3 1888).

car ils donnent par oxydation les acides sulfophtaliques correspondant à l'acide crocique et à l'acide de *Schæffer*. Ces deux acides, par sulfonation ultérieure, se transforment en le même acide disulfonique VI



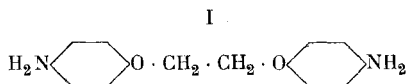
et ce dernier par fusion alcaline donne un acide dioxynaphtaline-carbonique sulfoné, appelé acide nigrocinique (VII) parce que les colorants benzidiniques, qui en dérivent, montrent des nuances rabattues. En chauffant cet acide avec l'ammoniaque sous pression, il donne un acide aminé VIII revendiqué dans le br. fr. 224 260.



COLORANTS AZOÏQUES.

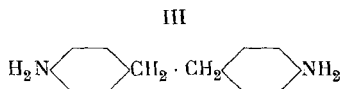
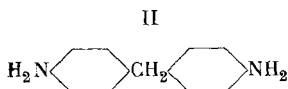
La grande famille des colorants azoïques renferme des classes de produits teignant le coton sans mordants, les colorants substantifs, d'autres qui s'appliquent à la laine directement ou après mordantage, ou qui sont développables par chromatage ultérieur, d'autres enfin qui sont doués de propriétés basiques.

Dans toutes ces classes, Schmid a trouvé des représentants intéressants. Ce sont d'abord des colorants substantifs dérivés de l'éthylèneparaminophénol (I)



par diazotation et copulation dans les conditions dans lesquelles la benzidine donne aussi des colorants substantifs (4).

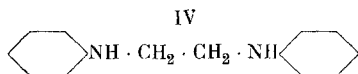
Le fait que cette base, où les deux noyaux benzéniques sont unis entre eux par le groupement $O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O$, donne des colorants directs est intéressant; car, quand cette liaison se fait par CH_2 (II) ou $CH_2 \cdot CH_2$ (III), les colorants correspondants ne tirent pas sur coton.



Par contre ils deviennent de nouveau substantifs quand le groupement qui lie les deux noyaux, est CO, C = NH, C = NOH, CH = CH ou C \equiv C. Le raison pour laquelle des substances, si analogues comme constitution, se comportent, à ce point de vue, de manières si différentes, nous est encore absolument inconnue.

Par rapport aux couleurs de benzidine, les couleurs dérivés de la base de Schmid étaient trop chères et on a laissé en conséquence le brevet tomber au bout de quelques années.

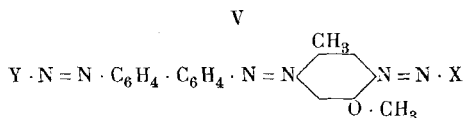
Il en a été de même du D. P. 47 762 (2/12 1888), qui décrit la formation de colorants substantifs obtenus par l'action de diazo sur la diphenyléthylènediamine (IV) et ses homologues.



Le fait que des colorants qui dérivent de deux molécules de diazo et d'un copulant bivalent symétrique, sont substantifs, de même que les dérivés d'un bidiazo symétrique et de deux copulants monovalents, est intéressant au point de vue théorique.

Des colorants orangés et bruns, les Mikados, avaient été obtenus par l'action des alcalis, en présence de réducteurs, sur l'acide paranitrotoluènesulfonique. Schmid et *Kronstein* montrèrent qu'on peut, pour cette préparation, employer aussi l'hydrogène dégagé à la cathode, en soumettant la solution alcaline à l'électrolyse (41).

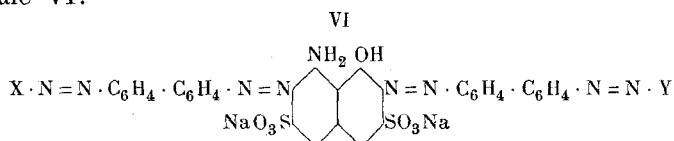
Par copulation de la benzidine diazotée avec deux molécules de l'acide nigrocinique décrit page 45, il se forme le Gris direct R¹); avec une molécule de cet acide et une molécule d'acide α -naphthol- α -sulfonique, on obtient le Bleu direct B (28). En unissant le diazo de la benzidine, d'abord à la crésidine, rediazotant et unissant ensuite à deux molécules d'autres copulants, soit identiques entre eux, soit différents, on obtient une série de colorants substantifs de la formule générale V (35).



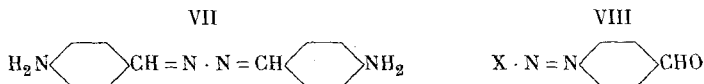
¹) *Schultz* No. 354.

Si X est l'acide nigrotinique et Y l'acide H (acide aminonaphtoldisulfonique 1, 8, 3, 6), le colorant obtenu est le Bleu indigo direct BN¹⁾.

Une classe fort intéressante de colorants substantifs bleus et noirs, les „triamines“, a été découverte en commun avec *Jedlicka* (40)²⁾. On les obtient en combinant deux molécules de benzidine diazotée avec une molécule d'acide H ou d'acide chromotrope (acide 1, 8, 3, 6-dioxynaphtalinedisulfonique) et faisant réagir ensuite ce produit intermédiaire sur deux molécules de copulants identiques ou différents. Ils répondent à la formule générale VI:

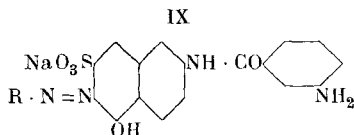


Avec *Weil*, *Schmid* prépara, par l'action de l'hydrazine sur la p-aminobenzaldéhyde la base symétrique VII qui, diazotée et copulée donne des colorants substantifs. Ces mêmes colorants peuvent aussi être obtenus, en traitant les colorants monoazoïques (VIII) de la paraminobenzaldéhyde



par l'hydrazine $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ (45, 46). A cause de leur prix trop élevé, ces colorants n'ont guère trouvé d'emploi.

La découverte la plus magistrale réalisée par *Schmid* dans le chapitre des colorants substantifs est certainement celle des *rosanthrènes*, commencée et poursuivie avec *Jedlicka* et *Schedler* (61). Elle est basée sur l'observation intéressante et inattendue que les colorants monoazoïques de l'acide J (acide 2, 5, 7-aminonaphtolsulfonique) métaminobenzoylé (IX)



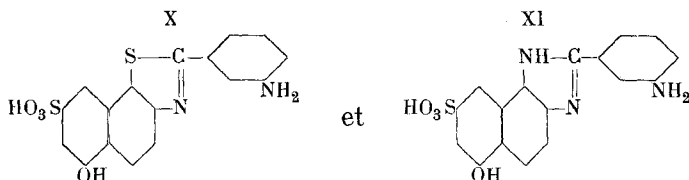
montrent une affinité prononcée pour le coton, et que, diazotés et copulés sur la fibre, ils deviennent résistants au savon, sans

¹⁾ *Schultz* No. 353.

²⁾ *Jaubert* pg. 88.

changer de nuance. Le brevet ne donne pas moins de 44 exemples, dont les nuances varient de l'orange au violet.

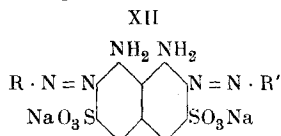
Le fait que les dérivés monoazoïques de l'acide J substitué dans le groupe NH_2 , ont de l'affinité pour le coton, a eu une grande portée. D'autres fabriques ont développé le germe contenu dans cette observation et ont montré que les dérivés thiazoliques (X) et imidazoliques (XI) de l'acide J



dont on voit par les formules ci-dessus l'analogie avec le dérivé de Schmid, sont aussi éminemment aptes à former des colorants substantifs. L'acide J a acquis ainsi une grande importance dans l'industrie des azoïques. C'est incontestablement le mérite de Schmid d'avoir le premier attiré l'attention sur cette particularité de l'acide J de former des monoazoïques teignant directement le coton, tandis qu'en général ce ne sont que les disazoïques qui sont propres à cet emploi. Les brevets allemands 169 732 (6/12 1903), 201 213 (15/6 1906), 231 169 (8/6 1909) contiennent de nouveaux représentants d'azoïques dérivés de l'acide J métamino-benzoylé. Tous ces corps sont désignés dans le commerce sous le nom générique de *rosanthrènes*.

Parmi les colorants acides teignant directement la laine, les noirs ont été plus particulièrement étudiés par Schmid.

Avec *Jedlicka* il obtint les Noirs d'anthracène (XII) (39) par l'action de deux molécules de diazo, dont l'un est celui de la paranitraniline ou de l'acide paranitranilinesulfonique et l'autre par exemple celui de l'aniline, sur une molécule de l'acide 1, 8, 3, 6-diaminonaphtalinedisulfonique¹⁾.

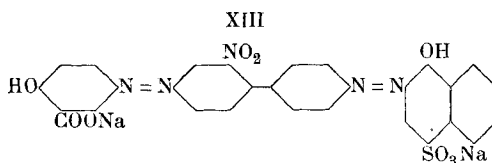


La brochure de *Jaubert* (pg. 86 et 87) mentionne encore un noir G contenant comme composant une β -alcoylnaphtylamine et

¹⁾ *Jaubert* pg. 87.

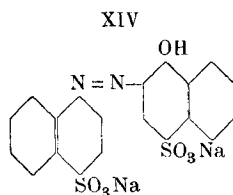
un noir découvert par Schmid et *Rey* dont la composition n'est pas indiquée.

Le Rouge d'anthracène (XIII) découvert par *Gnehm* et Schmid (23) dérive de la métanitrobenzidine diazotée et copulée avec une molécule d'acide salicylique ou orthocrésotique et une molécule d'acide de *Nevile-Winther*.



Il donne sur laine chromée ou par teinture directe et chromatage ultérieur des teintes d'une extrême solidité, supérieure même à celles obtenues avec l'alizarine. Le sel de baryum de ce colorant peut être employé avec avantage, d'après *Edouard Kopp*, en impression à la place de la laque de cochenille.

Des colorants amaranthe XIV avaient été préparés dès 1883 par *Witt*¹⁾ en faisant réagir les acides α -naphtylaminesulfoniques sur l'acide α -naphtol- α -sulfonique



Schmid et *Holzach* montrèrent neuf ans plus tard que ces rouges, traités sur tissu par le bichromate, se transforment en des bleus extrêmement solides (22). Cette propriété de changer complètement de nuance par chromatage n'avait été observée jusqu'alors que pour les dérivés azoïques de l'acide 1, 8, 3, 6-dioxy-naphtalinedisulfonique, qui, pour cette raison, avait été appelé acide chromotropique.

Dans le domaine des azoïques basiques, Schmid prépara un bleu, par l'action de la safranine diazotée sur la 2, 7-dioxy-naphtaline, qui est analogue au Bleu indoïne de la *Badische*²⁾.

¹⁾ DP. 26 012 27/2 1883 *Schultz* No. 163.

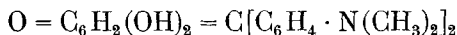
²⁾ *Jaubert* pg. 97.

COLORANTS TRIPHÉNYLMÉTHANQUES.

En 1883 *Alfred Kern*, chimiste de la maison *Bindschedler* et *Busch* (fabrique qui est devenue plus tard la Société pour l'Industrie chimique) inaugura l'emploi de la cétone de *Michler* (tétraméthyldiaminobenzophénone) pour la synthèse de colorants triphénylméthaniques. Pour l'exploitation de ce vaste domaine, la maison bâloise s'unit à la *Badische Anilin- und Soda-Fabrik* et de nombreux colorants nouveaux, brevetés généralement au nom de la maison allemande, furent le fruit de cette collaboration, en particulier pendant les années 1883—85 (Violet cristallisé, Bleu Victoria, Bleu de nuit, Auramine etc.). A partir de ce moment il y eut un temps d'arrêt, mais en 1890 *Schmid*, reprenant le sujet, arriva de nouveau à des résultats intéressants. En condensant la cétone avec les éthers-sels des métaminophénols, par exemple avec

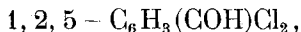
$1,3 - \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ ou $1,3 - \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, il obtint de beaux violets. Le dérivé tolylé en particulier, donna par sulfonation, ainsi que *C. Mueller* de la *Badische* le montra, un excellent colorant pour laine, connu dans le commerce sous le nom de violet 6 BN¹⁾.

Dans la même année, *Schmid* prépara en collaboration avec *R. Gnehm*, des colorants violet bleu à mordants



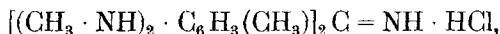
et analogues, en condensant la cétone avec le pyrogallol en solution acide (13).

Par l'action de la dichlorobenzaldéhyde,



sur deux molécules de monométhylorthotoluidine, ou sur une molécule de cette base et une de diméthylaniline, et oxydation ultérieure, *Schmid* et *Bachelut*, préparèrent de beaux bleus basiques, les Bleus glaciers qui sont toujours largement fabriqués²⁾.

Il en est de même de l'Auramine G



obtenue en commun avec *Gnehm*³⁾ qui se distingue de l'auramine ordinaire par une nuance plus verdâtre.

¹⁾ *Jaubert* 66 (15), *Schultz* No. 548.

²⁾ 24, 34, *Schultz* No. 501.

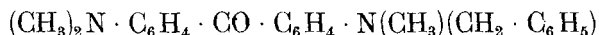
³⁾ 30, *Schultz* No. 494.

Avec *Jedlicka*, Schmid prépara des colorants de la série des verts acides en condensant la benzaldéhyde avec la benzylorthotoluidine et ses dérivés sulfoniques¹⁾.

Dans la série du Bleu carmin (Bleu patenté) inaugurée par *Hæchst*, Schmid obtint en collaboration avec *Bachelut* des dérivés mixtes, contenant à côté d'une amine tertiaire la monométhyl-orthotoluidine (33).

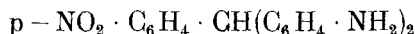
Les leucobases métahydroxylées, qui sont le point de départ de cette série, avaient été préparées jusqu'alors, soit en condensant la métaoxybenzaldéhyde avec les amines, soit en diazotant les aminoleucobases et chauffant ensuite avec l'eau. Schmid (38) montra qu'on peut y arriver aussi, en fondant avec la soude les leucobases sulfoniques. Cette réaction est intéressante, car on aurait pu s'attendre à une destruction complète de la molécule.

Dans le D. P. 72 808 (9/9 1892) Schmid et *Rey* montrent que dans la cétone de *Michler*, traitée par le chlorure de benzyle, un groupe méthyle est substitué par le benzyle et qu'on obtient la cétone mixte



employable pour diverses synthèses de colorants triphénylméthaniques.

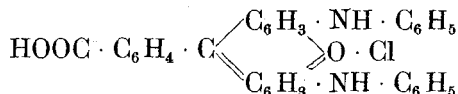
Enfin Schmid et *Kronstein* (41) obtiennent la fuchsine et ses analogues par réduction électrolytique des nitroleucobases par exemple



Il se forme sans doute d'abord l'hydroxylamine, qui se transforme ensuite en carbinol. Pratiquement, ce procédé fort intéressant était sans doute trop dispendieux, car on laissa déchoir le brevet au bout de peu d'années.

RHODAMINES.

La phénylrhodamine

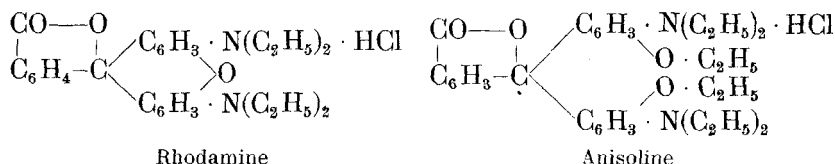


avait été préparée dès 1884 à l'Industrie chimique de Bâle, mais à cause de son insolubilité elle n'avait pas trouvé d'emploi.

¹⁾ 21, *Jaubert* 59.

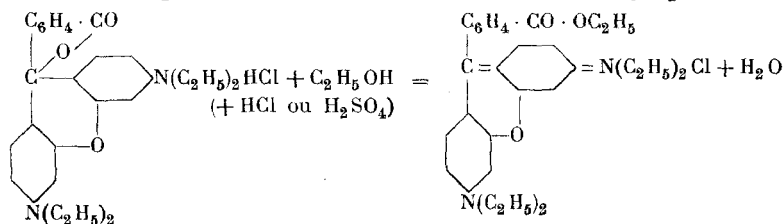
En 1888, Schmid en la transformant en dérivé sulfonique, obtint un violet soluble, qui eut une certaine consommation (8). Des rhodamines sulfonées furent un peu plus tard étudiées par les *Farbwerke Hoechst* et mises dans le commerce sous le nom de violamines¹⁾.

Les rhodamines alcoylées, découvertes en 1887 par M. Cérésolle à la *Badische*²⁾ avaient, grâce à leur beauté et leur solidité, obtenu un rapide succès. P. Monnet, en les traitant par les alcalis et les halogénalkyles, les transforma en de nouveaux composés, doués de qualités encore plus précieuses, qu'il appela anisoline, croyant que le noyau pyronique s'ouvrait et que les hydroxyles étaient éthérifiés³⁾. Il interprétait cette réaction d'après les formules usitées à cette époque de la manière suivante:



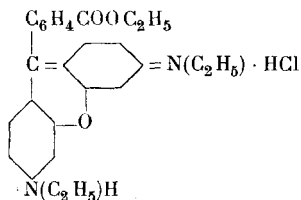
Les brevets des rhodamines étaient exploités en commun par la *Badische* et l'Industrie chimique. A la première était due l'invention des couleurs, mais c'est à la seconde que revenait le mérite d'avoir résolu pratiquement le problème de la préparation des métaminophénols alcoylés.

Dans les deux fabriques, on s'occupa naturellement aussi des anisoline. La formule de Monnet parut peu probable. A la *Badische* on pensa d'abord à une constitution ammonium; Schmid au contraire considéra comme plus probable l'ouverture de la liaison lactonique avec formation d'un carboxyle éthérifié. Dans ce cas, on devait pouvoir obtenir aussi les anisoline en traitant les rhodamines par les alcools en présence d'acides, d'après le procédé classique d'éthérification des acides carboxyliques.



¹⁾ Schultz 580—584. ²⁾ DP. 44 002 (13/11 1887). ³⁾ Br. fr. 216 256.
Voir aussi DP. 66 238 (12/12 1891) de la *Badische*.

L'expérience confirma pleinement les prévisions de Schmid. Entre temps *Bernthsen*, à la *Badische*, était arrivé aussi à la même conclusion. Dans le courant de ces recherches fut découvert par Schmid et *Rey* d'une part, par *Bernthsen* de l'autre, l'éther de la diéthylrhodamine symétrique

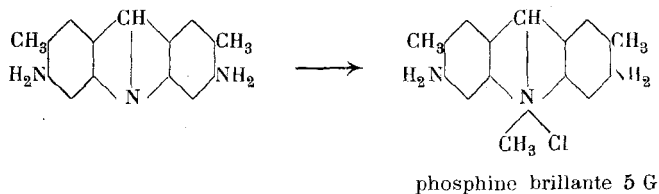


qui, sous le nom de Rhodamine 6 G est devenu le colorant le plus important de toute la série (25, 26)¹⁾.

(Pour les rhodamines j'ai donné ici les formules paraquinoïques, telles que Schmid et *Bernthsen* les employaient; maintenant, on donne en général la préférence à la formule oxonium orthoquinoïque, comme je l'ai écrite dans le cas de la diphenylrhodamine).

COLORANTS ACRIDINIQUES.

En traitant les colorants de la série de l'acridine, la Benzo-flavine, le Jaune d'acridine et autres, par des agents alcoylants, Schmid et *Jedlicka* obtinrent de nouveaux colorants plus solubles et plus solides (37)²⁾. Ces colorants sont évidemment les acridonium correspondants, par exemple.



Il se pourrait que les groupes NH_2 fussent aussi plus ou moins méthylés.

Ces produits se trouvent dans le commerce sous le nom de Phosphines brevetées ou brillantes, et s'emploient particulièrement pour la teinture du cuir.

¹⁾ Voir aussi *Bernthsen* Ch. Z. **16**, 1956 (1892).

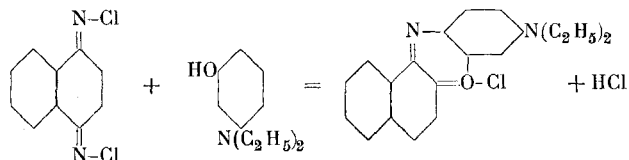
²⁾ *Schultz* pg. 207, note au bas de la page.

COLORANTS AZINIQUES.

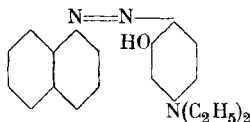
En 1888 la *Badische* obtint des colorants fort intéressants par l'action du nitrosodiéthylaminophénol sur l' α -naphtylamine et ses dérivés (Bleu de Nil)¹⁾.

Schmid arriva à ces mêmes colorants, en commun avec *Mohler*, par deux voies différentes:

1. action de l' α -naphtoquinonedichlorimide sur le diéthylaminophénol



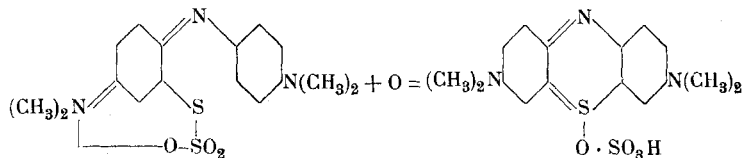
2. action de l' α -diazonaphtaline sur le diéthylaminophénol



réduction, puis oxydation du mélange de diamine hydroxylée et d' α -naphtylamine (7, 16).

Les mêmes chimistes préparèrent aussi des bleus et des gris basiques, évidemment de la famille des indulines, en faisant réagir les nitronaphtylamines sur la paraphénylènediamine (18).

En 1895 Schmid et *Kronstein* trouvèrent que les indamines thiosulfoniques, qui prennent naissance dans la préparation du Bleu méthylène, se transforment en dérivés aziniques par simple action de l'acide sulfurique concentré, qui, dans ce cas agit évidemment comme oxydant²⁾.



COLORANTS AU SOUFRE.

Le premier colorant au soufre, le Cachou de Laval, fut découvert en 1873 par *Croissant* et *Bretonnière*. Il se passa ensuite

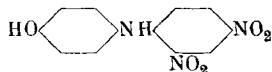
¹⁾ DP. 45 218.

²⁾ *Jaubert* pg. 80.

vingt ans, sans que rien de nouveau ne fût inauguré dans ce domaine. En 1893 *Raymond Vidal* fit réagir les polysulfures alcalins sur des dérivés aromatiques bien déterminés, tandis que *Croissant* et *Bretonnière* n'avaient employé que des matière celluloses, sciure de bois, résidus de bois de teinture etc. Il mit en œuvre les aminophénols, les nitrophénols, les dinitrophénols, les diamines etc. et obtint une série de couleurs noires et brunes qui ne tardèrent pas à s'introduire largement dans la teinture du coton¹⁾.

En 1893 également²⁾ *René Bohn*, à la *Badische*, prépara des noirs au soufre, au moyen de la 1,8-dinitronaphtaline, en traitant celle-ci par le monosulfure de sodium en solution diluée. C'est de cette époque que date véritablement l'ère des colorants au soufre.

Les premières années qui suivirent, n'apportèrent qu'un contingent relativement peu important à cette nouvelle classe de colorants. En effet le nombre des brevets allemands délivrés depuis 1893 jusqu'à la fin de 1897 ne dépasse pas quelques douzaines. A partir de ce moment, l'industrie des couleurs au soufre entra dans une nouvelle phase, grâce à l'initiative de *G. Kalischer*, de la maison *Cassella et Cie.* qui, le premier, employa les dérivés de la diphénylamine. Dans le D. P. 103 881 (24/10 1897), il montra que la dinitroparaoxydiphénylamine



donne sous l'influence du polysulfure un excellent noir direct, tandis que les premiers noirs de *Vidal* exigeaient une oxydation subséquente. Le Noir immédiat eut un grand succès et appela l'attention de tous les fabricants de couleurs sur les dérivés de la diphénylamine et sur les colorants soufrés en général. En conséquence le nombre des brevets pris dans ce domaine augmenta d'une façon fantastique et, à partir de 1898, ils se chiffrent par centaines.

La Société pour l'Industrie chimique, sous l'influence de Schmid, prit une part importante au développement de ce nou-

¹⁾ DP. 84 632 (21/10 1893), 85 330 (10/12 1893), 91 719 (23/3 1894), 90 369 (23/3 1894).

²⁾ DP. 84 989 (28/5 1893).

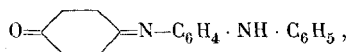
veau filon en réalisant les progrès importants dont la description va suivre. Schmid les a amenés soit par des travaux personnels, soit en confiant ses plans à des collaborateurs qui les exécutaient sous sa direction (*Rey, Kraus, Schnyder, Reber et Weissberg*).

En 1898 Schmid montra le premier que les indophénols, en particulier ceux dérivés du paraminophénol et des métadiamines, ainsi que de l' α -naphtol, sont des matières premières très appropriées pour la production de noirs bleuâtres et de gris bleus (53), Noir pyrogène¹⁾.

En 1900 il fit l'observation très intéressante que la dinitro-oxydiphénylamine, traitée en *solution alcoolique* par le tétrasulfure de sodium, fournit un bleu, le Bleu pyrogène²⁾, tandis que par *fusion* avec le même agent, elle avait donné un noir, le Noir immédiat (DP. 132 424, 13/3 1900, transféré à *L. Cassella et Cie.*). *Cassella* avait déjà montré précédemment que le Noir immédiat, teint en nuances claires ou moyennes, donne par oxydation sur le tissu un bleu³⁾, mais personne auparavant n'avait réussi à transformer la dinitrooxydiphénylamine directement en un bleu.

Pour la production des indophénols, Schmid inaugura un procédé fort ingénieux, consistant à faire réagir le nitrosophénol et ses homologues sur les phénols ou les amines dans l'acide sulfurique à environ 70%. Dans l'acide sulfurique à 95%, il se produit, ainsi que *Liebermann* l'avait observé auparavant, non des indophénols, mais des colorants plus compliqués, appelés colorants de *Liebermann*, d'après leur inventeur. Le Patentamt allemand refusa d'accorder un brevet pour la réaction de Schmid, absolument à tort à mon avis. Elle est protégée par le br. fr. N° 332 884 (1903).

Un des indophénols préparé d'après cette réaction



chauffé avec le tétrasulfure de sodium en solution alcoolique, sous pression, donne l'Indigo pyrogène⁴⁾.

Les Jaunes pyrogène⁵⁾ sont préparés d'après (58), par l'action du polysulfure de sodium sur des combinaisons hydroxylées et aminées aromatiques, dans lesquelles l'hydrogène du groupe NH_2

¹⁾ Schultz No. 730. ²⁾ Schultz No. 726. ³⁾ DP. 110 367 (29/5 1898) et 118 087 (16/2 1899) ⁴⁾ DP. 150 553 (15/7 1902), pris au nom de *L. Cassella & Cie.* ⁵⁾ Schultz No. 734.

est remplacé par le groupe méthylène, CH_2 , ou benzyldène, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}$, simple et substitué. Le brevet ne donne pas moins de 36 exemples.

*Roberto Lepetit*¹⁾ avait montré que, si l'on effectue la réaction de *Vidal* avec addition d'un sel de cuivre, on obtient, non un noir, mais un vert. En ajoutant du cuivre métallique à la fusion sulfurante de divers dérivés aromatiques, l'Industrie chimique (59) réalise la préparation de verts et d'olives livrés au commerce sous le nom de Vert pyrogène de diverses marques²⁾.

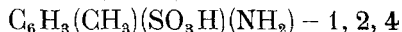
C'est incontestablement le mérite de *Vidal* d'avoir préparé le premier un noir dérivé du dinitrophénol³⁾, mais il ne semble pas qu'il ait réussi à déterminer les conditions dans lesquelles la transformation a lieu de la manière la plus favorable. Il recommande de chauffer le mélange de dinitrophénol et de tétrasulfure sec au-dessus de 140° . *L'Actiengesellschaft für Anilinfabrikation*, de Berlin⁴⁾, montra que la réaction s'effectue bien plus nettement et donne un produit de meilleure qualité, si l'on opère en solution aqueuse au réfrigérant à reflux (*Noir au soufre T*)⁵⁾.

L'Industrie chimique, dans des conditions autres encore, qui n'ont pas été publiées, obtient également un produit de qualité excellente, qui est livré au commerce sous le nom de Noir thio-phénol T, et qui est enregistré dans le *Schultz* sous le même numéro que le noir de Berlin.

Comme on le voit l'Industrie chimique possède une gamme complète de couleurs au soufre. Elle est encore titulaire dans ce domaine de quelques autres brevets dont les numéros sont relatés dans la liste chronologique donnée ci-dessus.

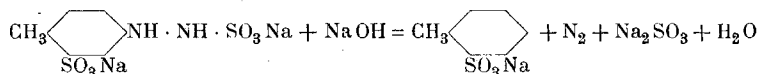
PRODUITS DIVERS.

Pour la préparation de la saccharine, on prend comme point de départ l'amide orthotoluènesulfonique 1, 2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{SO}_2\text{NH}_2)$. Or, dans la sulfonation du toluol, quel que soit le procédé qu'on emploie, l'isomère para, pour lequel on n'a guère d'emploi, se forme toujours en quantité prédominante. Pour obtenir uniquement l'orthodérivé, Schmid eut recours au tour de main suivant. Il prépara l'acide paratoluidinesulfonique,



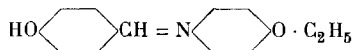
¹⁾ DP. 101 577 (18/1 1896). ²⁾ *Schultz* No. 709 et 746. ³⁾ DP. 98 437 (14/8 1896). ⁴⁾ Dans son DP. 127 835 (7/12 1899). ⁵⁾ *Schultz* No. 720.

et élimine ensuite le groupe NH_2 . Les méthodes usuelles ne donnent pas de bons résultats, mais il trouva qu'en chauffant l'hydrazinosulfonate correspondant avec la soude l'élimination est absolument nette (27).



Il est fort possible que cette ingénieuse réaction puisse rendre service encore dans d'autres cas.

Depuis la découverte de la phénacétine, la phénétidine a été transformée dans les dérivés les plus divers, dont un bon nombre ont trouvé des emplois dans la thérapeutique. En la combinant à la paraoxybenzaldéhyde, Schmid a obtenu l'azométhine



qui, sous le nom de malakine, est employée comme antipyrétique (29).

On peut se rendre compte par ce qui précède combien les travaux effectués ou inspirés par Schmid ont contribué au développement de la Société à laquelle il avait consacré sa vie.

Toutefois les services qu'il a rendus dans la direction des recherches, quelque considérables qu'ils soient, sont loin d'être les seuls qu'il lui eût rendus. Quand il entra à l'„Industrie chimique“ elle était encore relativement petite et son chiffre d'affaires ne dépassait pas quelques millions. Actuellement elle compte parmi les fabriques de matières colorantes de premier ordre et n'a, au point de l'organisation scientifique, technique et commerciale aucune comparaison à craindre. Elle a établi à Monthey, dans le Valais, une usine électrochimique de grande envergure, où elle produit aussi de l'indigo; elle possède en Angleterre une grande fabrique d'aniline et de produits intermédiaires; elle a des succursales importantes en France et en Russie et son capital qui en 1887 était de 2 500 000 frs. se monte maintenant à 12 500 000 frs. d'actions et 6 000 000 frs. d'obligations.

Au point de vue des matières premières, la Suisse s'est trouvée toujours dans une situation défavorable. Elle était obligée de faire venir de l'étranger, en particulier de l'Allemagne, non seulement le benzol, la naphthaline, l'aniline, les naphtylaminés etc., mais aussi des produits inorganiques, tels que l'acide sulfurique fumant et le carbonate de soude ainsi que le charbon. Depuis la guerre on a commencé à remédier à cet état de choses; on a établi la fabrication de l'oléum et du sel de soude; on a inauguré la distillation du goudron et on s'occupe de remplacer, autant que possible, la vapeur par la force électrique. Enfin pour être à même de mieux soutenir la lutte sur le marché mondial, la Société pour l'Industrie chimique a formé avec les maisons *Geigy* et *Sandoz* une communauté d'intérêts. Schmid, en ardent patriote qu'il était, s'est toujours vivement intéressé à ces diverses questions et a fait tous ses efforts pour les faire aboutir. Il a contribué enfin puissamment à faire introduire dans les usines de sa société les œuvres de prévoyance sociale, telles que caisses de retraites, assurances contre les accidents et les maladies etc. Son caractère affable lui avait gagné de vives et universelles sympathies. Nombreux sont les amis et collègues qui s'unissent à sa famille pour déplorer sa perte, que rien ne faisait prévoir. J. Schmid laissera le souvenir d'un chimiste de haute valeur; d'un administrateur énergique et éclairé et d'un homme de bien dans la plus large acception du mot. Il s'en est allé dans la force de l'âge hélas! et, d'après ce qu'il avait accompli jusqu'à présent, on était en droit d'attendre encore beaucoup de son intelligence et de son incomparable puissance de travail. Le Destin en a décidé autrement; il faut s'incliner et se consoler à la pensée que le défunt a accompli, en un nombre relativement restreint d'années, plus de bien que d'autres à qui un sort plus clément a permis de prolonger leur existence jusqu'à l'extrême vieillesse.

E. Noelting.

Ueber Thiënylchinolincarbonsäure

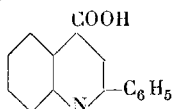
von

Max Hartmann und Ernst Wybert.

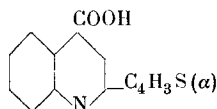
(21. XI. 18.)

Die 1-Phenylchinolin-4-carbonsäure und ihre Derivate haben in neuerer Zeit erhebliche therapeutische Bedeutung als Gichtmittel erlangt. Es schien uns von Interesse zu sein, an Stelle des Phenylrestes den Thiophenrest in das Molekül der Cinchoninsäure einzuführen, in der Erwartung, durch den Eintritt der schwefelhaltigen Gruppe eine Verstärkung der antiphlogistischen und analgetischen Wirkung zu erzielen.

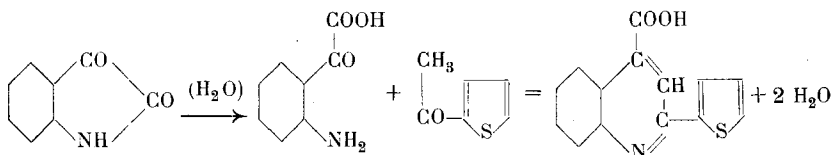
Phenylchinolincarbonsäure:



Thiënylchinolincarbonsäure:



Die Darstellung der Thiënylchinolincarbonsäure geschieht durch alkalische Kondensation von Acetothiënon mit Isatin beziehungsweise Isatosäure gemäss dem Schema



Die Substanz weist, wie die pharmakologische Prüfung durch Dr. *F. Uhlmann* ergeben hat¹⁾, in der Tat die erwarteten Eigenschaften auf. Sie treten jedoch vor einer anderen Erscheinung in den Hintergrund, die der Phenylchinolincarbonsäure nicht eigen ist. Wenn man nämlich unsere Säure verfüttert oder als lösliches Salz in die Blutbahn einspritzt, wird das Versuchstier in ganz kurzer Zeit violettrot gefärbt und der Harn erscheint mit der Farbe einer konz. Permanganatlösung. Diese auffallende

¹⁾ Ausführliche Mitteilungen über die pharmakologischen Eigenschaften der Substanz sowie über ihre Bedeutung für die Theorie der Gicht und ihre Anwendung in der praktischen Mikroskopie werden von Dr. *Uhlmann*, sowie von Dr. *Roman* im Korrespondenzblatt für Schweizer-Aerzte veröffentlicht werden.

Färbung, die sehr lange anhält, erstreckt sich auch auf fast alle inneren Organe. Dabei scheinen besonders jene Stellen zur Ablagerung des Farbstoffs bevorzugt zu werden, die der gichtischen Erkrankung am leichtesten zugänglich sind. Aus dem Harn lässt sich der violette Farbstoff in guter Ausbeute gewinnen. Unsere Hoffnung, durch das Studium des Farbstoffes einen Einblick in den Mechanismus der Wirkung der gichtheilenden Klasse der Arylchinolincarbonensäuren gewinnen zu können, hat sich leider bisher nicht erfüllt, da das Molekül des Farbstoffs sehr gross ist und die Aufklärung der Konstitution bisher nicht gelungen ist. Allem Anschein nach erfolgt im Organismus eine Oxydation mit gleichzeitiger Kondensation mit irgendwelchen im Organismus vorhandenen Substanzen. Mit ziemlicher Sicherheit lässt sich ferner aus den reichlichen Farbstoffablagerungen gerade am Knorpelgewebe schliessen, dass der Angriff des Atophans und ähnlicher Substanzen direkt am erkrankten Gewebe erfolgt. In welcher Weise aber die Lösung und Ausscheidung der Harnsäure vor sich geht, entzieht sich völlig unserer Kenntnis. Bemerket sei noch, dass es nicht gelingt, die Thiënylchinolincarbonensäure im Reagensglas in Farbstoffe überzuführen. Die Substanz zeigt keine der für Thiophen typischen Farbenreaktionen. Auch durch Einwirkung auf überlebende Organe und auf Fermente wurde keine Farbstoffbildung erzielt. Das Fehlen der Thiophenreaktionen spricht gegen die Vermutung, dass etwa im Körper vorhandene Diketone an der Farbstoffbildung beteiligt seien. Aber auch die Eigenschaften des Farbstoffs selbst weichen von denen der Indophenine völlig ab. Er hat ausgesprochen saure Natur, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird durch Säuren daraus wieder mit violetter Farbe ausgeschieden. Er zeigt, wie viele pflanzliche und tierische Farbstoffe, Indicatoreigenschaften. Die Vermutung, dass im Organismus Thiophen abgespalten werden könnte, das dann die Farbstoffbildung hervorrufen würde, ist ebenfalls nicht stichhaltig, da weder Thiophen noch Acetothiënon im Tierkörper Farbstoffe ergeben. Bemerket sei noch, dass auch die Ester unserer Säure die gleiche farbstoffbildende Eigenschaft besitzen wie die Muttersubstanz.

Darstellung der Thiënylchinolincarbonensäure.

80 gr 2-Acetothiënon, 88 gr Isatin, 470 cm³ 28⁰/ige Kalilauge und 70 cm³ Alkohol werden 3 Stunden am Wasserbad

unter Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten wird die 2-Thiënylchinolin-4-carbonsäure mit Essigsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet gelbe Blättchen vom Smp. 211°, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in Alkalien. Aus alkalischen Lösungen wird sie durch verdünnte Säuren ausgefällt. Im Überschuss von starken Säuren ist sie löslich.

0,3226 gr Subst. gaben 0,2920 gr BaSO₄
 0,1312 gr Subst. gaben 6,50 cm³ N₂ (19°, 736 mm)
 C₁₄H₉O₂NS Ber. N 5,49 % S 12,51 %
 Gef. „ 5,48 % „ 12,43 %

Bei oftmaligem Umkrystallisieren der Säure macht man die Beobachtung, dass die Substanz langsam heller wird und schliesslich erhält man kleine Mengen einer Modifikation, die rein weiss ist. Der Schmelzpunkt dieser Säure ist genau derselbe, wie der der Muttersubstanz. Beim Lösen in Lauge und Fällen mit Säure erhält man wieder die gelbe Modifikation zurück, die erst wieder bei oftmaligem Umkrystallisieren in die andere Form übergeht. Es scheint sich hier um eine physikalische Isomerie zu handeln, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Durch Verestern mit Alkohol und Salzsäure auf üblichem Wege erhält man den Aethylester der Thiënylchinolincarbonensäure, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 83°.

Die Salze der Thiënylchinolincarbonensäure sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich mit neutraler Reaktion. Das Natriumsalz erhält man beispielsweise durch Lösen der Säure in verdünnter Natronlauge, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisieren aus wenig Wasser, als rein weisse Nadelchen.

Farbstoff aus Thiënylchinolincarbonensäure.

Den im Tierkörper gebildeten violetten Farbstoff isoliert man aus dem Harn durch Versetzen desselben mit viel schwach angesäuertem Alkohol. Man erhält so eine alkoholische Lösung des Farbstoffs, die man nach Filtration zur Trockne verdampft. Den Rückstand kocht man mehrmals mit Alkohol aus. Der Farbstoff ist in Alkohol ziemlich löslich. Er lässt sich aus diesem Medium in kleinen Kryställchen erhalten.

9,87 mgr Subst. gaben 20,45 mgr CO_2 und 4,03 mgr H_2O
19,86 mgr Subst. gaben 0,853 cm^3 N_2 (16°, 730 mm)
306,9 mgr Subst. gaben 163,4 mgr BaSO_4
Gef. C: 56,51%; H: 4,57%; N: 5,41%; S: 7,31%.

Der Farbstoff weist sauren Charakter auf, in Alkalien löst er sich auf unter Bildung bräunlicher Salze. Beim Ansäuern fällt er in Flocken wieder aus. In alkoholischer Lösung ist scharfer Farbumschlag von Gelbbraun in Violett zu konstatieren. Molekulargewichtsbestimmungen, im chemischen Institut der Universität von Herrn Prof. *Rupe* in liebenswürdiger Weise durchgeführt, ergaben, dass dem Farbstoff ein sehr grosses Molekül zukommt.

0,2029 gr Subst. in 14,416 gr Naphtalin ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,04°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 2207.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium der Gesellschaft
für Chemische Industrie in Basel.

Mikroelementaranalyse organischer Substanzen

von

J. V. Dubsky.

(Experimentelle Mitarbeiter: E. Dingemane und A. Glattfelder.)

(30. XI. 18.)

Der Mikroelementaranalyse organischer Substanzen kommt in letzter Zeit eine grosse Bedeutung zu und es ist deshalb erwünscht, unsere Erfahrungen auf diesem Gebiete kurz zu skizzieren und insbesondere die vereinfachte Mikroelementaranalyse in den Vordergrund unseres Interesses zu ziehen¹⁾.

Die Wage. Allen bisher ausgeführten Untersuchungen über die Mikroelementaranalyse stand die Mikrowage von *Wilh. H. F. Kuhlmann*²⁾ zur Verfügung; dieselbe hatte sich in unserem In-

¹⁾ J. V. Dubsky: Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse org. Subst. (Verlag von *Veit & Comp.* in Leipzig 1916—1917); Ch. Z. **40**, 201 (1916); B. **50**, 1709 (1917); *Fritz Pregl*: Die quantitative organische Mikroanalyse (Verlag *J. Springer* 1917).

²⁾ Präzisionswerkstätte in Hamburg-Barmbeck, Steilshoperstrasse 103.

stitut nunmehr im Laufe von sechs Jahren ausgezeichnet bewährt und zwar trotz der Überlastung der Wage, indem den Studierenden nur eine einzige Mikrowage zur Benützung frei stand. Erst die letzten Tage beobachteten wir eine stete, häufige, unliebsame Nullpunktsveränderung, infolge eingetretener Rauheit der Schneiden, die uns nötigte, ein Neuschleifen der Achsen vorzunehmen.

Da in der Kriegezeit die Lieferung von Mikrowagen aus Hamburg überaus erschwert wurde, entschloss sich die Präzisionswerkstätte für wissenschaftliche Instrumente und Apparate von *P. Hermann*¹⁾ zum Bau der Mikrowagen und erzielte auf diesem Gebiete schon Hervorragendes. Als besondere Vorteile der *Hermann'schen* Wage, die freilich langsamer schwingt, seien erwähnt:

1. Verhältnismässig leichte Handhabung der Mikrowage, da dieselbe der gewöhnlichen Analysenwage von *Hermann* nachgebildet ist.

2. Leichte Regulierbarkeit des Nullpunkts.

3. Unschwierige Einsetzung des Balkens, sowie der Seitengehänge.

4. Durch justierte Sperre beschränkter Balkenausschlag, wodurch in Fällen von Unvorsichtigkeit oder zufälligen Stössen die Achsen weniger leiden.

5. Die Fein-Einstellung des Schwerpunkts bei Justierung erfolgt durch ein kleines Aluminiummütterchen, das ein bequemerer und rascheres Regulieren ermöglicht.

6. Symmetrische und nicht zu kleine Form der Seitenachsen, bei vollkommener Übersicht und Kontrolle der sämtlichen drei Achsen und ihres planen Aufruhens auf den Lagern.

7. Direkte Ablesung mittels für jedes Auge einstellbarer Lupe, statt der Ablesung mit Spiegelbild; hiedurch ist es ermöglicht, die Nadel als einfach verlaufenden Konus, statt als Rahmen zu halten.

Es ist unbedingt für jede Serie von Wägungen notwendig, die Wage auf den Nullpunkt und die richtige Empfindlichkeit zu prüfen, indem die Verschiebung des Reiters vom Nullpunkt um einen Zahn am Reiterlineal einer Ausschlagdifferenz von 10 Teilstrichen an der Skala entspricht²⁾.

¹⁾ Vormalis *J. F. Meyer*, Zürich IV, Scheuchzerstrasse 71.

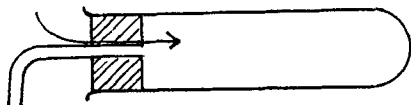
²⁾ Eine schnelle, häufige Nullpunktsveränderung macht die Ausführung von Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen unmöglich, wie wir an unserer alten Mikrowage vor dem Neuschleifen der Achsen feststellen konnten.

Die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung (Mikro-Dumas).

a) Mikrobicarbonatröhre.

Die Herstellung luftfreier Kohlensäure bei der Anwendung des Kipp'schen Apparats bereitet, obwohl Prof. *Pregl* die Anwendung desselben zur Verdrängung der Luft durch Kohlensäure empfiehlt und eine genaue Vorschrift angibt, um die Kohlensäure möglichst luftfrei zu erhalten, dem Anfänger doch, auch bei sehr viel Zeitaufwand, grosse Schwierigkeiten. Wegen der Adsorption der Luft an den Glaswänden des Apparates, am Marmor, weiter wegen der Löslichkeit der Luft in Salzsäure, gelingt es nicht vor 1–2 Tagen, für die Analyse brauchbare Kohlensäure zu erhalten. Auf diese Schwierigkeiten hatte schon *Walter Brunner*¹⁾ im Jahre 1914 hingewiesen; wir können seine Angaben nur bestätigen und benützen ausschliesslich als Quelle der Kohlensäureentwicklung eine Mikrobicarbonatröhre von 8 cm Länge und 10–15 mm Durchmesser²⁾. Schon nach ganz kurzem Erhitzen von 6–8 Minuten mit einer Stichflamme des Bunsenbrenners erhält man in dem Mikroazotometer die erwünschten Mikrobläschen von so minimaler Grösse, wie wir sie mit dem Kipp'schen Apparat nie beobachten konnten. Die Herstellung der Kohlensäure mittels einer Bicarbonatröhre ist demgemäss viel einfacher, schneller herzustellen in einem jeden Laboratorium, als die mittels des Kipp'schen Apparats.

Der Stopfen des Bicarbonatröhrchens samt der Kapillare



muss überaus gut, fest schliessen; denn beim lockeren, losen Kapillarröhrchen erhält man wohl innerhalb kurzer Zeit kleine Blasen, aber beim Abstellen des lebhaften Kohlensäurestroms wird leicht etwas Luft eingesaugt, im Sinne des obigen Pfeils (siehe Abbildung). Diese Fehlerquelle ist sehr zu beachten; gerade die

¹⁾ Ch. Z. **38**, 767 (1914); Inauguraldissert. Freiburg i. B. 1914, S. 36. Erst Dr. *Gränacher* bevorzugt in letzter Zeit für sein Doppelverbrennungssystem den Kipp'schen Apparat.

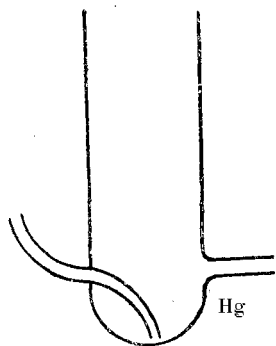
²⁾ *J. V. Dubsky*, loc. cit.

Anfänger sind bei der Zusammenstellung der Apparatur für die erste Analyse überrascht, wenn man den ihrer Ansicht gemäss guten Verschluss des Stopfens, da sie die Kapillare nur mit Mühe eingebracht haben, als mangelhaft kritisiert. Sobald man die Öffnung des Stopfens mit Glycerin oder noch einfacher mit etwas Wasser befeuchtet, ersehen sie jedoch bald, wie locker die Kapillare eigentlich angebracht ist!

Selbstverständlich muss das verwendete Natriumbicarbonat analysenrein sein; in dieser Kriegszeit der Ersatzstoffe erhielten wir auch mit Ammoniumcarbonat verunreinigtes Bicarbonat, das bei der Analyse soviel Stickstoff ergab, als man nur wünschte¹⁾.

b) Für die fünfzig-prozentige Kalilauge erwies sich reines Kaliumhydroxyd von *Merck* stets direkt verwendbar, ohne jegliche Nachbehandlung.

c) Die neuen, von uns benützten Mikroazotometer²⁾ umfassen 1,9 cm³ und zeigen gemäss einem Vorschlage des Herrn *G. Rubbizani* den Vorteil einer geringen Quecksilbermenge als Sperrflüssigkeit, indem die Eintrittsstelle der Kohlensäure sich direkt am Boden des Azotometers befindet (siehe Abbildung).



d) Vorbereitung des Verbrennungsrohrs.

Die Füllung des Rohrs³⁾ ist die früher angegebene. Es ist darauf zu achten, dass die reduzierte Kupferspirale sorgfältig im Trockenschrank erhitzt wurde, um die letzten Spuren des Methylalkohols bzw. des Aldehyds zu verjagen. Einmal reduziert, dient dieselbe Spirale für weitere Serien von Stickstoffbestimmungen, falls man die Verbrennungsröhre stets im Kohlen-

säurestrom erkalten lässt⁴⁾.

¹⁾ Die erhitzte Substanz roch deutlich nach Ammoniak!

²⁾ Die Firmen „*Dr. Bender* und *Dr. Hobein*“ in München und Zürich“, sowie „*Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf*“, Berlin N. 39, Scharnhorststrasse 22, liefern sämtliche Apparaturen für die vereinfachte Mikroelementaranalyse.

³⁾ *J. V. Dubsky*, loc. cit.

⁴⁾ *Pregl* machte die interessante Beobachtung, dass mit Zink verunreinigte Kupferspiralen sich für die Mikroanalyse weniger gut eignen.

Bei der Analyse der Pikrate konnte beobachtet werden, dass die reduzierte Spirale im elektrischen Ofen zu wenig erhitzt werde und deshalb wollen wir auch darauf hinweisen. Einzelne Pikrate haben *A. Bistrzycki* und *Walter Schmutz* mit Erfolg analysiert¹⁾ und wir konnten uns selbst überzeugen, wie glatt die Analyse auch der explosiven Pikrate verläuft.

Es ist unbedingt nötig, eine entsprechend lange Kupferoxydschicht zu haben und aus diesem Grunde, sowie weil die Arbeits Erfahrung bei den Studierenden uns lehrte, dass explosive Substanzen mit längerem Rohr leichter zu verbrennen sind, haben wir Röhren von 43 cm Länge in Verwendung.

Dank dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn *G. Rubbizani* hat die Firma *Dr. Bender* und *Dr. Hobein* Porzellanschiffchen von zweierlei Grösse anfertigen lassen.

Der Verschluss der Röhren mit Kautschukstopfen bezw. dickem Kautschukschlauch muss unbedingt überaus dicht sein. Falls man über passende dicke Schläuche oder Pfropfen nicht verfügt, so empfehlen wir die Verwendung der *Blumer'schen* Verbrennungsröhren mit zwei Glasschliffen²⁾, die jedoch bei der Verbrennung sehr sorgfältig eingefettet werden müssen. Die Studierenden unseres Instituts bevorzugen insbesondere diese Apparatur mit Glasschliffen.

Auf mangelhaften, undichten Verschluss der Röhren sind zu hohe Analysenwerte zurückzuführen, insbesondere wenn es nicht gelingt die minimalen, sogenannten Mikrobläschen zu erhalten³⁾. Es ist gewiss unstatthaft, die Fehlerquelle alsdann in der Arbeitsmethode, statt in der Ausführung und der Apparatur zu suchen.

Betreffs der endständigen, reduzierten Kupferspirale beim Mikro-*Dumas* sei nochmals hingewiesen auf die Beantwortung aller diesbezüglichen Angriffe durch die Frage: „Kann man minimale Bläschen zum Schluss der Verbrennung erhalten, falls die reduzierte Spirale die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zerlegt?“

Die Mikro-*Dumas*-Methode ergab uns befriedigende Resultate beim systematischen Durchprüfen von vielen Substanzen, auch von besonders schwer verbrennbarem Charakter, und so sehen wir uns gezwungen, die angeführten Angriffe als fraglich dahinzustellen.

¹⁾ A. 415, 14 (1918). ²⁾ B. 50, 1710 (1917). ³⁾ B. 51, 1322 (1918).

Früher haben wir empfohlen, „am besten“ den mittleren Punkt des Meniskus der Kalilauge abzulesen, da diese Ablesung viel schärfer sei und der diesbezügliche Ablesungsfehler klein ist¹⁾, z. B. bei 4,850 mgr Substanz

der mittlere Punkt ergibt $0,780 \text{ cm}^3 \text{ N} = 17,77\%$

der untere Punkt ergibt $0,783 \text{ cm}^3 \text{ N} = 17,84\%$

Differenz = $0,07\%$

Um jedoch weiteren, unnützen Angriffen vorzubeugen, empfehlen wir nunmehr, auch den unteren Punkt abzulesen.

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass es unstatthaft ist, meiner Ansicht gemäss, theoretisch übereinstimmende Werte denjenigen Analysendaten vorzuziehen, die $0,1\text{—}0,3\%$ Differenz vom theoretischen Wert zeigen; denn wir wollen doch nicht vergessen, dass die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung eine empirische Arbeitsmethode sei, mit einer empirischen Korrektur von 2% (bezw. $1,70\%$) für die Benetzung der Röhre durch die Kalilauge²⁾, einschliesslich der Tension der fünfzig-prozentigen Kalilauge³⁾!

Es ist deshalb, von einfacher mathematischer Überlegung betreffs der Grössenordnung der Analysengenauigkeit ausgehend, unrichtig, die zweite Dezimalstelle anzugeben, da eine solche Genauigkeit illusorisch ist. Wir geben freilich gewöhnlich die zweite Dezimalstelle an, da wir sie bei der Berechnung ermitteln, aber natürlich unter der selbstverständlichen Voraussetzung, dass niemand ernsten Sinnes Wert darauf lege, bis $0,01\%$ übereinstimmende Werte zu erhalten.

Wenn daher der Versuch unternommen wird, die Überlegenheit der einzelnen Mikromethoden zu zeigen, indem von 37 Mikro-Dumas-Analysen zwei Analysen die Differenz von $0,4$ bzw. $0,6\%$ vom theoretischen Wert ergaben (unter gleichzeitigem Zugeständnis, nicht stets Mikroblassen erhalten zu haben!), während die andern 35 Analysen bis auf $0,3\%$ mit dem theoretischen Wert übereinstimmen, so betrachten wir diese Analysenserie als eine schöne Empfehlung des Mikro-Dumas.

¹⁾ Ch. Z. **41**, 620 (1917). Bei minimalen Substanzmengen von 1 mgr müsste man freilich diese Fehlerquelle berücksichtigen, wie alsdann überhaupt die Analysenfehlerquellen eine bedeutende Rolle spielen.

²⁾ J. V. Dubskey, loc. cit.

³⁾ W. Brunner, loc. cit.

Selbstverständlich kann man auch beim Mikro-*Dumas* bei kostbaren Substanzen 1—2 mgr verwenden, aber für den Unterricht an den Hochschulen, wenigstens im Beginn, empfehlen wir die Verwendung etwas grösserer Substanzenmengen von 5 bis 10 mgr.

e) Verwendung der gewöhnlichen, analytischen Wage für die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung (experimentell ausgeführt von A. Glattfelder).

L. E. Wise gebührt das Verdienst, schon im Jahre 1917 gezeigt zu haben¹⁾, dass man von der Mikrowage absehen kann für die Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, falls man sich begnügt, die zu verwendende Substanzmenge nur auf 12—22 mgr herabzusetzen. Ferner empfiehlt er einige Änderungen bezüglich Auswahl der Trocknungs- und Absorptionsmittel und der Apparate, unter besonderem Nachdruck auf richtige Ausführung der Wägungen und der Kontrolluntersuchungen.

Dies veranlasste uns zu versuchen, auch die Mikro-*Dumas*-Bestimmung mit der Makrowage auszuführen.

Da wir anfangs der Meinung waren, dass wir ebenfalls wie Wise grössere Substanzenmengen werden verwenden müssen, haben wir uns durch die Vermittlung der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein ein neues, längeres Mikroazotometer herstellen lassen, das bei gleich dicker Kapillare 4,5 cm³ fasst²⁾.

Die Wägungen wurden nach der Schwingungsmethode ausgeführt, gemäss den Angaben von F. P. Treadwell³⁾.

Nullpunkt der gewöhnlichen Analysenwage von

P. Hermann betrug	10,21 Skalenteile
Schiffchen: 0,8232 gr, entsprechend	9,45 „

Dies Gewicht des Schiffchens ist zu gross,

entsprechend	0,76 Skalenteile
------------------------	------------------

Da die Empfindlichkeit der Wage 0,28 Skalenteile für 0,1 mgr beträgt, so entsprechen 0,76 Skalenteile 0,27 mgr und das wahre Gewicht des Schiffchens ist demgemäss 0,82293 gr.

¹⁾ Am. Soc. 39, 2055 (1917); C. 1918 I, 376. Eine Makrowage mit Fernrohrablesung benutzten wir schon am 4. März 1916, beim Experimentalvortrag in Freiburg, dank dem lebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Prof. A. Bistrzycki (Mitarbeiter Dr. Ch. Gränacher).

²⁾ Herrn G. Rubbizani sagen wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank für sein lebenswürdiges, stetes Entgegenkommen.

³⁾ F. P. Treadwell: Lehrbuch der analyt. Chemie VI. Aufl., 9 (1913).

Nullpunkt der Wage	10,21 Skalenteile
Schiffchen + Substanz: 0,8330 gr, entsprechend	9,59 „
Das Gewicht ist zu schwer „	0,62 Skalenteile
Empfindlichkeit 0,28 Skalenteile = 0,1 mgr	
„ folglich 0,62 „ = 0,22 mgr	
Wahres Gewicht Schiffchen + Substanz . . .	= 0,83288 gr
„ „ „ . . .	0,82293 „
Substanz	9,95 mgr

Analog wurden sämtliche Wägungen ausgeführt:

p-Nitrotoluol:

9,95 mgr Subst. gaben 0,926 cm³ N₂ (18^o, 721 mm)
 Ber. N 10,21 % Gef. 10,35 %

m-Dinitrobenzol:

9,37 mgr Subst. gaben 1,388 cm³ N₂ (17^o, 720 mm)
 Ber. N 16,67 % Gef. 16,52 %

2,4-Dinitrotoluol:

10,44 mgr Subst. gaben 1,428 cm³ N₂ (15^o, 721 mm)
 Ber. N 15,39 % Gef. 15,38 %

Pikrinsäure:

8,79 mgr Subst. gaben 1,416 cm³ N₂ (15^o, 721 mm)
 Ber. N 18,34 % Gef. 18,11 %

Thioharnstoff:

6,42 mgr Subst. gaben 2,100 cm³ N₂ (15^o, 722 mm)
 Ber. N 36,81 % Gef. 36,83 %

Diese Versuche zeigen uns in überzeugender Weise, dass wir in den meisten Fällen ein besonderes, langes Azotometer gar nicht benötigen, sondern mit dem gewöhnlichen Mikroazotometer auskommen, und übertrafen also bei weitem die Erwartung.

Diese Arbeitsmethoden des Mikro-Dumas¹⁾ sind, wie wir uns in zahllosen Analysen überzeugten, der Pregl'schen Mikrostickstoffbestimmung völlig ebenbürtig und die Zukunft wird entscheiden, welche der beiden Methoden zu bevorzugen sei²⁾.

¹⁾ Auf solche Fehlerquellen wie z. B. ein feiner Sprung im Rohr; Erhitzen der Substanz, während das Kupferoxyd noch nicht angeheizt wurde; schlechtes Ablesen wegen Kurzsichtigkeit, können wir nicht eingehen, trotzdem wir dieselben im Unterricht beobachten konnten.

²⁾ Die Angewöhnung spielt eine grosse Rolle, wie bei der Makroanalyse; der eine verbrennt im geschlossenen Rohr mit Magnesit, der andere im offenen Rohr mit Bicarbonat!

Die mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die früher vorgeschlagene Füllung des 43 cm langen Verbrennungsrohrs¹⁾ mit der Silberspirale und Kupferoxyd bewährte sich bei Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, sowie bei den meisten von uns analysierten stickstoffhaltigen Verbindungen, auch Nitroderivaten wie Nitrotoluol, Nitrophenol, Dinitrobenzol, Dinitrotoluol, falls man zu Beginn der Verbrennung im langsamen Luftstrom oder im geschlossenen Rohr vorsichtig verbrennt. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft, eine oxydierte Kupferspirale hinter das Schiffchen einzuschalten, analog der Arbeitsweise bei der Makroanalyse.

Nitrophenol: ²⁾

6,98 mgr Subst. gaben	13,32 mgr CO ₂ und	2,30 mgr H ₂ O
9,99 mgr Subst. gaben	19,08 mgr CO ₂ und	3,34 mgr H ₂ O
Ber. C	51,79 %	H 3,59 %
Gef. „	52,04 %; 52,09 %	„ 3,68 %; 3,74 %

Nitrotoluol: ³⁾

5,61 mgr Subst. gaben	12,69 mgr CO ₂ und	2,74 mgr H ₂ O
7,94 mgr Subst. gaben	17,89 mgr CO ₂ und	3,80 mgr H ₂ O
Ber. C	61,31 %	H 5,15 %
Gef. „	61,69 %; 61,45 %	„ 5,46 %; 5,35 %

Hingegen ergeben explosive Körper, z. B. Pikrinsäure oder wasserstoffarme Verbindungen, z. B. Trichlordinitrobenzol, zu hohe Resultate an Wasserstoff und Kohlenstoff.

6,03 mgr Pikrinsäure ergaben, zu Beginn der Analyse bei geschlossenem Hahn, also ohne Zutritt von Luft, verbrannt 7,23 mgr CO₂ und 1,17 mgr H₂O, entsprechend 32,70% C und 2,17% H (Theorie: 31,44% C, 1,31% H).

Das Trichlordinitrobenzol⁴⁾ wurde von uns unter verschiedenen Arbeitsbedingungen analysiert und ergab dementsprechend nicht übereinstimmende, jedoch stets zu hohe Resul-

¹⁾ J. V. Dubsky, loc. cit. pag. 31.

²⁾ Ausgeführt von E. Dingemanse und Jos. Ettinger.

³⁾ Ausgeführt von A. Rebmann und H. Weidmann. Die Beleganalysen der Dinitroderivate kann ich leider nicht mehr auffinden.

⁴⁾ Herr Prof. Pregl hatte die Liebesswürdigkeit, uns eine Spur der Substanz zuzusenden.

tate; die Substanz bietet überhaupt bei der Verwendung grösserer Mengen Schwierigkeiten, da auch die ältere *Pregl'sche* Arbeitsmethode uns beim ersten Versuch versagte.

a) Gewöhnliche Rohrfüllung, sofort im Sauerstoffstrom verbrannt

6,95 mgr Subst. gaben 7,225 mgr CO_2 und 0,720 mgr H_2O

Ber. C 26,50 % H 0,36 %

Gef. „ 28,54 % „ 1,17 %

b) Rohrfüllung mit Bleichromat und einer endständigen Silberspirale, sofort im Sauerstoffstrom verbrannt

5,41 mgr Subst. gaben 5,925 mgr CO_2 und 0,805 mgr H_2O

C 29,86 % H 1,66 %

c) Dieselbe Rohrfüllung, jedoch längere Zeit im Luftstrom verbrannt zum Schluss:

8,27 mgr Subst. gaben 9,305 mgr CO_2 und 1,020 mgr H_2O

C 30,68 % H 1,38 %

Später überzeugten wir uns an der Analyse vieler explosiver Nitrokörper und des Trichlor-dinitrobenzols, dass man sie bei der Anwendung von Bleisuperoxyd an Stelle der Silberschicht, das auf 180—200° konstant erhitzt werden muss, mit Erfolg auch mit Hilfe der vereinfachten Mikroelementaranalyse analysieren kann. Statt der anfangs benützten *Pregl'schen* Kupfergranate benützten wir später eine eigens konstruierte, hart gelötete Kupferhohlgranate, analog der *Pregl'schen* Hohlgranate, mit Anilinfüllung, die ein gleichmässiges Erhitzen auf 186° gestattet¹⁾.

Jedoch auch das Bleisuperoxyd kann man bei der Analyse solcher Ausnahmefälle vermeiden und die gewöhnliche Rohrfüllung mit Silberspirale und Kupferoxyd-Bleichromat²⁾ benützen, falls man zur Reduktion der Stickstoffoxyde eine einfache Methode verwendet, die *F. G. Benedict*³⁾ bei der Makroanalyse empfiehlt, die gleichzeitige Verbrennung einer abgewogenen Menge von Benzoëssäure (bezw. Naphtalin oder Zucker). Die Benzoëssäure wird in ein separates Schiffchen eingewogen und bis auf 1 cm an die Kupferoxyd-Schicht herangerückt; darauf folgt das Schiffchen mit

¹⁾ Herr *Dr. Gränacher* teilt seine diesbezüglichen Erfahrungen, einschliesslich der schönen Neuerung des Doppelverbrennungssystems, im Folgenden mit; *Pregl*, die quantitative, organische Mikroanalyse, *Springer* (1917).

²⁾ *J. V. Dubsky*, loc. cit.

³⁾ *Am.* **23**, 343 (1900).

dem Nitrokörper und eventuell die oxydierte Spirale¹⁾. Man beginnt die Verbrennung im Luftstrom oder bei geschlossenem Hahn, d. h. im geschlossenen Rohr. Die zuerst verbrennende Benzoësäure reduziert das zunächst liegende Kupferoxyd, und wenn nunmehr nitrose Dämpfe sich zu entwickeln beginnen, werden sie durch das blanke Kupfer reduziert. Bei der Berechnung der Analyse muss natürlich ein der benutzten Menge der Benzoësäure entsprechender Abzug gemacht werden.

Frl. E. Dingemanse hatte nach dieser Methode einzelne solcher Verbindungen, wie Pikrinsäure, Dinitrophenol, Trichlordinitrobenzol glatt analysieren können; dennoch wird man wohl in den meisten Fällen zu dem Bleisuperoxyd greifen.

Die verwendete Benzoësäure war nicht analysenrein, aber ergab sowohl bei der Mikroanalyse, als auch bei der Makroanalyse diese Analysendaten²⁾:

3,54 mgr Benzoësäure gaben 8,765 mgr CO₂ und 2,13 mgr H₂ O.

Pikrinsäure:

8,71 mgr Subst. + 8,37 mgr Benzoësäure gaben 30,87 mgr CO₂ u. 6,16 mgr H₂O
 7,02 mgr Subst. + 7,90 mgr Benzoësäure gaben 27,69 mgr CO₂ u. 5,72 mgr H₂O
 Ber. C 31,44 % H 1,31 %
 Gef. „ 31,78 %; 31,58 % „ 1,44 %; 1,55 %

Dinitrophenol:

6,44 mgr Subst. + 5,52 mgr Benzoësäure gaben 23,01 mgr CO₂ u. 4,43 mgr H₂O
 5,25 mgr Subst. + 7,78 mgr Benzoësäure gaben 26,84 mgr CO₂
 Ber. C 39,13 % H 2,14 %
 Gef. „ 39,55 %; 39,38 % „ 1,93 %

Trichlordinitrobenzol:

6,95 mgr Subst. + 6,415 mgr Benzoësäure gaben 22,60 mgr CO₂ u. 4,15 mgr H₂O
 9,73 mgr Subst. + 10,20 mgr Benzoësäure gaben 34,69 mgr CO₂ u. 6,08 mgr H₂O
 Ber. C 26,50 % H 0,36 %
 Gef. „ 26,36 %; 26,52 % „ 0,46 %; 0,07 %

Bei wasserstoffreichen, organischen Nitrokörpern entfällt die Anwendung der Benzoësäure, da diese sich bei langsamer Ver-

¹⁾ Das Verbrennungsrohr für diese Versuche war 53 cm lang, um ein Übersublimieren der Benzoësäure zu verhindern.

²⁾ Die feinen Blättchen scheinen etwas Feuchtigkeit aus der Luft zurückzuhalten; in der Tat erhält man beim Trocknen über Phosphorpentoxyd die entsprechende Gewichtsabnahme.

brennung selbst einen Teil des Kupferoxyds reduzieren und so die völlige Reduktion der nitrosen Dämpfe bewirken, da die spezifische Wirkung des Silbers auf die Stickoxyde eine fragliche ist¹⁾. Auch *Benedict* zeigte, dass man Substanzen wie Nitroguanidin, Dinitrobenzol, Trinitrophenol glatt analysieren kann, ohne Anwendung von reduzierten Kupferspiralen, falls man nur die Verbrennung bei geschlossenem Rohr ausführt. An die Verwendung reduzierter Kupferspiralen in der Mikroanalyse ist nicht zu denken, da die mit Methylalkohol reduzierte und selbst bei 120° sorgfältig getrocknete Spirale stets Spuren von Formaldehyd enthält, wie uns eine blinde Verbrennung zeigte. Die Absorptionsapparate nahmen 1,03 mgr H₂O bzw. 0,71 mgr CO₂ am Gewicht zu.

Mit Wasserstoff reduzierte Spiralen würden richtige Kohlenstoffwerte, jedoch falsche Wasserstoffwerte ergeben, wegen des okkludierten Wasserstoffs.

Übrigens versagen in einzelnen Fällen selbst lange Kupferspiralen, wie uns die Makroanalyse der Nitramine zeigte.

Auf die Mikro-Elementaranalyse explosiver Körper, auch bei der Verwendung der *Pregl'schen* Füllung, hinzuweisen, war ja auch *G. Karl Almström* in letzter Zeit genötigt²⁾; die Substanz wird mit ausgeglühtem Sand bzw. Bleichromat vermischt.

Die Füllung des Rohrs besteht am besten aus einer 5 cm langen Schicht von zerschnittenem, feinem Silberdraht, einer 16 cm langen Schicht eines Gemisches von Kupferoxyd und Bleichromat, die zwischen etwas Asbest oder Platinasbest zusammengehalten wird. Früher verwendeten wir eine Schicht von Bleichromat oder eine Schicht von Kupferoxyd von Hirsekorngrosse, bzw. beide Schichten nebeneinander. Vorteilhafter scheint uns nach dem Vorschlage *Pregls* ein Gemisch beider Substanzen zu sein. Um das erwähnte Silber und damit die Rohrfüllung möglichst zu schonen, folgen wir einem Vorschlage *Pregls* und schalten auch direkt vor dem Platinschiffchen eine zweite Silberschicht ein, welche in erster Linie stark beansprucht wird bei halogen- oder schwefelhaltigen Substanzen³⁾.

¹⁾ *F. Emich*, M. **13**, 78 (1892); *Hermann*, Fr. **44**, 686 (1905); *Kurtenucker*, Fr. **51**, 639 (1912).

²⁾ R. **29**, 301 (1910) Anmerkung; R. **2**, 109, 306 (1883).

³⁾ Für solche Substanzen ist das Bedecken der Substanz mit Silberpulver zu empfehlen; B. **49**, 2730 (1917).

Die *Blumer'schen* Absorptionsapparate haben sich ausgezeichnet bewährt; es ist jedoch nötig, dieselben zuvor auf dichten Verschluss der Schiffe zu prüfen, da in einem Falle der Schliff wegen mangelhaften Einfettens nicht gut verschloss.

Prof. *Pregl* beschreibt in seinem ausgezeichneten Lehrbuch der organischen Mikroanalyse ausführlich die zahlreichen, möglichen Fehlerquellen, die in Betracht kommen können; auf eine derselben möchten wir speziell hinweisen. Beim Mikro-*Dumas* garantieren uns die minimalen Bläschen für die richtige Verbrennung; eine solche Kontrolle fehlt uns bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Es ist deshalb unbedingt nötig, einen blinden Verbrennungsversuch ohne Substanz auszuführen, beim Einrichten der Apparatur oder wenn vielleicht inzwischen längere Zeit nicht verbrannt wurde oder die Kautschukschläuche für den Luft- bzw. Sauerstoff-Gasometer erneuert wurden; eine neue Füllung der Absorptionsapparate ist alsdann ebenfalls ratsam¹⁾.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Auf solche Fehlerquellen wie: ein feiner Sprung im Rohr, alte, schlechte Verbindungsschläuche mit feinen Rissen und Poren (trotzdem wir dieselben im Unterricht beobachten konnten), sei nur hingewiesen. Ferner sei ein grosses Gewicht auf die Reinheit der Substanzen gelegt!

Die Mikroelementaranalyse schwefel-, halogenhaltiger und nitrierter Verbindungen. Die Doppelverbrennung

von

Ch. Gränacher.

(30. XI. 18.)

Die vereinfachte Mikroelementaranalyse von *J. V. Dubsky*¹⁾ für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, mit Kupferoxyd oder Bleichromat und Silberspirale als Rohrfüllung, bewährt sich ausgezeichnet, falls die zu verbrennenden Substanzen nicht stark halogen- oder schwefelhaltig sind. Besonders ergeben aber stark nitrierte Verbindungen auf gewöhnliche Art verbrannt für Kohlenstoff leicht zu hohe Werte; die spezifische Wirkung des Silbers auf die höhern Oxyde des Stickstoffs ist ja eine fragliche. Dies hat zur Folge, dass Stickoxyde in die Absorptionsröhrchen gelangen, und vom Natronkalk absorbiert, eine zu grosse Gewichtszunahme des letzteren bedingen. Dasselbe gilt von stark halogen- oder schwefelhaltigen Substanzen, indem bei der Verbrennung leicht Spuren von freiem Halogen oder Schwefeldioxyd in die Absorptionsgefässe übergehen. Jedoch sind die dadurch auftretenden Fehler im Verhältnis zu denjenigen, die bei nitrierten Verbindungen entstehen, viel kleiner, da durch Anwendung einer längeren Silberspirale, resp. einer längeren Bleichromatschicht doch die völlige Absorption der betreffenden Gase erreicht werden kann.

Es ist von *J. V. Dubsky*²⁾ schon eine Methode ausprobiert worden, die es erlaubt, auch stark nitrierte Verbindungen im gewöhnlichen Verbrennungsrohr fehlerfrei zu analysieren, indem gleichzeitig mit der zu analysierenden Substanz eine zweite kohlenstoffreiche Verbindung wie Benzoësäure oder Rohrzucker verbrannt wird. Letztere reduziert bei der Verbrennung einen Teil des nächstliegenden Kupferoxyds zu metallischem Kupfer, das die auftretenden nitrosen Dämpfe zerlegt. Ein Nachteil dieser

¹⁾ *J. V. Dubsky*, Vereinfachte Mikroelementaranalyse organischer Substanzen. (Verlag Veit).

²⁾ B. 50, 1711 (1917).

Methode ist aber, dass man doppelte Einwagen hat, abgesehen davon, dass man von der zu verwendenden kohlenstoffreicheren Substanz selbst eine Kontrollanalyse ausführen muss.

Es schien uns deshalb vorteilhaft, die Füllung des Verbrennungsrohres so zu modifizieren, dass die Analyse irgend welcher Substanzen ohne Rücksicht auf die Anwesenheit von Halogen, Schwefel, oder Stickstoff in oxydierter Form, in ein und demselben Rohr vorgenommen werden kann.

Bereits hat *Pregl*¹⁾ in seinen ausgezeichneten Arbeiten über die Mikroanalyse darauf hingewiesen, dass das Bleisuperoxyd ein hervorragendes Absorptionsmittel für höhere Oxyde des Stickstoffs darstellt, auf das besonders auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Halogen in der zu analysierenden Substanz nie verzichtet werden sollte. Wir haben deshalb mit Erfolg versucht, diese Arbeitsmethoden auch auf die vereinfachte Mikroelementaranalyse zu übertragen.

Das Arbeiten mit Bleisuperoxyd verlangt allerdings besondere Aufmerksamkeit, indem letzteres während der ganzen Verbrennung stets bei konstanter Temperatur zwischen 170° und 180° gehalten werden muss. Dies wird nun leicht und ohne dass fortwährende Kontrollierung der Temperatur nötig ist, folgendermassen erreicht:

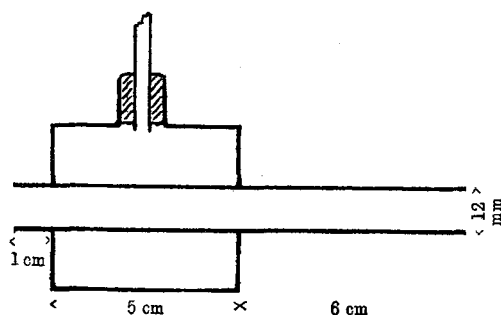


Fig. 1.

Mann verwendet eine Hohlgranate (Fig. 1), die aus 1 mm starkem Kupferblech hergestellt ist, bestehend aus einer durchgehenden Röhre von 12 mm lichter Weite und 12 cm Länge, auf der in der Entfernung von 1 cm vom einen

¹⁾ Die quantitative org. Mikroelementaranalyse von Dr. F. Pregl, Berlin 1917. (Verlag J. Springer.)

Ende eine zweite 5 cm lange Trommel, die einen Durchmesser von 4,5 cm besitzt, hart aufgelötet ist. Letztere besitzt einen Tubus von 15 mm lichter Weite, ebenfalls aus Kupferblech; in diesen wird mittels eines Kittes aus Bleiglätte und Glycerin ein kleiner Rückflusskühler angebracht, dessen Kühlrohr höchstens 10 cm lang zu sein braucht. Es ist aber darauf zu achten, dass letzteres nicht tiefer als bis zur Ansatzstelle des Tubus in den Hohlkörper hineinreicht.

Bei der Anwendung der Granate wird nun diese mit reinem trockenem Anilin gefüllt, sodass das innere Rohr eben noch vollständig von der Flüssigkeit umgeben ist. Der ganze Apparat wird mittels eines kleinen Stativs und Klammer am Verbrennungsofen so festgehalten, dass das längere Ende des Kupferrohrs in der Eisenschiene des Verbrennungsofens ruht, die Trommel aber noch ca. 0,5 cm vom Ende der Schiene entfernt ist.

Man verwendet ein Verbrennungrohr, das ca. 5 cm länger ist als die üblichen Mikroverbrennungsröhren sind. In die ausgezogene Spitze derselben bringt man einen kleinen Asbestpfropfen und füllt dann eine 5 cm lange Schicht von reinstem gekörntem Bleisuperoxyd (Hirsekorngrosse) ein. Darauf folgt ein Asbestpfropfen, dann eine 5 cm lange Schicht von Silberdraht, wieder ein Asbestpfropfen und schliesslich eine 14 bis 15 cm lange Schicht, bestehend aus gleichen Teilen Bleichromat und Kupferoxyd. Es empfiehlt sich sehr, hier direkt vor dem Verbrennungsschiffchen nochmals eine kurze Silberschicht¹⁾ folgen zu lassen, womit erreicht wird, dass die hintere Silberschicht sowie das Bleisuperoxyd viel weniger rasch erschöpft werden.

Für die Verbrennung wird die Röhre so durch die Granate geschoben, dass nur noch die ausgezogene Spitze aus dem Kupferrohr herausragt, und die ganze Bleisuperoxydschicht innerhalb der Kupfertrommel liegt. Damit das Wasser besser aus der Spitze herausgetrieben wird, umgibt man sie mit einer kleinen Hülse aus Kupferdrahtnetz, die in die Granate hineinragt, und durch Wärmeleitung die Glasspitze erhitzt.

Gleich beim Beginn der Verbrennung erhitzt man mittels eines gewöhnlichen Bunsenbrenners die Granate, bis das Anilin eben ins Sieden gerät. Dann ist ein jegliches längeres Erhitzen unnötig, indem das Kupferrohr, das in die Verbrennungsröhre hineinragt, durch Wärmeleitung das Anilin in konstantem schwachem Sieden hält. Da nun der Siedepunkt des Anilins bei 180° C. liegt, so wird die Temperatur innerhalb der Kupfertrommel, insbesondere auch der Bleisuperoxydschicht, konstant zwischen 175° bis 180° gehalten.

¹⁾ *Pregl*, loc. cit.

Die Verwendung einer solchen Anilin-Hohlgranate erfordert also, wenn das Anilin zum Sieden erhitzt worden ist, gar keine besondere Beaufsichtigung mehr, indem sich die Temperatur automatisch reguliert. Sie gestattet somit die Benützung des Bleisuperoxyds als Absorptionsmittel ohne besondere Aufmerksamkeit während der Verbrennung.

Verwendet man ausserdem als Rohrfüllung nicht nur Kupferoxyd oder Bleichromat allein, sondern ein Gemisch aus gleichen Teilen beider, so ist damit gleichsam ein „Universalrohr“, wie es bereits *Pregl*¹⁾ verwendet, geschaffen, das uns erlaubt, jegliche im org. Laboratorium vorkommenden Substanzen sicher und fehlerfrei zu analysieren.

Die ganze Anordnung der Anilin-Hohlgranate und des Verbrennungsrohres zeigt Fig. 2.

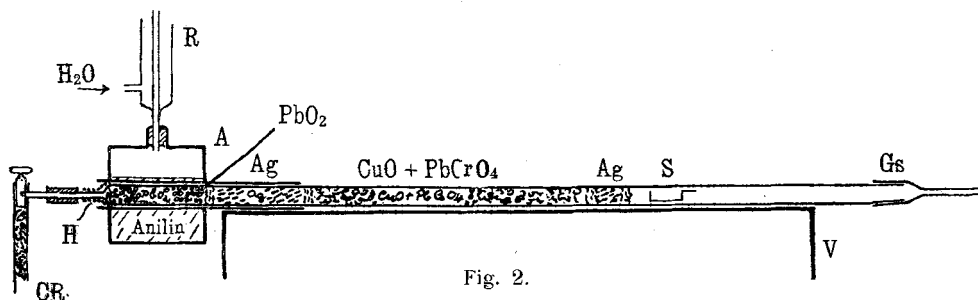


Fig. 2.

CR Chlorcalciumrohr; H Kupferdrahtnetzähse; A Anilinhohlgranate; R Rückflusskühler; Ag Silberschicht; S Schiffchen; Gs Glasschliff; V Verbrennungsofen; PbO_2 Bleisuperoxydschicht.

Einige Beleganalysen, die mit einer solchen Verbrennungseinrichtung ausgeführt wurden, folgen am Schluss dieser Abhandlung.

Die Doppelverbrennung.

In Anbetracht der einfachen und sicheren Durchführungsweise der vereinfachten Mikroelementaranalyse, sowie der geringen Dimensionen der Verbrennungsrohren, lassen sich mühelos stets zwei Verbrennungen gleichzeitig ausführen, wenn man statt einer Schiene im Verbrennungsofen gleich zwei nebeneinander einbaut.

Da von einer Substanz zur Sicherheit gewöhnlich zwei Bestimmungen ausgeführt werden, hat diese Arbeitsweise den Vor-

¹⁾ loc. cit.

teil grosser Zeit- und Gasersparnis, indem man fast in derselben Zeit, in der man gewöhnlich eine Bestimmung ausführt, zwei Resultate erhält. Die Doppelverbrennung eignet sich daher ganz besonders für Laboratorien, in denen oft Verbrennungen ausgeführt werden müssen, wo die Apparatur definitiv aufgestellt werden kann, und dann stets zur Analyse bereit ist.

a) Die doppelte Stickstoffbestimmung.

Der Verbrennungsofen ist derselbe wie er für die einfache Verbrennungsmethode (Mikro-Dumas)¹⁾ verwendet wird. An den Seitenplatten lassen sich leicht zwei Kerbungen so ausfeilen, dass zwei Schienen nebeneinander Platz haben. Letztere sollen sich jedoch längs der Innenkante nicht berühren, damit die Heizgase auch zwischen den Schienen hindurch streichen können.

Zur Erzeugung des luftfreien Kohlendioxyds wird bei der Doppelverbrennung vorteilhaft ein Kipp'scher Apparat benützt; die Verwendung des letzteren hat gegenüber der Entwicklung von Kohlendioxyd aus Natrumbicarbonat durch Erhitzen den Nachteil, dass es einige Tage dauert, bis er gebrauchsfertig ist, dann aber reicht er für eine sehr grosse Anzahl von Analysen aus, und ist stets gebrauchsfähig.

Die Vorbereitung des Kipp'schen Apparates erfordert, wie bereits *Pregl* darauf aufmerksam gemacht hat, einige Vorsicht. Die mittlere Kugel des gut gereinigten Apparates wird vollständig mit reinem weissem Marmor gefüllt, den man zuvor mit angesäuertem Wasser ausgekocht hat. Als Füllflüssigkeit benützt man reine konz. Salzsäure, die mit dem gleichen Vol. ausgekochten Wassers verdünnt ist. Um die Salzsäure schon vor der Einfüllung möglichst luftfrei zu erhalten, wird sie in hohe enge Zylinder gebracht, in die man ein oder zwei Stücke Marmor wirft. Das reichlich entwickelte Kohlendioxyd durchströmt dann die ganze Flüssigkeitsmenge und entfernt dadurch die in der Salzsäure gelösten Anteile der Luft. Auch dann entspricht das Gas, das sogleich dem Kipp'schen Apparate zu entnehmen ist, nicht den hohen Anforderungen, die bei der Stickstoffbestimmung gemacht werden müssen, denn offenbar enthalten frisch gefüllte Apparate beträchtliche Mengen von Luftbestandteilen, sowohl an den inneren Glasoberflächen als auch an den verwendeten Kautschukpfropfen adsorbiert. Es ist daher am besten, man lässt neu hergerichtete Apparate einige Tage stehen, indem man oft das gebildete Gas vollständig entweichen lässt, so dass jeweilen die Flüssigkeit die mittlere Kugel fast ganz ausfüllt. Ist die Säure einmal erschöpft, so hebert man nur diejenige, die in der oberen Kugel enthalten ist, heraus, und ersetzt diese durch frische, auf obige Weise luftfrei gemachte Salzsäure.

¹⁾ *J. V. Dubsy*, Vereinfachte Mikroelementaranalyse org. Substanzen. Leipzig 1917. Verlag Veit & Comp.

Die Zuleitung des Kohlendioxyds zu den beiden Verbrennungsröhren geschieht durch ein enges Glasrohr, an das sich ein Gabelrohr aus Kapillarglas anschliesst. An jeden Schenkel der Gabel ist ein Glashahn und ein Mikroblasenzähler angeschmolzen. Letzterer wird direkt mittels eines dickwandigen Gummischlauches mit dem Schliff des Verbrennungsrohrs verbunden. Die beiden Verbrennungsröhren sind dieselben, wie sie für die einfache Verbrennung verwendet werden. Da die beiden Azotometer nicht direkt nebeneinander aufgestellt werden können, geschieht die Zuleitung von der Verbrennungsröhre zum Entfernteren mittels eines Kapillarrohrs.

Die Anordnung der Apparatur für die doppelte Stickstoffbestimmung ist im Grundriss Fig. 3 dargestellt.

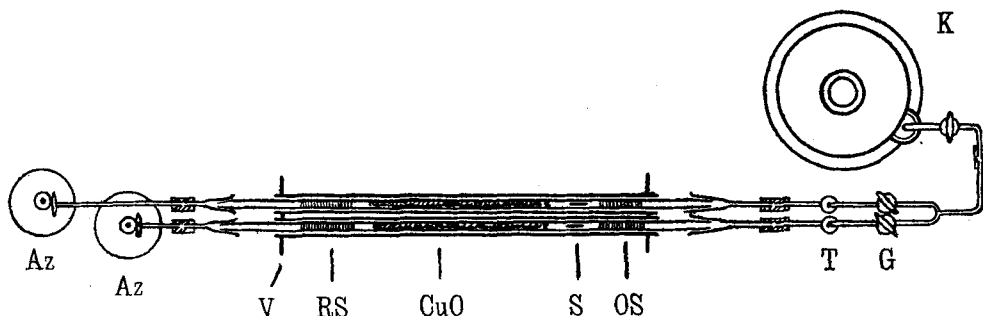


Fig. 3

Az Azotometer; V Verbrennungssofen; RS Reduzierte Kupferspirale; CuO Kupferoxydschicht; S Schiffchen; OS Oxydierte Kupferspirale; T Blasenzähler; G Glashähne; K Kipp'scher Apparat.

Die Durchführung der doppelten Stickstoffbestimmung ist genau dieselbe wie bei der einfachen. Der Kohlendioxydstrom lässt sich durch die beiden Hähne am Gabelrohr genau regulieren und an den Blasenzählern kontrollieren. Die Brenner sind dieselben wie bei der einfachen Stickstoffbestimmung, sie genügen vollauf, um beide Röhren zur hellen Rotglut zu erhitzen. Die Mehrbeanspruchung von Zeit zur Ausführung einer doppelten Bestimmung statt einer einfachen, ist lediglich die Dauer der zweiten Einwäge, die man auszuführen hat.

b) Die doppelte Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

Sehr einfach gestaltet sich auch die Doppelverbrennung bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung. Trockenapparat, Brenner

und Ofen sind dieselben, wie sie bei der einfachen Bestimmung verwendet werden, mit Ausnahme der Auskerbungen, die man an den Seitenplatten des letzteren anbringen muss, die zur Aufnahme der zweiten Schiene dienen. An den Trockenapparat schliesst sich ein Gabelrohr aus Kapillarglas mit zwei Hähnen, ähnlich wie bei der doppelten Stickstoffbestimmung, an, jedoch ohne Blasenähler. Mit letzterem werden direkt die Glasschliffe der beiden Verbrennungsröhren verbunden. Als Rohrfüllungen benützt man vorteilhaft die am Anfang dieser Abhandlung beschriebene „Universalfüllung“, bestehend aus Bleisuperoxyd, Silber, und dem Kupferoxyd-Bleichromatgemisch. Natürlich verwendet man dann eine Anilin-Hohlgranate, die zwei durchgehende Kupferröhren besitzt, und deren Trommel man zwecks unnötiger Volumenvergrösserung vorteilhaft ovale Form gibt. Die übrigen Dimensionen der Granate sowie des Kühlers sind dieselben wie für die einfache Verbrennung. Zur Wasservertreibung aus den Spitzen der Verbrennungsröhren wird jede derselben mit einer Kupferdrahtnetzölse umgeben, die in die Granate hineinragt; ferner kann man auch einen Biegel aus dickem Kupferdraht verwenden, der an der Granate vorbei in den Verbrennungsofen hineinragt. An jede der beiden Verbrennungsröhren schliessen sich die bekannten *Blumer'schen*¹⁾ Absorptionsgefässe an, bestehend aus einem Chlorcalciumröhrchen und zwei Natronkalkröhrchen. Zur Vermeidung von Verwechselungen der beiden Absorptionssysteme ist es vorteilhaft, bei dem einen den Röhrchen durch Anätzen der Innenwand der Glashähne eine Erkennungsmarke zu geben. Den Abschluss des Systems bildet je ein Mikroblasenähler mit konz. Schwefelsäure.

Die Mehrbeanspruchung von Zeit zur Ausführung einer doppelten Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung statt einer einfachen mittels der beschriebenen Einrichtung ist lediglich die Dauer der zweiten Einwage verbunden mit der Wägung des zweiten Absorptionssystems.

Es mögen nun einige Beleganalysen folgen, die mit der in dieser Abhandlung beschriebenen „Universalfüllung“ und der Anilin-hohlgranate als Doppelverbrennungen ausgeführt wurden.

¹⁾ B. 50, 1712 (1917).

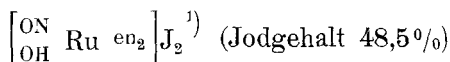
Schwefel (krystallisiert)

19,320 mgr Subst.	gaben eine Gewichtszunahme d. Natronkalkröhrchen v. 0,225 mgr
19,320 " " " "	" d. Chlorcalciumröhrchens v. 0,205 "
9,600 " " " "	" d. Natronkalkröhrchen v. 0,070 "
9,600 " " " "	" d. Chlorcalciumröhrchens v. 0,155 "

Die Gewichtszunahme auf Kohlenstoff und Wasserstoff umgerechnet,		
ergäbe	C 0,32%	H 0,12%
	" 0,20%	" 0,18%

Rhodanin ($C_3H_3ONS_2$)

11,350 mgr Subst.	gaben 11,255 mgr CO_2 und 2,335 mgr H_2O
9,700 mgr Subst.	gaben 9,590 mgr CO_2 und 2,085 mgr H_2O
8,060 mgr Subst.	gaben 0,758 cm ³ N_2 (18° C., 730 mm)
10,705 mgr Subst.	gaben 1,005 cm ³ N_2 (18° C., 730 mm)
$C_3H_3ONS_2$	Ber. C 27,07% H 2,25% N 10,53%
Gef. "	27,05, 27,16% " 2,30, 2,39% " 10,60, 10,58%



17,64 mgr Subst.	gaben 5,97 mgr. CO_2 und 5,66 mgr H_2O
	Ber. C 9,18% H 3,28%
	Gef. " 9,23% " 3,59%

*Trinitroanisol*²⁾ ($C_7H_5O_7N_3$)

10,810 mgr Subst.	gaben 13,780 mgr CO_2 und 2,220 mgr H_2O
12,730 mgr Subst.	gaben 16,190 mgr CO_2 und 2,810 mgr H_2O
$C_7H_5O_7N_3$	Ber. C 34,50% H 2,06%
Gef. "	34,65, 34,70% " 2,30, 2,47%

*Dinitrophenoxazin*²⁾ ($C_{12}H_7O_5N_3$)

13,420 mgr Subst.	gaben 26,030 mgr CO_2 und 3,225 mgr H_2O
18,515 mgr Subst.	gaben 35,855 mgr CO_2 und 4,530 mgr H_2O
$C_{12}H_7O_5N_3$	Ber. C 52,74% H 2,56%
Gef. "	52,91, 52,83% " 2,69, 2,73%

*Trinitrophenoxazin*²⁾ ($C_{12}H_6O_7N_4$)

17,085 mgr Subst.	gaben 28,475 mgr CO_2 und 3,140 mgr H_2O
17,500 mgr Subst.	gaben 29,000 mgr CO_2 und 2,500 mgr H_2O
$C_{12}H_6O_7N_4$	Ber. C 45,28% H 1,88%
Gef. "	45,47, 45,23% " 2,05, 1,60%

1) Noch nicht publizierte Verbindung.

2) Diese Substanzen wurden mir von Herrn Privatdoz. Dr. *Misslin* freundlichst zur Verfügung gestellt.

*Tetranitrophénoxazin*¹⁾ (C₁₂H₅O₉N₅)

12,360 mgr Subst. gaben 17,990 mgr CO₂ und 1,545 mgr H₂O

13.060 mgr Subst. gaben 18,960 mgr CO₂ und 1,610 mgr H₂O

C₁₂H₅O₉N₅ Ber. C 39,67% H 1,37%
Gef. „ 39,71, 39,61% „ 1,40, 2,38%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

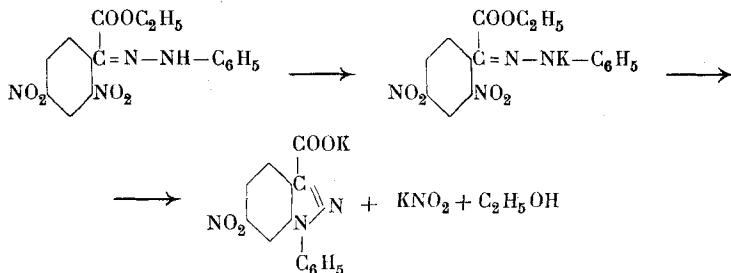
Cyclisations avec départ d'un groupe nitro

par

S. Reich et M^{lle} V. Nicolaeva.

(2. XII. 18.)

V. Meyer a observé en 1889²⁾ que la *phénylhydrazone du 2,4-dinitro-phénylglyoxylate d'éthyle* (I) perd une molécule d'acide nitreux, lorsqu'on la traite à froid par un alcali, et se convertit par cyclisation en un dérivé de *l'isindazol*; il représenta comme suit le mécanisme de cette transformation:



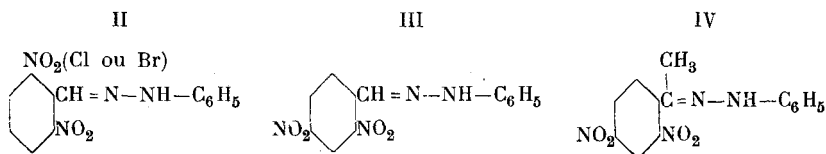
L'un de nous a poursuivi, avec la collaboration de M. G. Gaigallian et de M^{lle} B. Turkus³⁾ l'étude de cette réaction. Il a

¹⁾ Diese Substanzen wurden mir von Herrn Privatdoz. Dr. Misslin freundlichst zur Verfügung gestellt.

²⁾ B. 22, 319 (1889).

³⁾ B. 46, 2380 (1913); Bl. [4] 21, 107, 111 et 116 (1917).

pu l'appliquer à une série d'autres hydrazones nitrées, en particulier à celles des *aldéhydes 2,6-dinitrobenzoïque, 2-chloro- et 2-bromo-6-nitrobenzoïques* (II). Tous ces corps se condensent, sous l'influence des alcalis, en perdant un groupe NO_2 et en donnant des dérivés de l'*isindazol*. Seule la *phénylhydrazone de l'aldéhyde 2,4-dinitrobenzoïque* (III) fait exception à la règle; elle forme bien un sel lorsqu'on la dissout dans la potasse alcoolique, mais la cyclisation ne se produit pas, même après une ébullition prolongée de la solution; l'eau en précipite l'hydrazone non transformée.



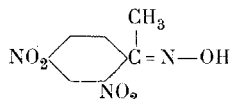
A quelle cause doit-on attribuer cette différence dans la manière dont se comportent les trois composés I, II et III? Elle ne réside évidemment pas dans la position des groupes NO_2 , puisque cette position est la même dans les corps I et III. Nous croyons qu'il faut plutôt la chercher dans une raison d'ordre *stéréochimique*, qui serait l'accumulation des atomes dans le voisinage du carbone aldéhydique. Cette accumulation se remarque, en effet, dans les composés I et II, tandis qu'elle n'existe pas dans le composé III. Elle aurait pour conséquence de gêner les vibrations atomiques et de faire naître, pour certains atomes ou groupes d'atomes, une tendance à leur départ de la molécule; surtout si ce départ rend possible la formation d'un autre groupement plus stable.

Pour vérifier cette supposition, nous avons préparé un dérivé du corps III, dans lequel l'atome d'hydrogène du groupe CH est remplacé par un méthyle, et qui présente de ce fait la même accumulation d'atomes que le composé de *V. Meyer*; ce dérivé est la *phénylhydrazone de la 2,4-dinitroacétophénone* (IV). Nous l'avons soumis à l'action des alcalis, et nous avons constaté que la cyclisation s'opère de nouveau avec la plus grande facilité, ce qui nous paraît venir à l'appui de notre hypothèse.

Il pourrait sembler plausible d'attribuer la capacité de cyclisation des composés I et II à une action *chimique* (et non pas

stéréochimique) des groupes électronégatifs COOC_2H_5 , NO_2 , Cl et Br. Cependant cette hypothèse ne résiste pas à l'examen, l'entrée dans le corps III du groupe méthyle, qui est électropositif, fournissant un composé (IV) susceptible de nouveau de la cyclisation.

Oxime de la 2,4-dinitro-acétophénone.



Nous l'avons préparé par l'action du nitrite d'amyle sur le 2,4-dinitroéthylbenzène, en présence d'alcoolate de sodium. Une solution dans l'alcool absolu de quantités équimoléculaires de dinitroéthylbenzène et de nitrite d'amyle est refroidie à 0° , et additionnée peu à peu d'alcoolate de sodium (1 atome de sodium pour 1 mol. du composé dinitré). La solution se colore aussitôt en rouge brun et dépose une masse brune. Après quelques heures, on coule dans de l'eau et on filtre des produits secondaires insolubles. Lorsqu'on acidifie la liqueur filtrée, l'oxime se dépose en flocons. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, il se présente sous forme de beaux prismes jaunes, fusibles à 124° .

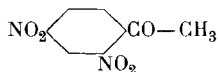
0,1258 gr substance ont donné 0,2019 gr CO_2 et 0,0410 gr H_2O

0,0460 gr substance ont donné 7,7 cm^3 N (21° ; 722mm)

Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ C = 42,64 % H = 3,13 % N = 18,66 %

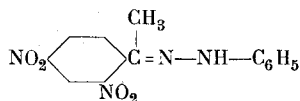
trouvé C = 42,77 % H = 3,56 % N = 18,46 %

2,4-Dinitro-acétophénone.



On chauffe l'oxime de la dinitroacétophénone pendant un quart d'heure avec de l'acide chlorhydrique à environ 15 %, on ajoute ensuite de l'eau et on épuise à l'éther. La solution est séchée sur du chlorure de calcium, puis distillée. La cétone reste alors sous forme d'un liquide huileux jaunâtre, lequel ne s'est pas solidifié après trois mois de repos.

Phénylhydrazone de la 2,4-dinitro-acétophénone.



Ce composé cristallise dans l'alcool en belles aiguilles rouge brun, fondant à 165—166 °.

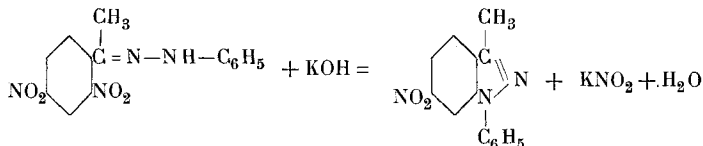
0,0466 gr substance ont donné 7,8 cm³ N (17°; 719 mm.)

Calculé pour C₁₄H₁₂O₄N₄ N = 18,60 %

trouvé N = 18,64 %

Méthyl-phényl-nitro-isindazol.

La réaction qui donne naissance à cet indazol doit être représentée par l'équation suivante:



Lorsqu'on ajoute, à froid, de la soude aqueuse à la solution alcoolique de la phénylhydrazone de la dinitro-acétophénone, la couleur rouge de la solution passe aussitôt au bleu, puis au vert et devient finalement jaune. Ces changements de couleur se produisent très rapidement. Par addition d'eau, le composé isindazolique se dépose. Après cristallisation dans l'alcool dilué, il se présente sous forme de paillettes jaunâtres, fusibles à 139—140°.

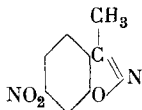
20,88 mgr substance ont donné 50,60 mgr CO₂ et 8,72 mgr H₂O

0,0458 gr substance ont donné 6,8 cm³ d'azote (17°; 735 mm)

Calculé pour C₁₄H₁₁O₂N₃ C = 66,40% H = 4,30% N = 16,60%

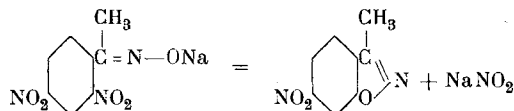
trouvé C = 66,11% H = 4,67% N = 16,84%

Méthyl-nitro-indoxazène.



L'oxime qui sert de point de départ à la préparation des corps précédents, n'est obtenu (par l'action du nitrite d'amyle

sur le dinitroéthylbenzène) qu'avec un rendement relativement faible (20—30 %). Cela vient de la formation de produits accessoires. Parmi ceux-ci, nous avons isolé un *méthyl-nitro-indoxazène*, qui se forme par suite d'une cyclisation de l'oxime. Cette cyclisation a lieu, ici aussi, avec départ d'acide nitreux :



La masse constituant les produits secondaires de la préparation de l'oxime renferme trois corps ayant respectivement les points de fusion 200°, 114° et 63°. Pour les séparer on dissout la masse à chaud dans l'alcool. Par refroidissement, le corps fusible à 200° cristallise le premier. Par concentration des eaux-mères, on obtient ensuite des cristaux fusibles à 95—102° et par une nouvelle concentration, des cristaux présentant le point de fusion 63°.

La fraction intermédiaire qui est la plus considérable est purifiée par recristallisation dans l'alcool, et constitue le *méthyl-nitro-indoxazène*. Il se présente sous forme de cristaux jaunâtres, fusibles à 114°. Nous n'avons pas étudié les deux autres produits.

0,0704 gr substance ont donné 0,1391 gr CO₂ et 0,0242 gr H₂O

0,0526 gr substance ont donné 7,5 cm³ d'azote (21°; 725mm)

Calculé pour C₈H₆O₃N₂ C = 53,93% H = 3,39% N = 15,74%

trouvé C = 53,99% H = 3,84% N = 15,68%

Genève, Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

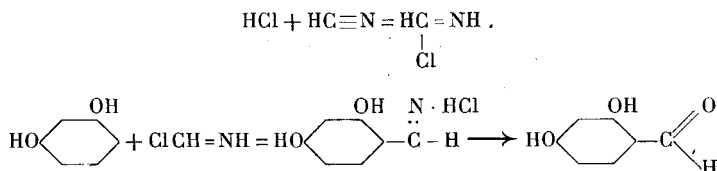
Über Oxycarbonylverbindungen I. Eine neue Synthese von Oxyaldehyden

von

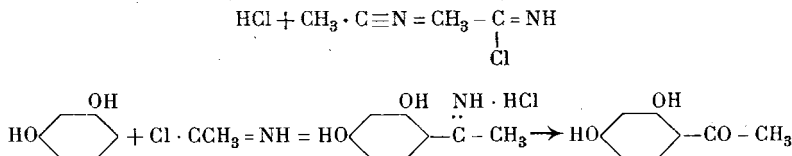
P. Karrer.

(23. XII. 18.)

Die eine Aldehydsynthese von *Gattermann*¹⁾ besteht bekanntlich darin, dass wasserfreie Blausäure und trockener Chlorwasserstoff auf mehrwertige Phenole zur Einwirkung gebracht werden. Cyanwasserstoff und Salzsäure reagieren hierbei zusammen als Chloridimid der Ameisensäure. Letzteres tritt mit dem Phenol in Reaktion:



Diese Synthese ist in neuerer Zeit von *K. Hoesch*²⁾ erweitert worden. *Hoesch* brachte an Stelle der Blausäure ihre organischen Derivate, die Nitrile, mit Chlorwasserstoff und Phenolen in Reaktion und gelangte dabei in analog verlaufendem Umsatz zu den Ketonen

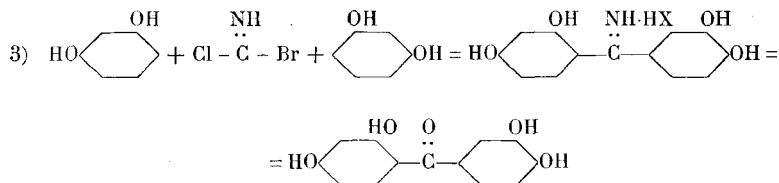
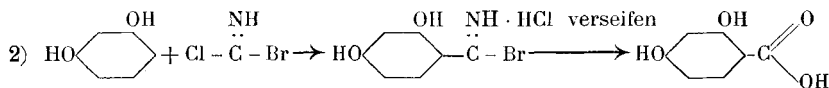
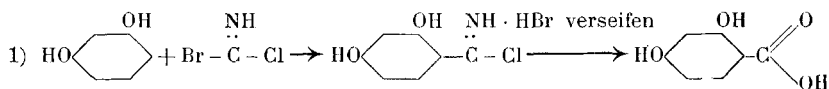
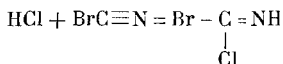


Es interessierte mich, die Wirkung von Bromcyan auf mehrwertige Phenole bei Gegenwart von Salzsäuregas kennen zu lernen.

¹⁾ A. 357, 313 (1907); 347, 347 (1906).

²⁾ B. 48, 1122 (1915); 50, 462 (1917).

Ich hatte erwartet, dass sich die Reaktion ganz ähnlich wie bei den *Gattermann-Hoesch*'schen Synthesen abspielen würde, dass sich die Salzsäure primär an das Bromcyan addieren würde unter Bildung eines Chlorid-bromid-imid's der Kohlensäure, das dann, wie die Gleichungen 1, 2 und 3 zeigen, in verschiedener Weise sich weiter hätte umsetzen können:

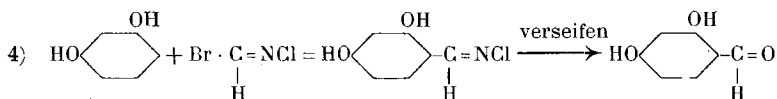
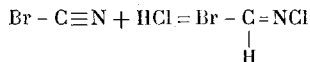


Als Endprodukte erwartete ich demnach entweder Karbonsäuren oder aber Ketone.

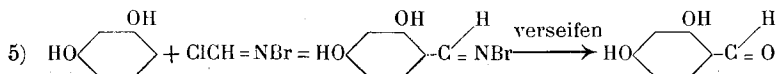
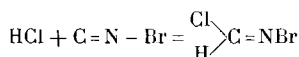
Die Reaktion nahm aber einen anderen, unerwarteten Verlauf. Es entstanden in sehr guter Ausbeute die Aldehyde.

Um den dabei sich abspielenden Vorgang verstehen zu können, kann man über den Reaktionsmechanismus nur zwei Annahmen machen.

Nach der ersten lagert sich der Chlorwasserstoff an die Nitrilgruppe des Bromcyans in anderer Weise an als bei den anderen Cyanverbindungen: das Chloratom tritt nicht wie gewöhnlich, an den Kohlenstoff, sondern an den Stickstoff, dafür das Wasserstoffatom der Salzsäure an das C-Atom der Nitrilgruppe. Die Reaktion muss folgenden Verlauf nehmen:



Die zweite mögliche Annahme über den Reaktionsmechanismus ist die, dass das Bromcyan mit der Salzsäure nach der Isoformel $\text{C} = \text{N} - \text{Br}$ reagiert:



Ob die erste oder zweite Möglichkeit das Richtige trifft, musste sich durch Untersuchung der Zwischenprodukte feststellen lassen. Verläuft die Reaktion nach Gleichung 4), so musste das Zwischenprodukt chlorhaltig, ist die Gleichung 5) richtig, musste es bromhaltig sein. Die Analyse lehrte, dass der Zwischenkörper keine Spur Brom enthielt, damit dürfte die Reaktionsgleichung 4) die richtige sein.

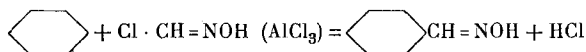
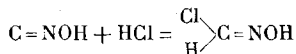
NH

Das Chlorid-bromid-imid der Kohlensäure $\text{Br} - \overset{\text{NH}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} - \text{Cl}$ bildet sich aus Bromcyan und Salzsäure nicht. Es scheint nicht existenzfähig zu sein. Zu dem gleichen Schluss ist auf ganz anderem Weg *Nef*¹⁾ gelangt, der das Dichlorid-imid der Kohlensäure $\text{HN} = \text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ aus Kaliumcyanid und Chlor synthetisieren wollte, jedoch auch mit negativem Resultat.

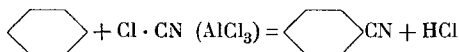
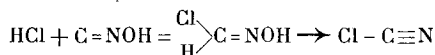
Vor Jahren hat *Roland Scholl* bei der Einwirkung von Knallsäure auf Benzol und Homologe des Benzols bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid je nach den Reaktionsumständen entweder die Aldoxime oder die Nitrile erhalten²⁾. Die Bildung der Oxime wird von ihm in folgender Weise interpretiert:

¹⁾ A. **287**, 295 (1895).

²⁾ B. **32**, 3492 (1899); **36**, 10, 322 (1903).



Um die Entstehung der Nitrile zu erklären, nimmt *Scholl* an, dass aus Knallsäure und dem Chlorwasserstoff als Zwischenprodukt Chloreycan sich bildet, das sich dann mit Benzol kondensiert:



Das Chloreycan wurde nur durch Geruch nachgewiesen.

Ist die Interpretation dieser *Scholl'schen* Nitrilsynthese richtig, so verläuft die Einwirkung von Bromcyan auf Polyoxybenzole bei Gegenwart von Chlorwasserstoff anders, als wenn das Chloreycan auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid einwirkt. Um diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, haben wir Halogenycan mit Benzol-Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid kondensiert. Darüber wird später berichtet.

Die neue Synthese für Oxyaldehyde hat vor der alten *Gattermann'schen* den grossen Vorteil voraus, dass man an Stelle der schwer zugänglichen, gefährlichen, wasserfreien Blausäure das viel handlichere, leichter darstellbare Bromcyan benutzen kann. Da die Ausbeuten sehr gute sind, wird die Methode für präparative Zwecke der älteren vorzuziehen sein.

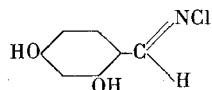
An vorliegender Untersuchung hat sich Herr *L. Waitz* mitbeteiligt. Für die Durchführung der Analysen bin ich meiner Assistentin *Fr. J. Schwyzer* zu Dank verpflichtet.

Experimentelles.

Darstellung von 2,4-Dioxybenzaldehyd (Resorcyaldehyd).

10 gr Resorcin werden in einem Rundkolben mit 150 cm³ absolutem Aether überschichtet, 3 gr wasserfreies gepulvertes

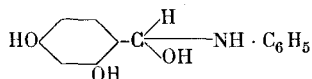
Zinkchlorid und 5 gr Bromcyan zugefügt und hierauf während mehreren Stunden ein ziemlich kräftiger, trockener Strom von Salzsäuregas durch ein weites Einführungsrohr in die Reaktionsmischung eingeleitet. Scheidet sich ein Oel ab, was bisweilen vorkommt, so wird dieses durch häufiges Schütteln der Flüssigkeit zerteilt und so mit dem Salzsäurestrom in bessere Berührung gebracht. Gewöhnlich beginnt schon nach 1—2 stündigem Einleiten des Chlorwasserstoffs an den Kolbenwandungen eine starke Krystallisation, die schnell zunimmt und durch Stehenlassen des Kolbeninhalts über Nacht vollständig wird. Dieses Zwischenprodukt, das wir vorläufig nicht reinigen konnten und daher nicht analysierten, ist stark chlorhaltig, enthält dagegen keine Spur Brom. Vermutlich liegt ihm die Verbindung



zu Grunde.

Die klare Aetherschicht wird von dem Krystallbrei abgossen, letzterer mit absolutem Aether ausgewaschen, dann in kaltem Wasser, in dem er sehr leicht löslich ist, aufgenommen und diese wässrige Flüssigkeit zur Entfernung von allfällig beigemengtem Resorcin mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abtrennen des Aethers wird sie 20 Minuten verkocht und hierauf ausgeäthert. Die getrocknete, und mit etwas Tierkohle entfärbte Aetherlösung hinterlässt nach dem Abdunsten einen Krystallkuchen, der aus Resorcyaldehyd besteht. Um davon schöne Krystalle zu erhalten, wurde der Resorcyaldehyd in etwas Aether gelöst, diese Lösung vorsichtig mit Ligroin versetzt und hierauf zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. In kurzer Zeit krystallisieren lange, fast farblose Krystallnadeln aus, die aus reinem 2,4-Dioxybenzaldehyd bestehen. Schmelzpunkt 135°.

Zur weiteren Identifizierung wurden das Resorcyaldehydanilin



und sein Hydrochlorid bereitet: Ersteres schmolz bei 110°, letz-

teres bei 135—140°. In der Literatur sind die Schmelzpunkte zu 110° und 140—141° angegeben.

Darstellung von Phloroglucinaldehyd.

Die Herstellung wurde in ganz entsprechender Weise wie diejenige des Resorcyaldehyds vorgenommen. Als Ausgangsprodukte dienten bei 105° getrocknetes Phloroglucin und wasserfreies Bromcyan. Auch hier wurde zur Unterstützung der Reaktion wasserfreies Zinkchlorid zugegeben.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie beim Resorcyaldehyd angegeben. Der nach dem Einleiten des Salzsäuregases ausgefallene Krystallbrei wurde in Wasser gelöst, die Lösung ausgeäthert, dann verkocht, und schliesslich der durch Verseifung gebildete Phloroglucinaldehyd dem Wasser durch Ausschütteln mit Aether entzogen und aus Aether-Ligroin umkrystallisiert.

Die so erhaltene Verbindung zeigte alle in der Literatur angeführten Eigenschaften. Sie bräunt sich oberhalb 100° und zersetzt sich gegen 200°.

Ein im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknetes Präparat ergab folgende Analysenwerte:

0,009700 gr Subst.	gaben 0,019330 gr CO ₂	und 0,003720 gr H ₂ O
0,008650 gr Subst.	gaben 0,017140 gr CO ₂	und 0,003250 gr H ₂ O
Ber. C	54,54 %	H 3,89 %
Gef. „	54,36, 54,06 %	„ 4,29, 4,20 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,

20. Dezember 1918.

Contribution à l'étude de la formation de l'ammoniaque au moyen des décharges électriques

par

E. Briner et A. Baerfuss¹⁾.

(31. XII. 18.)

Le problème de la fixation de l'azote à l'état d'ammoniaque est un de ceux qui, ces dernières années, a le plus préoccupé le chimiste. Depuis le beau succès industriel qui a couronné les travaux de *Haber* et de ses collaborateurs, l'attention a été plus spécialement attirée par les procédés faisant intervenir l'action combinée, sur les mélanges azote-hydrogène, de la compression, de la température et de certains corps doués de pouvoir catalytique.

En dehors de ces méthodes, la synthèse de l'ammoniaque opérée à l'aide des décharges électriques, notamment des décharges sous forme d'arc, présente également des particularités dignes d'intérêt, dont l'étude a déjà fait l'objet de plusieurs séries de recherches de la part de l'un de nous (*Br*) et de ses collaborateurs. Parmi ces particularités, on a surtout retenu, en vue de son interprétation, le fait que l'ammoniaque, corps à peu près entièrement dissocié vers 1000°, prend naissance à des concentrations de 1 % et plus par l'action de l'arc électrique, qui est considéré d'habitude comme un agent producteur de températures très élevées. La suite de ces recherches a porté plus spécialement sur le rôle important, joué dans le phénomène, par la dépression.

D'une façon générale l'action de la dépression est plus ou moins liée à celle d'autres facteurs; le problème comporte donc

¹⁾ M. A. Baerfuss, Ing. chimiste de l'Ecole polytechnique fédérale et lieutenant d'infanterie, qui a collaboré à ces recherches, est décédé en juillet dernier à Liestal des suites de la grippe, contractée au service de la Patrie. Cette mort prématurée constitue une lourde perte pour la chimie suisse, à laquelle A. Baerfuss aurait certainement fait honneur, grâce à ces talents et à la noblesse de son caractère. E. B.

un caractère très complexe et son étude systématique, que nous nous sommes proposée, exige de nombreux essais. Nous en résumons ici les principaux résultats, obtenus en faisant circuler, dans un tube-laboratoire où jaillit un arc, le mélange gazeux azote-hydrogène dans des conditions bien déterminées et que l'on peut faire varier, de pression, de débit, de composition, d'intensité du courant électrique, de distance, de nature des électrodes, etc.; pour de plus amples indications sur les méthodes de travail adoptées et sur la bibliographie de la question nous renvoyons au mémoire détaillé, qui paraîtra dans un autre recueil.

En ce qui touche la tension de l'arc, il a été constaté que dans les gaz purs, hydrogène et azote, ce facteur subissait du fait de la dépression des abaissements du même ordre que dans les mélanges. Mais, en dehors de cet effet, qui aboutit à un accroissement du rendement énergétique de production de l'ammoniaque, et qui est de nature purement électrique, on doit compter encore avec des particularités, qui intéressent le phénomène chimique lui-même. Pour les mettre en évidence dans les résultats, il a fallu se rendre indépendant de l'action favorable exercée par la dépression sur la tension de l'arc, en considérant, à côté du rendement énergétique, un rendement rapporté à la quantité d'électricité.

Nous relatons, ci-après, un certain nombre de données recueillies, choisies parmi les plus caractéristiques, en les faisant suivre de quelques remarques qui en découlent.

Les abréviations ont les significations suivantes: Nos, numéro d'ordre de l'essai; Gaz, composition du mélange; Electr., nature des électrodes; dist., leur distance en mm; I, intensité du courant de l'arc en milliampères; E, tension de l'arc en volts; p, pression du gaz dans le tube-laboratoire, en mm Hg.; Q, rendement rapporté à la quantité d'électricité (gr. NH_3 à l'ampèreheure); Rdt, rendement énergétique (gr. NH_3 au kilowattheure); c, concentration relative en % en volume de l'ammoniaque formée dans le mélange.

Une première série d'essais nous a montré tout d'abord que dans le mélange de composition théorique $\text{N}_2 : 3 \text{H}_2$, les rendements Q sont sensiblement les mêmes à toutes les pressions; l'accroissement des rendements énergétiques (Rdt) par la dépression résulte donc, principalement, de l'augmentation de conductibilité du mélange.

Tableau I.

Influence de la composition du mélange gazeux.

Nos.	Electr.	dist.	Gaz	% N ₂	I	E	p	Q	Rdt	c
40	Pt	7	1 N ₂ : 3 H ₂	25	10	1225	610	0,50	0,41	0,075
100	"	7	5 N ₂ : 1 H ₂	84	10	1100	600	0,39	0,36	0,054
128	"	7	1 N ₂ : 6 H ₂	14	20	375	100	0,35	0,93	0,092
126	"	7	1 N ₂ : 3 H ₂	25	20	365	100	0,54	1,48	0,137
86	"	7	3 N ₂ : 3 H ₂	50	20	335	100	0,86	2,57	0,236
90	"	7	9 N ₂ : 3 H ₂	75	20	320	100	1,06	3,33	0,280
94	"	7	15 N ₂ : 3 H ₂	84	20	310	100	1,10	3,54	0,278
105	"	7	30 N ₂ : 3 H ₂	91	20	305	100	0,81	2,66	0,209
102	"	7	90 N ₂ : 3 H ₂	97	20	305	100	0,32	1,04	0,085

Aux pressions voisines de la pression atmosphérique (essais 40 et 100), le mélange donnant les meilleurs résultats est le mélange théorique (1 N₂ : 3 H₂). Aux faibles pressions (autres essais à 100 mm.), la surazotation contribue à améliorer notablement les rendements (Q et Rdt). Le mélange le plus favorable correspond à peu près à la composition 5 N₂ : 1 H₂ (essai 94); il fournit des rendements plus de deux fois plus élevés que le mélange théorique.

Tableau II.

Influence de la nature des électrodes.

Nos.	Electr.	diam.	dist.	Gaz	I	E	p	Q	Rdt	c
151	Ni	0,7	7	1 N ₂ : 3 H ₂	20	815	600	0,15	0,19	0,039
153	"	0,7	7	5 N ₂ : 1 H ₂	20	900	600	0,02	0,02	0,004
154	"	0,7	7	1 N ₂ : 5 H ₂	20	820	600	0,15	0,18	0,040
149	"	0,7	7	1 N ₂ : 3 H ₂	20	375	100	0,33	0,89	0,082
150	"	0,7	7	5 N ₂ : 1 H ₂	20	335	100	0,05	0,16	0,0124
152	"	0,7	7	1 N ₂ : 5 H ₂	20	385	100	0,28	0,75	0,071
166	Wo	0,65	7	5 N ₂ : 1 H ₂	20	340	100	0,48	1,41	0,117
167	"	0,65	7	1 N ₂ : 3 H ₂	20	375	100	0,35	0,93	0,092
170	Fe	0,8	7	5 N ₂ : 1 H ₂	20	330	100	0,04	0,12	0,010
169	"	0,8	7	1 N ₂ : 3 H ₂	20	375	100	0,22	0,59	0,049
218	Cu	1,7	0,9	5 N ₂ : 1 H ₂	53,2	190	100	0,42	2,23	0,262
219	"	1,7	0,9	1 N ₂ : 3 H ₂	54,1	235	100	0,38	1,64	0,247

Les phénomènes observés pour le platine et les métaux de son groupe ne se reproduisent pas, ou se reproduisent à un degré fortement atténué, avec les autres métaux. Pour le nickel et le fer, notamment, qui fournissent des rendements bien inférieurs à ceux obtenus avec le platine, la surazotation abaisse fortement le rendement à toutes les pressions et le mélange optimum est toujours le mélange théorique. En dehors de l'action spécifique, propre à chaque métal, il faut encore compter pour un même métal avec la préparation qu'il subit au cours de son utilisation et qui améliore son activité catalytique. Dans une de nos séries effectuées avec des électrodes de platine, après 4 heures, le rendement a augmenté de plus de 50 %.

Une autre série d'expériences a mis en évidence le fait qu'aux basses pressions, les rendements Q sont indépendants de la distance des électrodes. L'espace compris entre les électrodes ne joue donc pas un rôle important dans le phénomène; on peut, par conséquent, réduire cet espace sans inconvénient par rapprochement des électrodes, ce qui a pour effet d'abaisser la tension et d'améliorer notablement les rendements Rdt .

En ce qui concerne d'autres facteurs, tels que: épaisseur des électrodes, intensité du courant, débit du mélange gazeux etc., ils présentent chacun, pour des conditions données, un optimum que nous avons déterminé et qu'il convient de connaître si l'on veut atteindre les rendements les plus élevés.

Ce qui ressort de ces recherches, comme principal résultat expérimental acquis, c'est l'influence tout particulièrement favorable, exercée sur la production de l'ammoniaque à l'aide de l'arc, par la réunion des trois conditions suivantes: la dépression, l'excès d'azote, un matériel d'électrodes convenable; grâce à elle, le rendement a été augmenté dans une forte mesure (de $Rdt = 0,3 - 0,5$ et $c = 0,1$ %, obtenus dans les premiers essais effectués à la pression ordinaire sur un mélange $N_2 : 3 H_2$, à $Rdt = 5$ gr. environ et $c = 0,7$ % ¹⁾). Ce sont donc bien ces conditions qui

¹⁾ Au cours de recherches ultérieures qui feront l'objet d'une autre publication, des rendements encore plus élevés ont été obtenus en modifiant quelque peu les conditions de travail; ces rendements ont atteint des valeurs de 7,5 — 10 gr. NH_3 au kWh avec concentrations en volume de 0,6 — 1 % en NH_3 .

donnent au phénomène son caractère spécial et qui méritent d'être retenues, comme base de discussion, dans l'étude de son mécanisme.

Sans entrer dans le détail des essais d'interprétation auxquels nous nous sommes livrés et que l'on trouvera dans un mémoire plus complet, il nous suffira de rappeler ici, en ce qui concerne la formation de l'ammoniaque à l'aide de l'arc électrique, qu'elle peut s'expliquer, dans une certaine mesure, en attribuant aux températures élevées créées par l'arc, le pouvoir de dissocier un certain nombre de molécules d'azote et d'hydrogène, et en admettant que la synthèse de l'ammoniaque s'effectue, non plus à partir des molécules N_2 et H_2 , mais à partir des atomes N et H libérés par cette dissociation. On comprend dès lors la nécessité de températures élevées destinées à provoquer cette dissociation, la formation de l'ammoniaque ayant lieu dans les régions plus froides où ce corps est plus stable et toujours à partir des atomes N et H, parvenus dans ces régions par diffusion¹⁾. A côté de cette dissociation d'origine purement thermique, il y a lieu de tenir compte aussi d'une libération d'atomes opérée par le choc des ions contre les molécules. Dans cette conception, le rôle favorable joué par la dépression peut s'interpréter par la résistance moins forte qu'opposent les molécules à la dissociation lorsque la pression diminue et par le supplément d'énergie cinétique qui est conféré du même coup aux ions en raison de l'extension de leur chemin de libre parcours.

Quant à l'amélioration des rendements, réalisée par une surazotation du mélange et qui paraît être en contradiction avec la règle d'après laquelle le mélange optimum pour la formation d'un corps correspond à la composition de ce corps, il suffit pour l'expliquer de remarquer que ce qui importe ce n'est pas la concentration moléculaire du mélange, mais bien la concentration des éléments activés — ou masses actives, selon l'expression consacrée par la loi de *Guldberg* et *Waage*. Si l'activation consiste par exemple en une atomisation, comme nous le pensons, le mélange le plus favorable à la production de l'ammoniaque est

¹⁾ Voir sur ce point une note suivante où cette théorie cinétiste est confrontée avec une autre théorie due à *E. B. Maxted* et basée sur la formation de NH_3 par une réaction équilibrée s'accomplissant dans l'arc même.

celui qui contiendra 3 H pour 1 N. Ces deux éléments ne s'activant sûrement pas toujours avec la même facilité, on conçoit aisément que le mélange optimum puisse comporter des compositions différentes de $N_2 : 3 H_2$. Un excès d'azote sera notamment nécessaire, si ce dernier gaz s'active plus difficilement que l'hydrogène dans les conditions des opérations. Cet excès trouverait une explication admissible au cas où l'activation consisterait en une dissociation de la molécule en atomes, la molécule d'azote étant certainement plus stable que la molécule d'hydrogène.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, Août 1918.

Un mémoire détaillé sur le sujet traité dans la présente note paraîtra prochainement dans le Journal de Chimie physique.

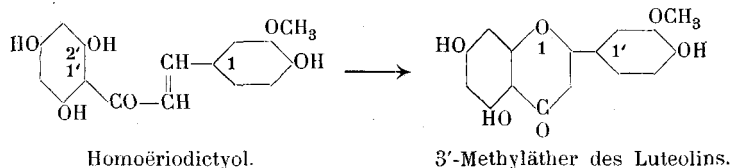
Über die Entstehung von Flavon- oder von Cumaron- Abkömmlingen aus Oxy-chalkonen

von

J. Tambor und Hans Gubler.

(14. XII. 18.)

Nachdem *Tambor*¹⁾ festgestellt hatte, dass sich an Stelle der teilweise alkylierten, auch acylierte Oxy-chalkone in Oxy-flavone umwandeln lassen, benutzten *Oesterle* und *Kueny*²⁾ diese Methode zur Aufklärung der Struktur des Pflanzenproduktes Homoëriodictyol, indem sie dieses aus Acetophloroglucin und Vanillin unter Wasseraustritt gebildete 2',4',6',4'-Tetraoxy-3-methoxy-chalkon in das 5,7,4'-Trioxy-3'-methoxy-flavon (3'-Methyläther des Luteolins) überführten.



Um die allgemeine Verwendbarkeit dieser vereinfachten Methode weiter zu prüfen, wollten wir aus Resacetophenon und Salicylaldehyd das 7,2'-Dioxy-flavon³⁾ aufbauen, welches bereits von *v. Kostanecki* und *R. v. Salis*⁴⁾ synthetisiert und nach der früheren Bezifferung als 3,2'-Dioxy-flavon beschrieben worden war.

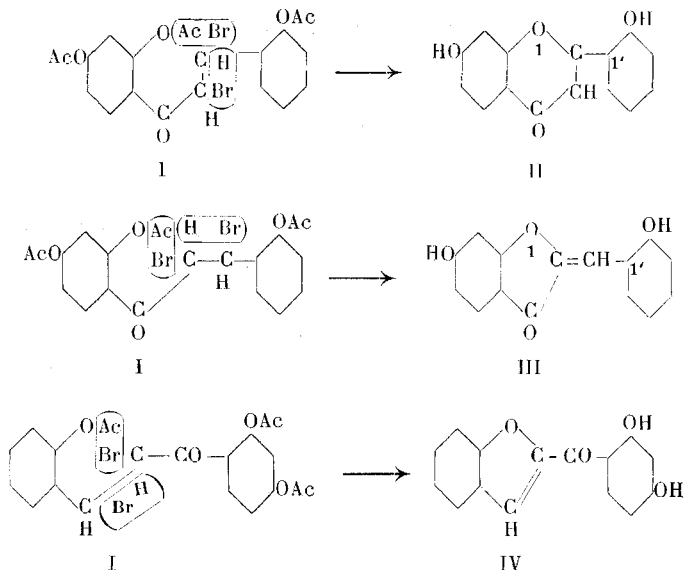
Bei der Behandlung des 2',4',2-Triacetoxy-chalkon-dibromides (Formel I) mit alkoholischer Kalilauge erhielten wir jedoch nicht das 7,2'-Dioxy-flavon, sondern, wie gleich jetzt gesagt werden soll, das 2',4'-Dioxy-2-benzoyl-cumaron (Formel IV).

Es konnten sich bei der Verseifung des 2',4',2-Triacetoxy-chalkon-dibromides drei Körper bilden:

- das 7,2'-Dioxy-flavon (II),
- das 6,2'-Dioxy-benzal-cumaranon (III), oder auch
- das 2',4'-Dioxy-2-benzoyl-cumaron (IV);

¹⁾ B. **49**, 1704 (1916). ²⁾ Arch. d. Pharm. **255**, 308 (1917). ³⁾ Bezifferung, B. **49**, 2876 (1916). ⁴⁾ B. **32**, 1033 (1899).

letzteres in Analogie zu dem 2-Benzoyl-cumaron (α -Cumaryl-Phenylketon), das *v. Kostanecki* und *Tambor*¹⁾ bereits im Jahre 1896 aus dem 2-Acetoxy-benzalacetophenondibromid erhielten.



Dass in der Tat ein Körper von der Formel IV vorlag, bewiesen wir durch seine Synthese aus Resorcin und Cumarilsäurechlorid.

Als Baustein für unsere Untersuchung benötigten wir das 2',4',2-Triacetoxy-chalkon, das wir durch Kochen des von *A. Guschke* und *Tambor*²⁾ dargestellten 2',4',2-Trioxy-chalkons mit entwässertem Natriumacetat³⁾ und Acetanhydrid als Öl erhielten. Mit Äther öfters verrieben, erstarrt es jedoch zu einem weissen Krystallbrei. Aus Schwefelkohlenstoff oder absolutem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Acetylprodukt in weissen, glänzenden Nadeln, die bei 170–171° schmelzen und bei längerem Stehen an der Luft hellgrün werden.

0,1100 gr Subst. gaben 0,2652 gr CO₂ und 0,0480 gr H₂O

C₂₁H₁₈O₇ Ber. C 65,94 % H 4,75 %

Gef. „ 65,75 % „ 4,88 %

¹⁾ B. 29, 238 (1896).
B. 46, 3198 (1913).

²⁾ B. 45, 188 (1912).

³⁾ *Vorländer* und *Nolte*,

2',4',2-Triacetoxy-chalkon-dibromid. (Formel I.)

Das in Chloroform gelöste 2',4',2-Triacetoxy-chalkon wurde mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine schmutziggelbe, krystallinische Masse zurück, die durch wiederholte Behandlung mit Äther farblos wird. Zur Reinigung wird das Bromprodukt aus Benzol oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in langen, farblosen Nadelchen erhalten, die bei 144° schmelzen.

0,1562 gr Subst.	gaben	0,2660 gr CO ₂	und	0,0494 gr H ₂ O
0,1282 gr Subst.	gaben	0,0887 gr AgBr		
C ₂₁ H ₁₈ O ₇ Br ₂	Ber.	C 46,49 %	H 3,35 %	Br 29,49 %
	Gef.	„ 46,44 %	„ 3,54 %	„ 29,46 %

2',4'-Dioxy-2-benzoyl-cumaron. (Formel IV.)

Löst man 1 Mol. 2',4',2-Triacetoxy-chalkon-dibromid in Alkohol auf und gibt zur warmen Lösung 5 Mol. in wenig Wasser gelöstes Ätzkali hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich dunkelrot. Man erwärmt das ganze noch 2—3 Minuten zum schwachen Sieden, verdünnt mit Wasser und säuert mit Salzsäure an.

Der abgeschiedene, gelbe Niederschlag wird durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt und bildet dann feine, wollige, gelbe Nadelchen, die bei 144° schmelzen.

Von konz. Schwefelsäure werden sie mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz aufgenommen; die Lösung in Natronlauge ist intensiv gelbgefärbt.

0,1174 gr Subst.	gaben	0,3040 gr CO ₂	und	0,0437 gr H ₂ O
C ₁₅ H ₁₀ O ₄	Ber.	C 70,84 %	H 3,96 %	
	Gef.	„ 70,62 %	„ 4,17 %	

Weil das von *v. Kostanecki* und *v. Salis*¹⁾ dargestellte 3,2'-Dioxy-flavon bei 320° schmilzt und in „sehr schwach gelblichen, fast weissen“ Nadelchen erhalten wurde, so konnte unser bei 144° schmelzender Körper nicht das erwartete 7,2'-Dioxy-flavon sein.

Auch die Acetylverbindung unseres Produktes, das 2',4'-Diacetoxy-2-benzoyl-cumaron, das aus Alkohol in weissen, feinen Nadelchen vom Smp. 119° erhalten wurde, erwies sich mit dem

¹⁾ B. 32, 1033 (1899).

3,2'-Diacetoxy-flavon nicht identisch, denn dieses schmilzt bei 105° und krystallisiert in weissen, dicken Spiessen.

0,1311 gr Subst. gaben 0,3249 gr CO₂ und 0,0505 gr H₂O

C₁₉H₁₄O₆ Ber. C 67,43 % H 4,17 %

Gef. „ 67,59 % „ 4,31 %

Der bei 144° schmelzende Körper konnte, wie erwähnt, ein Oxindogenid, das 6,2'-Dioxy-2-benzal-cumaranon (Formel III) sein, das aus Salicylaldehyd und 5-Oxy-cumaranon¹⁾ aufzubauen möglich wäre.

Lag hingegen das 2',4'-Dioxy-2-benzoyl-cumaron (Formel IV) vor, so musste dieses aus Resorcin und Cumarilsäurechlorid zu synthetisieren sein.

Wir liessen diese beiden Componenten unter genau denselben Bedingungen, wie *F. Zwayer* und *St. v. Kostanecki*²⁾ die Synthese des 4'-Oxy-1-benzoyl-cumarons ausgeführt hatten, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid aufeinander einwirken. Das Condensationsprodukt, das 2',4'-Dioxy-2-benzoyl-cumaron (Formel IV), war in allen Punkten mit unserem bei 144° schmelzenden Körper vollkommen identisch.

0,1029 gr Subst. gaben 0,2670 gr CO₂ und 0,0374 gr H₂O

C₁₅H₁₀O₄ Ber. C 70,84 % H 3,96 %

Gef. „ 70,76 % „ 4,07 %

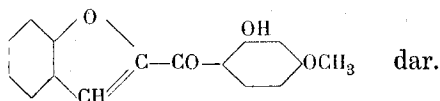
Auch seine bei 119° schmelzende Acetylverbindung, das 2',4'-Diacetoxy-2-benzoyl-cumaron, zeigte mit dem aus dem 2',4',2-Triacetoxy-chalkon-dibromid durch Behandlung mit alkoholischem Kali gewonnenen und acetylierten Produkte vollkommene Übereinstimmung.

0,1581 gr Subst. gaben 0,3899 gr CO₂ und 0,0595 gr H₂O

C₁₉H₁₄O₆ Ber. C 67,43 % H 4,17 %

Gef. „ 67,26 % „ 4,21 %

Da die Methylierung des 2',4'-Dioxy-2-benzoyl-cumarons nicht glatt verlief, so stellte Herr *E. M. Du Bois* nach der Methode von *Rap*³⁾ das 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoyl-cumaron



¹⁾ *Adolf Sonn*, B. **50**, 1268 (1917). ²⁾ B. **41**, 1338 (1908). ³⁾ G. **25**, II, 285 (1896).

1 Mol. Salicylaldehyd wird in wenig Alkohol aufgelöst und mit ein wenig mehr als 2 Mol. in Alkohol gelöstem Ätzkali versetzt. Es scheidet sich das Kaliumsalz ab; das Gemisch wird nun solange erhitzt, bis sich das Kaliumsalz gelöst hat. Hierauf gibt man eine alkoholische Lösung von 1 Mol. ω -Brom¹⁾- oder ω -Chlorresacetophenon-mono-methyläther²⁾ hinzu und kocht das Ganze ungefähr 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung säuert man mit Salzsäure an, worauf sich das Kondensationsprodukt in gelben Flocken ausscheidet.

Das 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoyl-cumaron ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in kleinen citronengelben Tafelchen, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen. Von konz. Schwefelsäure wird es mit orangeroter Farbe aufgenommen und nach einiger Zeit fluoresziert die Lösung grün. In verdünnter Natronlauge ist es in der Siedehitze löslich; beim Erkalten scheidet sich das ziegelrote Natronsalz aus. In alkoholischer Natronlauge hingegen löst es sich mit tief roter Farbe auf, und beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Lösung klar.

0,1310 gr Subst. gaben 0,3430 gr CO₂ und 0,0528 gr H₂O

C₁₆H₁₂O₄ Ber. C 71,62 % H 4,51 %

Gef. „ 71,49 % „ 4,48 %

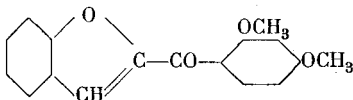
Das *Acetylprodukt* krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben, langen Nadeln vom Smp. 166°.

0,2040 gr Subst. gaben 0,5220 gr CO₂ und 0,0852 gr H₂O

C₁₈H₁₄O₅ Ber. C 69,65 % H 4,55 %

Gef. „ 69,79 % „ 4,64 %

Herr *E. M. Du Bois* hat auch aus Salicylaldehyd und ω -Chlorresacetophenon-dimethyläther³⁾ nach der soeben beschriebenen Methode von *Rap*, sowie aus Cumarilsäurechlorid und Resorcin-dimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das 2',4'-Dimethoxy-2-benzoyl-cumaron



¹⁾ *J. Tambor* und *E. M. Du Bois*, B. **51**, 749 (1918).

²⁾ *v. Auwers* und *Pohl*, A. **405**, 264 (1914).

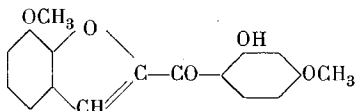
³⁾ *J. Tambor* und *E. M. Du Bois*, B. **51**, 750 (1918).

erhalten, das aus Alkohol in farblosen, kleinen Prismen krystallisiert, die bei 102° schmelzen.

0,1476 gr Subst. gaben 0,3900 gr CO₂ und 0,0664 gr H₂O

C ₁₇ H ₁₇ O ₄	Ber. C 72,31 %	H 5,00 %
Gef. „	72,06 %	„ 5,00 %

Aus o-Vanillin und ω-Chlor-resacetophenon-mono-methyl-äther bildet sich ohne Schwierigkeit das 2'-Oxy-4',7-dimethoxy-2-benzoyl-cumaron.



Aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, scheidet es sich in kleinen, dunkelgelben Täfelchen ab, die unter Zersetzung bei 253° schmelzen. Von konz. Schwefelsäure wird die Verbindung mit orangeroter Farbe aufgenommen. In alkoholischer Natronlauge löst sie sich tiefrot auf, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das dunkelrote Natronsalz ab. In verdünnter Natronlauge tritt in der Siedehitze teilweise Lösung ein. Der von der kirschroten Lösung abfiltrierte Rückstand ist das Natronsalz, das mit Wasser gekocht, sich kirschrot auflöst.

0,1770 gr Subst. gaben 0,4430 gr CO₂ und 0,0742 gr H₂O

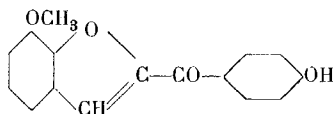
C ₁₇ H ₁₄ O ₅	Ber. C 68,43 %	H 4,73 %
Gef. „	68,26 %	„ 4,66 %

Acetylprodukt. Aus Alkohol hellgelbe Prismen vom Smp. 180°.

0,2934 gr Subst. gaben 0,5872 gr CO₂ und 0,1008 gr H₂O

C ₁₉ H ₁₆ O ₆	Ber. C 67,03 %	H 4,74 %
Gef. „	66,90 %	„ 4,68 %

4'-Oxy-7-methoxy-2-benzoyl-cumaron.



Componenten: o-Vanillin und p-Oxy-ω-chlor-acetophenon.

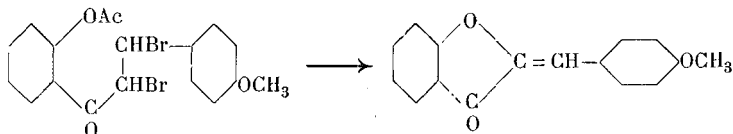
Aus Alkohol schmutziggelbe, kleine Prismen vom Smp. 189°. Lösung in Alkali hellgelb, in konz. Schwefelsäure orangerot.

0,2092 gr Subst. gaben 0,5484 gr CO₂ und 0,0862 gr H₂O

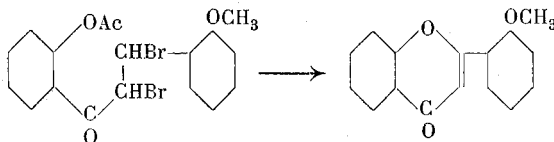
C ₁₆ H ₁₂ O ₄	Ber. C 71,62 %	H 4,51 %
Gef. „	71,49 %	„ 4,57 %

Die Tatsache, dass 2'-Acetoxy-chalkon-dibromide beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entweder einen fünf- oder einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring bilden können, steht offenbar im Zusammenhang mit der Stellung der im Aldehydreste anwesenden Substituenten.

Wir können für diese Anschauung ein gutes Beispiel liefern. *F. Herstein* und *St. v. Kostanecki*¹⁾ erhielten aus dem 2'-Acetoxy-anisalacetophenondibromid das 4'-Methoxy-benzal-cumaranon,



das bei 133,5 – 134,5° schmilzt, während, wie Herr *J. Margulies* jetzt fand, aus dem 2'-Acetoxy-2-methoxy-chalkondibromid das 2'-Methoxy-flavon entsteht.



2'-Oxy-2-methoxy-chalkon.

2,4 gr (1 Mol.) o-Oxyacetophenon²⁾ und 2,7 gr (1 Mol.) o-Methoxybenzaldehyd³⁾ löst man in wenig Alkohol auf, gibt zur Lösung 5 gr 50 prozentige Natronlauge hinzu und erwärmt das Ganze eine halbe Stunde lang auf 50°. Die mit Wasser verdünnte orangerote Lösung säuert man mit Essigsäure an. Es fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. So erhält man das 2'-Oxy-2-methoxy-chalkon in schönen, gelben Nadelchen vom Smp. 112°. Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelrot, ihre schwefelsaure Lösung ist orangerot.

0,1612 gr Subst. gaben 0,4448 gr CO₂ und 0,0798 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₄ O ₃	Ber.	C 75,56 %	H 5,55 %
Gef.	„	75,26 %	„ 5,50 %

¹⁾ B. 32, 319 (1899).

²⁾ Dr. Zahn, B. 43, 215 (1910), Anmerkung.

³⁾ A. Katschalowsky und St. v. Kostanecki, B. 37, 2347 (1904).

Acetylprodukt. Aus Alkohol hellgelbe Nadelchen vom Smp. 64°

0,1726 gr Subst. gaben 0,4642 gr CO₂ und 0,0826 gr H₂O

C ₁₈ H ₁₆ O ₄	Ber. C 72,94 %	H 5,44 %
Gef. „	73,35 %	„ 5,32 %

2'-Acetoxy-2-methoxy-chalkon-dibromid.

Die Bromierung des 2'-Acetoxy-2-methoxy-chalkons erfolgte in Schwefelkohlenstoff.

Aus Essigester dicke, weisse Prismen, die bei 101° unter Zersetzung schmelzen.

0,2113 gr Subst. gaben 0,3642 gr CO₂ und 0,0685 gr H₂O

C ₁₈ H ₁₆ O ₄ Br ₂	Ber. C 47,37 %	H 3,54 %
Gef. „	47,01 %	„ 3,60 %

2'-Methoxy-flavon.

Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung des 2'-Acetoxy-2-methoxy-chalkon-dibromides mit konzentrierter Kalilauge bildet sich ohne Schwierigkeit das 2'-Methoxy-flavon, das, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, in gelblichen Prismen vom Smp. 103° erhalten wurde.

0,1536 gr Subst. gaben 0,4280 gr CO₂ und 0,0660 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₂ O ₃	Ber. C 76,16 %	H 4,80 %
Gef. „	75,99 %	„ 4,81 %

Das 2'-Methoxy-flavon ist von *A. Pistermann* und *Tambor*¹⁾ auch auf einem anderen Wege, durch Methylierung des 2'-Oxyflavons, dargestellt worden und schmolz bei 105°.

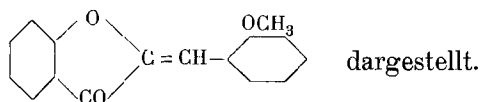
Das von *J. Margulies* erhaltene Produkt schmilzt bei 103° und löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, statt mit rein gelber Farbe auf. Es konnte daher in dem von *J. Margulies* erhaltenen Produkte das 2'-Methoxy-benzal-cumaranon vorliegen, oder das 2'-Methoxy-flavon war mit geringen Spuren von jenem verunreinigt; denn schon *v. Kostanecki* und *Osius*²⁾ stellten fest, dass z. B. bei der Verseifung des Acetyl-anisal-resacetophenon-monoäthylätherdibromides neben dem 3-Äthoxy-4'-methoxy-flavon geringe Mengen von 4'-Methoxy-benzalcumaranon entstehen, welche die für die Flavone und ihre Alkyläther so charakteris-

¹⁾ B. 45, 1241 (1912).

²⁾ B. 32, 323 (1899).

tische rein gelbe Färbung¹⁾ mit oder ohne Fluorescenz beeinträchtigen.

Um jeden Zweifel zu beseitigen, hat Frl. *Claire v. Schaller* aus Cumaranon und o-Methoxy-benzaldehyd das *2'-Methoxy-benzal-cumaranon*



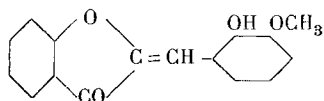
Molekulare Mengen von Cumaranon (1 gr) und o-Methoxy-benzaldehyd (1 gr) in 10 cm³ Alkohol gelöst, wurden mit 3 cm³ 20 prozentiger Natronlauge bei 50—60° versetzt. Es schieden sich gelbe Nadelchen ab, die aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, strohgelbe Prismen vom Smp. 175° lieferten. Ihre schwefelsaure Lösung ist intensiv rot. Eine Mischung von gleichen Teilen 2'-Methoxy-benzal-cumaranon und 2'-Methoxy-flavon schmolz zwischen 122° und 138°. Es ist damit bewiesen, dass bei der Verseifung aus dem 2'-Acetoxy-2-methoxy-chalkondibromid das 2'-Methoxy-flavon entstanden ist.

0,1678 gr Subst. gaben 0,4695 gr CO₂ und 0,0678 gr H₂O.

C₁₆H₁₂O₃ Ber. C 76,16% H 4,80%
Gef. „ 76,31% „ 4,52%

Auf gleiche Weise bildete sich bei der Paarung des Cumarans mit Anisaldehyd das *4'-Methoxy-benzal-cumaranon*, das mit dem Anisalcumaranon von *Herstein* und *v. Kostanecki*²⁾ identisch ist.

Unter genau denselben Bedingungen, die zur Synthese des 2'-Methoxy-benzal-cumaranons führten, wurde von Frl. *Claire v. Schaller* aus Cumaranon und o-Vanillin das grünlich schillernde Natriumsalz des *2'-Oxy-3'-methoxy-benzal-cumaranons*



gewonnen. Mit Salzsäure zersetzt, liefert das Natriumsalz ein gelbes Pulver, das aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadelchen darstellt. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 212° und geben mit Schwefelsäure eine orangerote Lösung.

¹⁾ B. 32, 317 (1899).

²⁾ B. 32, 319 (1899).

0,1619 gr Subst. gaben 0,4231 gr CO₂ und 0,067 gr H₂O

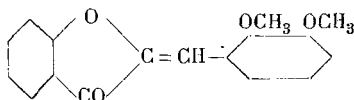
C₁₆H₁₂O₄ Ber. C 71,62 % H 4,51 %
Gef. „ 71,27 % „ 4,63 %

Acetylverbindung. Aus Alkohol feine, seidenglänzende, sehr schwach gelb gefärbte Nadelchen, die bei 176° schmelzen.

0,1136 gr Subst. gaben 0,2913 gr CO₂ und 0,0425 gr H₂O

C₁₈H₁₄O₅ Ber. C 69,66 % H 4,55 %
Gef. „ 69,93 % „ 4,19 %

Das 2',3'-Dimethoxy-2-benzal-cumaranon

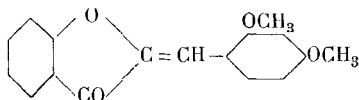


wurde aus Cumaranon und o-Veratrumaldehyd aufgebaut. Aus Alkohol, in dem die Verbindung leicht löslich ist, krystallisiert sie in langen, hellgelben Nadeln vom Smp. 130°. Ihre schwefelsaure Lösung ist tief orange gelb gefärbt.

0,2203 gr Subst. gaben 0,5832 gr CO₂ und 0,1005 gr H₂O

C₁₇H₁₄O₄ Ber. C 72,31 % H 5,00 %
Gef. „ 72,20 % „ 5,11 %

2',4'-Dimethoxy-2-benzal-cumaranon.



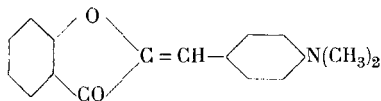
Componenten: Resorcyraldehyd-dimethyläther und Cumaranon.

Aus Alkohol feine, lange, intensiv gelbe Nadeln vom Smp. 182—183°. Lösung in konz. Schwefelsäure rot.

0,1435 gr Subst. gaben 0,3814 gr CO₂ und 0,0662 gr H₂O

C₁₇H₁₄O₄ Ber. C 72,31 % H 5,00 %
Gef. „ 72,49 % „ 5,16 %

Aus Cumaranon und p-Dimethylamido-benzaldehyd entsteht das 4'-Dimethylamido-2-benzal-cumaranon,



das aus verdünntem Methylalkohol in tief dunkelroten Nadelchen vom Smp. 170—172° krystallisiert. Ihre schwefelsaure Lösung ist orangegelb.

0,2500 gr Subst. gaben 0,7028 gr CO₂ und 0,1208 gr H₂O

0,1313 gr Subst. gaben 6,3 cm³ N₂ (20°, 717 mm)

C₁₇H₁₅O₂N Ber. C 76,94 % H 5,70 % N 5,28 %

Gef. „ 76,67 % „ 5,41 % „ 5,27 %

Bern, Chemisches Laboratorium der Universität.

Ueber die Produkte der Addition von Benzilsäure an Arylsenföle

von

H. Becker und A. Bistrzycki.

(16. XII. 18.)

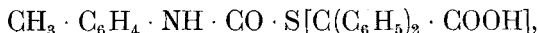
Bei der Anlagerung von Benzilsäure an Phenylsenföle in kalter eisessig-schwefelsaurer Lösung bildet sich, wie wir nachgewiesen haben¹⁾, nicht der zu erwartende O-Ester der N-Phenylthiocarbamidsäure, C₆H₅NH · CS · O[C(C₆H₅)₂ · COOH], sondern der isomere S-Ester, die N-Phenyl-S-benzhydryl-thiocarbamat-α-carbonsäure, C₆H₅NH · CO · S[C(C₆H₅)₂ · COOH], deren Spaltung durch Alkali uns zur Thiobenzilsäure,



der ersten aromatischen α-Mercapto-carbonsäure, führte.

Im folgenden sollen zunächst die analogen Additionssäuren aus den drei Tolylsenfölen, sodann die Produkte ihrer auffallend leichten Entcarboxylierung und die ihrer inneren Anhydrisierung beschrieben werden. — Die drei

N-Tolyl-S-benzhydryl-thiocarbamat-α-carbonsäuren,



wurden dargestellt, indem 4,5 gr fein gepulverte Benzilsäure (1 Mol.) mit 3,4 gr des betreffenden Tolylsenföls (1¹/₄ Mol.) innig

¹⁾ B. 47, 3149 (1914).

verrieben, mit 4 cm³ Eisessig übergossen und unter Eiskühlung und stetem Verrühren allmählich mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt wurden. Dann liess man die Mischung noch 2—3 Stunden in Eiswasser, hierauf 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Wurde sie nun in Eiswasser eingetragen, so schied sich die gebildete Säure krystallinisch ab. Die Ausbeuten waren fast quantitativ, auch bei dem o-Tolylsenfö. Das Methyl in Orthostellung hinderte also in diesem Falle die Addition nicht, während bei o-methylierten Benzonitrilen die Anlagerung von Alkoholen (und Chlorwasserstoff) nur sehr schwer oder gar nicht gelingt¹⁾.

Das o-Tolylderivat krystallisiert aus Benzol in farblosen, mikroskopischen Täfelchen, die sich bei 139° zersetzen und zwar, wie die Isomeren, unter Gasentwicklung und Blaufärbung. Leicht löslich in heissem Äthyl- oder Methylalkohol, ziemlich schwer in siedendem Benzol, sehr leicht schon in kaltem Aceton.

C ₂₂ H ₁₉ O ₃ NS	Ber. C 70,03	H 5,04	N 3,71	S 8,49 %
	Gef. „ 69,66	„ 5,19	„ 3,87	„ 8,40 %

Das m-Tolylderivat bildet farblose, warzenförmige Krystallaggregate (aus Toluol). Sie zersetzen sich bei 141°. In der Siedehitze mässig löslich in Toluol, leicht in Alkohol.

C ₂₂ H ₁₉ O ₃ NS	Ber. C 70,03	H 5,04	N 3,71	S 8,49 %
	Gef. „ 70,17, 70,25	„ 5,51, 5,39	„ 3,73	„ 8,32 %

Das p-Tolylderivat krystallisiert aus Toluol in farblosen, mikroskopischen, feinen Nadeln. Zersetzungspunkt 138,5°. In kochendem Toluol ziemlich leicht löslich, noch leichter in Alkohol.

C ₂₂ H ₁₉ O ₃ NS	Ber. C 70,03	H 5,04	N 3,71	S 8,49 %
	Gef. „ 70,31, 70,33	„ 5,36, 5,29	„ 3,98, 3,71	„ 8,21 %

Das chemische Verhalten der drei Tolylabkömmlinge ist das gleiche wie das des entsprechenden Phenylsenfölderivates.

Kohlendioxyd-Abspaltungen mittels Pyridin.

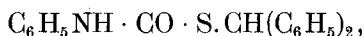
Erwärmt man eine der Additionssäuren aus Phenyl- oder einem der Tolylsenföle mit Pyridin (9 cm³ auf 3 gr der Säure), so beginnt bei etwa 60° eine lebhaft Kohlendioxyd-Entwicklung, und die Säure geht in Lösung. Man unterbricht jetzt das Er-

¹⁾ A. Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin. 1892, S. 2—5.

wärmen bis zum Aufhören der Gasentwicklung, erhitzt hierauf die Lösung 15—20 Minuten im siedenden Wasserbade und lässt sie erkalten. Auf Zusatz von etwas Wasser krystallisiert dann das gebildete N-Aryl-S-benzhydryl-thiocarbamat in nahezu quantitativer Ausbeute aus. Es wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und aus starkem Alkohol umkrystallisiert.

Diese so überaus leicht und glatt verlaufende Abspaltung von Kohlendioxyd mit Hilfe von Pyridin ist gewiss recht bemerkenswert. Sie erinnert an ganz ähnliche Beobachtungen von *Staudinger*¹⁾. Die Thiobenzilsäure gibt unter den gleichen Umständen Kohlendioxyd nicht oder nur spurenweise ab.

N-Phenyl-S-benzhydryl-thiocarbamat (*Carbanilthiolsäure-benzhydryl-ester*),



krystallisiert in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, schmilzt bei 135—136°, vorher erweichend. Löst sich in der Siedehitze sehr leicht in Eisessig oder Benzol, sehr schwer in Petroläther. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Rotfärbung und entwickelt damit, namentlich beim Anwärmen, Kohlendioxyd.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ONS}$	Ber. C 75,19	H 5,37	N 4,39	S 10,04%
	Gef. „ 75,21	„ 5,65	„ 4,39	„ 10,29%

Das analoge o-Tolylprodukt bildet lange, farblose Nadeln, die bei 123,5—124,5° (nicht völlig klar) schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse der drei Tolyl-Isomeren ähneln denen des Phenylproduktes.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ONS}$	Ber. C 75,63	H 5,75	N 4,20%
	Gef. „ 75,70	„ 6,01	„ 4,42%

Das m-Tolyl-Isomere krystallisiert in farblosen, schimmernden, mikroskopischen Blättchen vom Smp. 101—102,5°.

Gef. C 75,76 H 6,02%

Das p-Tolyl-Isomere wurde in farblosen, millimeterlangen Prismen erhalten. Es schmilzt bei 149,5—151° nach kurz vorübergehendem Erweichen.

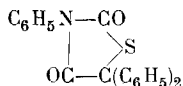
Gef. C 75,66 H 6,11%

¹⁾ B. 39, 3067, Anm. (1906).

Alle vier Entcarboxylierungsprodukte sind in kalten verdünnten Alkalilaugen unlöslich. Diese Tatsache steht mit den eingangs angenommenen Formeln der Additionssäuren im Einklang. Würden letztere dagegen die — an sich auch diskutierbare — Formel $RN : C(OH) \cdot S[C(C_6H_5)_2 \cdot COOH]$ besitzen, so sollten sie auch nach der Entcarboxylierung in Alkali löslich bleiben (falls diese ohne Umlagerung erfolgte).

Cyclische Anhydride der Additionssäuren:

3, 5, 5-Triphenyl-2,4-dioxothiazolidin,



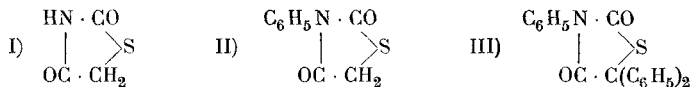
Die Bildung eines inneren Anhydrids der N-Phenyl-S-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure gelingt auf verschiedenen Wegen. Am wenigsten glatt verlief sie, als die Säure zunächst eine halbe Stunde lang auf etwa 145° , sodann langsam bis auf 190° erhitzt wurde. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff färbte sich die Schmelze anfänglich blau, dann rot. Erst nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lieferte sie das reine Anhydrid (siehe unten).

Auch beim Kochen der Additionssäure mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat geht sie in ihr Anhydrid über, ebenso bei halbstündigem Kochen mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Lösung. Am einfachsten und zweckmässigsten ist aber die folgende Art der Anhydridisierung:

Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 5 gr der Säure in 50 cm³ Methylalkohol gibt man allmählich 5 cm³ konzentrierte Schwefelsäure, kocht die Mischung noch etwa eine Stunde lang, giesst sie dann in eine flache Schale und lässt sie über Nacht offen stehen, wobei der Methylalkohol grösstenteils verdunstet. Der gut krystallisierte Rückstand (3 gr) wird mit 1%iger Sodalösung mehrmals verrieben, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol, in dem er allerdings nur schwer löslich ist, umkrystallisiert. Farblose, glänzende, lange Prismen vom Smp. $147,5-148,5^\circ$, leicht löslich in kaltem Benzol oder Aceton, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

$C_{21}H_{15}O_2NS$	Ber. C 73,00	H 4,38	N 4,06 %
Gef. „	73,15, 73,03	„ 4,66, 4,59	„ 4,10 %

Seiner Entstehung nach darf man dem vorliegenden Anhydrid die Formel III eines triphenylierten Dioxothiazolidins zuschreiben und es in Parallele stellen zu der sogenannten Senfölessigsäure¹⁾ (I) und dem sogenannten Phenylsenfölglykolid (II):

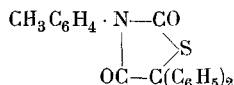


Letzteres lässt sich nach *C. Liebermann* und *Völtzkow*²⁾ durch Erhitzen von Phenylsenföl mit Alkohol (oder von fertigem O-Äthylester der N-Phenyl-thiocarbamidsäure) mit Chloressigsäure darstellen, eine Reaktion, die bereits *P. J. Meyer*³⁾ in dem gleichen Sinne gedeutet hat, wie wir die Entstehung und Anhydrisierung unserer Additionssäuren.

Das vorliegende Anhydrid ist gegen wässrige Alkalien recht beständig, im Gegensatz zur entsprechenden Säure: mit 8%iger Kalilauge eine Viertelstunde lang gekocht, wird es nicht verändert. Beim Kochen mit Bleioxyd und Alkohol wird es nicht entschwefelt. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es beim Anwärmen aufgenommen, jedoch schwer und zwar ohne Färbung.

Die drei folgenden Anhydride wurden nach dem zuletzt angegebenen Verfahren (mittels methylalkoholischer Schwefelsäure) dargestellt.

5, 5-Diphenyl-3, o-tolyl-2, 4-dioxo-thiazolidin,



Grosse, körnige Aggregate farbloser, mikroskopischer sechsseitiger Prismen aus Methylalkohol. Smp. 108—109°. Leicht löslich in kochendem Methyl- oder Aethylalkohol oder Aether, ziemlich leicht in siedendem Ligroin, sehr leicht in kaltem Benzol.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS}$	Ber.	C 73,50	H 4,77	N 3,90 %
	Gef.	„ 73,33	„ 5,06	„ 3,96 %

Das m-Tolyl-Isomere krystallisiert in farblosen, mikroskopischen vierseitigen abgestumpften Prismen aus Methylalkohol. Smp. 96,5—97,5°. In der

¹⁾ Volhard, J. pr. Ch. [2] 9, 6 (1874). Vergl. *C. Liebermann u. Lange*, B. 12, 1594 (1879).

²⁾ A. 207, 140 (1881).

³⁾ B. 14, 1662 (1881) und 15, 517 (1882).

Siedehitze leicht löslich in Eisessig, mässig in Methylalkohol oder Aether, sehr schwer in Petroläther.

$C_{22}H_{17}O_2NS$	Ber. C	73,50	H	4,77	S	8,92 %
	Gef. „	73,55	„	4,85	„	8,75 %

Das p-Tolyl-Isomere, das in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde, bildet farblose, flache Nadelchen (aus Methylalkohol). Smp. $105,5^{\circ}$ — $106,5^{\circ}$. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Methylalkohol, schwer in Petroläther.

$C_{22}H_{17}O_2NS$	Ber. C	73,50	H	4,77	N	3,90	S	8,92 %
	Gef. „	73,56	„	5,23	„	3,90	„	8,66 %

Benzil- oder Thiobenzilsäure und Phenylisocyanat (Carbanilid-Bildung).

Da die Addition von Benzilsäure an Arylsenföle mittels Eisessig-Schwefelsäure so leicht vor sich gegangen war, wurde versucht, die Benzilsäure in der gleichen Weise auch mit Phenylisocyanat zu vereinigen. Das gelang indessen nicht; letzteres wurde sofort zersetzt.

Nun wurde Benzilsäure (1 Mol.) mit Phenylisocyanat (1,25 Mol.) ohne Lösungsmittel im siedenden Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther gewaschen und zweimal aus Methylalkohol krystallisiert. Die Analysen liessen erkennen, dass Diphenylharnstoff vorlag:

$C_{13}H_{12}ON_2$	Ber. C	73,55	H	5,70	N	13,21 %
	Gef. „	73,67	„	6,02	„	13,30 %

Allem Anscheine nach hatte die Benzilsäure Wasser abgespalten, das einen Teil des Isocyanats zu Anilin verseift hatte. Dieses hatte sich dann mit unverändertem Isocyanat zu Carbanilid vereinigt¹⁾.

Unter den gleichen Bedingungen wie die Benzilsäure führte auch die Thiobenzilsäure das Phenylisocyanat in symmetrischen Diphenylharnstoff über.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate²⁾ schmolzen bei ungefähr 234° (unkorr.)³⁾ mit kleinen Schwankungen, aber stets

¹⁾ Vergl. Hofmann, A. **74**, 13 (1850).

²⁾ Ebenso auch das B. **47**, 3152 (1914) erwähnte Präparat von Diphenylharnstoff.

³⁾ Im Schmelzpunktskolben mit unverkürztem Normalthermometer bestimmt.

unter Zersetzung (Emporsteigen), die umso deutlicher wurde, je fester die Substanz in das Röhrchen eingestopft worden war. Da die zahlreichen, allerdings stark — zwischen 205° und 239° — schwankenden Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt des Carbanilids eine Zersetzung beim Schmelzen nie erwähnen, haben wir es auch noch nach andern Methoden dargestellt¹⁾ sowie ein prächtig krystallisiertes Präparat von *Kahlbaum* zum Vergleich herangezogen und alle diese Substanzproben aus verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton, Pyridin, Wasser, Äthylalkohol, Essigester) umkrystallisiert. Sie zersetzten sich ausnahmslos beim Schmelzen (immer um 234° herum), wenn auch nur partiell. Selbst wenn man das Carbanilid (bei etwa 260°) destilliert, geht es zum grossen Teil unzersetzt über. Wird das Destillat, das ein wenig Anilin enthält, durch Zerreiben mit kalter verdünnter Salzsäure gereinigt, so schmilzt es ohne weiteres wiederum bei etwa 234° unter teilweiser Zersetzung.

Die alten Angaben²⁾, dass das Carbanilid unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar sei, sind demnach nicht ganz zutreffend, was man nach den Feststellungen von *Barr*³⁾ wohl schon vermuten durfte.

Freiburg i/Uechtland, I. Chemisches Laboratorium
der Universität.

¹⁾ Aus Phenylisocyanat und reinem Anilin in alkoholfreiem Aether; sowie aus Harnstoff und Anilin in Eisessig, vergl. *Baeyer*, A. **131**, 252 (1864) und *Sonn*, B. **47**, 2440 (1914).

²⁾ *A. W. Hofmann*, A. **70**, 138 (1849); *Hentschel*, J. pr. [2] **27**, 500 (1883).

³⁾ B. **19**, 1765 (1886).

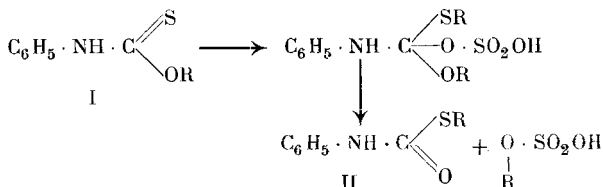
Über Umlagerungen einiger arylierter oder alkylierter Thiocarbamidsäure-O-ester

von

A. Bettsehart und A. Bistrzycki.

(16. XII. 18.)

Als *Becker* und *Bistrzycki*¹⁾ Benzilsäure auf eine kalte Lösung von Phenylsenföl in Eisessig bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure einwirken liessen, erhielten sie ein Additionsprodukt, das sich nicht als das zu erwartende normale Thiourethan-derivat (Formel I), sondern als ein Isomeres desselben (Formel II) erwies. *Becker* und *Bistrzycki* vermuten, dass bei der Reaktion primär in der Tat die Verbindung I entstehe, die sich erst sekundär zu II umlagere. Diese Umlagerung lässt sich nach ihnen durch die Annahme erklären, dass als Nebenprodukt eine Alkylschwefelsäure der Benzilsäure entstehe, die sich an I intermediär addiere und wieder abspalte, wie es das folgende Schema andeutet ($R = [(C_6H_5)_2C \cdot CO_2H] -$):



Zur Stütze dieser Anschauung verweisen die Genannten auf einige bereits bekannte Umlagerungen, die ähnlich gedeutet werden können. Dennoch erschien es erwünscht, zu versuchen, ob sich der O-Ester der Formel I unter geänderten Reaktionsbedingungen vielleicht fassen und dann zum S-Ester II umlagern liesse, oder, wenn dies nicht möglich sein sollte, wenigstens nahe verwandte O-Ester darzustellen und umzulagern.

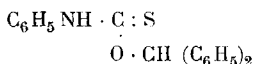
Dieser Aufgabe ist die vorliegende Arbeit gewidmet. Es sei gleich bemerkt, dass alle Versuche, die Benzilsäure oder ihren Methylester mit Phenylsenföl zu der Verbindung I, bezw. deren Methylester zu paaren, nicht den gewünschten Erfolg hatten

¹⁾ B. 47, 3149 (1914); H. *Becker*, Diss., Freiburg i. Uechtland (1915).

(näheres hierüber siehe am Schlusse), während es gelang, den zweiten Teil der Aufgabe befriedigend zu lösen, indem an Stelle der Benzilsäure Benzhydrol zu den Additionen verwendet wurde.

I. Addition von Benzhydrol an Senföle.

N-Phenyl-O-benzhydryl-thiocarbamat,



Im Eisessig-Schwefelsäuregemisch liess sich Benzhydrol an Phenylsenföle nicht anlagern. Wohl aber gelang die Reaktion bei Verwendung von Benzhydrolnatrium nach dem Verfahren von *Roshdestwenski*¹⁾:

0,7 gr Natrium (1,75 Atome) werden durch Schütteln mit etwa 20 cm³ zum Sieden erhitztem, technischem Xylol nach der Vorschrift von *Brühl*²⁾ staubfein verteilt. Man lässt dann die Mischung unter andauerndem Schütteln bis auf etwa 90° erkalten. Dann erst sind die Natriumteilchen erstarrt, können also nicht mehr zusammenfliessen. In die auf Zimmertemperatur abgekühlte Mischung gibt man 3 gr Benzhydrol (1 Mol.) in kleinen Anteilen, lässt das Ganze über Nacht stehen und kocht es schliesslich auf. Das gebildete Benzhydrolnatrium bleibt, im Gegensatz zu den meisten andern Alkoholaten, gelöst. Ist die Lösung erkaltet, so wird sie von unverändertem Natrium abgegossen und zwar direkt in ein Gemisch von 2,5 gr Phenylsenföle (1 Mol.) und etwa 5 cm³ Benzol. Fast augenblicklich und unter merklicher Wärmeentwicklung findet Addition des Alkoholats an das Senföle statt. Das Reaktionsgemisch wird noch etwa eine Stunde sich selbst überlassen und dann mit dem gleichen Volumen Wasser kräftig geschüttelt. Hierbei scheidet sich eine weisse, krystallinische Substanz aus, die möglichst rasch abgesaugt und mit etwas Äther gewaschen wird. Man erhält so ein schneeweisses, fast reines Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute. Letztere sinkt, wenn man das Absaugen verzögert.

Wird eine siedende Lösung der Verbindung in einem Gemisch gleicher Raumteile Alkohol und Aceton mit einigen Tropfen Wasser versetzt, so krystallisiert sie in farblosen, mikroskopischen,

¹⁾ C. 1910, I, 910.

²⁾ B. 35, 3516 (1902), Fussnote.

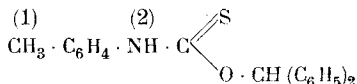
vierseitigen Prismen aus, die sich bei 123—123,5° zersetzen. Sie sind in kaltem Tetrachlormethan, heissem Benzol oder Aceton sehr leicht, in Alkohol ziemlich, in Ligroin schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braun übergeht¹⁾. Von normaler Kalilauge wird die Substanz nur spurenweise aufgenommen.

C₂₀H₁₇ONS Ber. C 75,19 H 5,37 N 4,39 S 10,04%
Gef.²⁾ „ 75,45 „ 5,68 „ 4,62 „ 9,86%

Dass in der analysierten Verbindung der gewünschte O-Ester von der Formel der Überschrift vorliegt, ergibt sich aus seiner Verseifung mit starker alkoholisch-wässriger Kalilauge. Dabei wurde Benzhydrol in quantitativer Ausbeute erhalten.

Beim Aufkochen mit Eisessig lagert sich dieser O-Ester in den isomeren S-Ester um (siehe unten).

N-(*o*-Tolyl-) *O*-benzhydryl-thiocarbamat,



Ganz analog dem Phenylsenföl vereinigt sich auch das *o*-Tolylsenföl mit Benzhydrolnatrium zu einem O-Ester. Lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, so scheidet sich das Additionsprodukt (Natriumsalz) krystallinisch aus. Es wird mit etwas Petroläther verrieben, ohne Verzug abgesaugt, mit schwach salzsaurem Wasser geschüttelt, filtriert und gut gewaschen. Ausbeute etwa 90% der theoretischen. Wasserhelle, dicke, vierseitige Täfelchen aus Alkohol-Aceton (1 : 1), die bei 123,5—124° unter langsamer Zersetzung schmelzen. In kochendem Benzol oder Aceton sehr leicht, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in siedendem Ligroin schwer löslich.

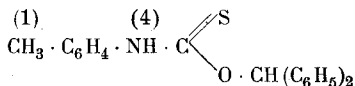
C₂₁H₁₉ONS Ber. C 75,63 H 5,70 N 4,20 S 9,62%
Gef. „ 75,59 „ 6,09 „ 4,50 „ 9,58%

Das chemische Verhalten der Verbindung ist völlig analog dem des Phenylsenfölderivates. Die Methylgruppe in Ortho-Stellung hat also die Reaktion nicht beeinflusst. Ebenso wenig ist eine Methylgruppe in Para-Stellung hinderlich:

¹⁾ Nach Nef [A. **298**, 241 (1897)] liefern Benzhydrol und dessen Derivate bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure eine „tiefe Rotfärbung“. Nach unserer Beobachtung gab reines Benzhydrol mit reiner konz. Schwefelsäure immer nur hellgelbe bis braune Lösungen.

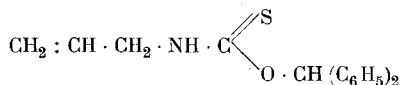
²⁾ Die Analysenprotokolle sowie zahlreiche sonstige Einzelheiten enthält die Inaugural-Dissertation von A. Bettschart, Freiburg i. Uechtland (Druck von Benziger & Co. A.-G. Einsiedeln, 1918).

N-(p-Tolyl)-O-benzhydryl-thiocarbamat,



Die Darstellung aus Benzhydrolnatrium und p-Tolylsenföl ist ganz ähnlich der des Produktes aus Phenylsenföl, und die Ausbeute ist gleichfalls sehr gut. Millimeterlange Krystalle aus Alkohol-Aceton, die sich unter dem Mikroskop als dachziegelförmig übereinandergelagerte Prismen erweisen. Sie zersetzen sich der Hauptsache nach bei 126,5°, ein wenig schon 3° vorher. Die Verbindung ähnelt in ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem chemischen Verhalten durchaus dem Phenylabkömmling.

N-Allyl-O-benzhydryl-thiocarbamat,



Nicht nur aromatische Senföle vereinigen sich nach dem angegebenen Verfahren mit Benzhydrolnatrium, sondern auch das aliphatische Allylsenföl. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches mit dem gleichen Volumen 2%iger Salzsäure fällt aber das Anlagerungsprodukt nicht aus; man muss vielmehr das Xylol mit Wasserdampf abblasen und das zurückbleibende Öl in heissem Ligoïn aufnehmen, aus dem es dann in farblosen vierseitigen Prismen krystallisiert. Die Ausbeute beträgt nur 50—60% der berechneten.

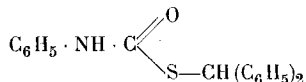
Auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligoïn-Petroläther schmilzt die Substanz nur unscharf bei 59,5—61,5°. Sie wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther in der Wärme leicht aufgenommen. Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure tritt tiefe Gelbfärbung ein, die beim Erwärmen unter Schwefeldioxydentwicklung in Braun übergeht.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ONS}$	Ber. C	72,04	H	6,05	N	4,95%
	Gef. "	71,77	"	6,50	"	5,12%

Auch dieses Additionsprodukt gibt beim Verseifen mit wässrig-alkoholischer Kalilauge quantitativ Benzhydrol, stellt also einen O-Ester vor.

II. Umlagerung der O-Benzhydryl-thiocarbamate in die isomeren S-Benzhydryl-thiocarbamate.

N-Phenyl-S-benzhydryl-thiocarbamat,



Die ersten Versuche zur Umlagerung wurden mit verschiedenen Gemischen von Eisessig und Schwefelsäure angestellt; doch traten dabei immer tiefgreifende Zersetzungen ein, deren unerquickliche Produkte nicht charakterisiert werden konnten.

Schnell und fast quantitativ verläuft dagegen die Umlagerung, wenn man Eisessig für sich allein anwendet. Löst man den O-Ester in der eben notwendigen Menge kochendem Eisessig, fügt etwa ein Zehntel des Volumens Wasser hinzu und kocht nochmals auf, so krystallisiert der S-Ester beim Abkühlen in zentimeterlangen, glänzenden, farblosen Prismen aus, die bei 135—136° schmelzen und sich in jeder Beziehung identisch erweisen mit dem N-Phenyl-S-benzhydryl-thiocarbamat, das *Becker* und *Bistrzycki*¹⁾ aus ihrer N-Phenyl-S-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd gewonnen haben.

In diesem Falle kann man als umlagerndes Agens Benzhydrylacetat betrachten, das sich durch Verseifung eines kleinen Anteils des O-Esters bilden kann. Diese Anschauung findet eine starke Stütze in folgendem Versuche: Werden 2 gr reines N-Phenyl-O-benzhydryl-thiocarbamat mit einer Lösung von 0,05 gr fertigem Benzhydrylacetat in 10 cm³ Toluol während einer Stunde am Rückflusskühler erhitzt und die noch heisse Lösung filtriert, so scheiden sich beim Abkühlen weisse Nadeln (1,8 gr) aus, die bei 130—136° schmelzen; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol hat die Substanz wiederum den Smp. 135—136°.

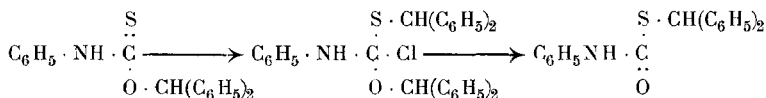
Minder glatt, jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Umlagerung des O-Esters mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure (1,19) herbeiführen. Man lässt 2 gr N-Phenyl-O-benzhydryl-thiocarbamat mit etwa 20 cm³ dieser Säure über Nacht stehen und giesst danach die Mischung in Wasser.

¹⁾ Vergl. die vorstehende Abhandlung. Im folgenden soll diese als „l. c. II.“ bezeichnet werden.

Wird die Flüssigkeit abgesaugt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man lange, farblose Prismen (1 gr), die auch wieder bei 135—136° schmelzen und sich gleichfalls als der vorerwähnte S-Ester erweisen. In diesem Falle wurde das Produkt durchanalysiert:

C ₂₀ H ₁₉ ONS	Ber.	C 75,19	H 5,37	N 4,39	S 10,04 %
	Gef.	„ 74,94	„ 5,65	„ 4,45	„ 9,82 %

Ähnlich wie bei der Umlagerung des hypothetischen primären Additionsproduktes aus Benzilsäure und Phenylsenföhl kann man auch hier annehmen, dass sich zunächst durch teilweise Verseifung des O-Benzhydryl-thiocarbamats eine kleine Menge Diphenyl-chlormethan bildet, das sich dann an den unverändert gebliebenen Anteil des O-Esters anlagert und wieder abspaltert:



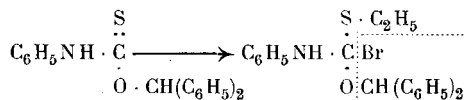
Dementsprechend kann man zur Umwandlung des O-Esters in den S-Ester auch fertiges Diphenylbrommethan verwenden¹⁾: Es wurden 1,5 gr O-Ester mit 1,2 gr Diphenylbrommethan und 15 cm³ Benzol unter Rückfluss 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich lange Prismen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den reinen S-Ester vom Smp. 135—136° vorstellen. Die Ausbeute war nahezu gleich der berechneten.

Da das zugesetzte Diphenylbrommethan im Sinne der oben gegebenen Anschauung immer wieder zurückgebildet wird, sollten Spuren desselben genügen, um verhältnismässig grosse Mengen des O-Esters in den S-Ester umzulagern. Das trifft tatsächlich zu; denn es gelang, 1,5 gr O-Ester durch einstündiges Kochen mit 15 cm³ Benzol unter Zusatz von nur 0,05 gr Diphenylbrommethan fast quantitativ in den S-Ester überzuführen. Um sicher zu sein, dass diese Umlagerung nicht etwa nur durch die Temperaturerhöhung bewirkt worden sei, wurde der O-Ester 6 Stunden lang mit Benzol allein gekocht, wonach er mit dem gleichen Schmelzpunkt (123—123,5°) zurückerhalten wurde.

Zur Einleitung der Umlagerung kann auch eine Spur Äthylbromid dienen. Aus dem primär gebildeten Anlagerungsprodukt

¹⁾ Vergl. hierzu *Wheeler und Barnes*, Am. **22**, 141 (1899).

wird wieder Diphenylbrommethan abgespalten, das dann seinerseits weitere Teile des O-Esters umzulagern vermag:



Wegen der Leichtflüchtigkeit des Äthylbromids wurde der entsprechende Versuch in einem geschlossenen Rohr ausgeführt, in welchem 1 gr reiner O-Ester mit 0,05 gr Äthylbromid und 10 cm³ Benzol 10 Stunden auf 90—95° erhitzt wurden. Das beim Abkühlen ausgeschiedene Produkt stellte, aus Benzol umkrySTALLISIERT, reinen S-Ester vor.

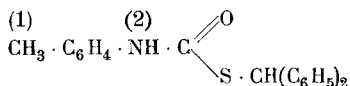
Auch wenn der O-Ester für sich allein einige Grade über seinen Zersetzungspunkt erhitzt wird, geht er zum grösseren Teil in den S-Ester über: Als 1,5 gr O-Ester im Reagensglase mittels eines Schwefelsäurebades rasch auf 130—135° (Badtemperatur) erhitzt wurden, trat lebhaft Gasentwicklung (COS?) ein, die aber schon nach einigen Sekunden nachliess und in wenigen Minuten ganz aufhörte. Hierauf entfernte man das Reagensglas sofort aus dem Bade, zerrieb die erkaltete Schmelze mit Petroläther und krystallisierte den Rückstand aus Toluol um. So wurden 0,8 gr reiner S-Ester erhalten.

Bei der Umlagerung des N-Phenyl-O-benzhydryl-thiocarbamats durch blosses Erhitzen darf die Temperatur nicht wesentlich über die angegebene gesteigert werden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass der entsprechende (reine) S-Ester (3 gr), für sich allein auf 170° erhitzt, eine tiefgreifende Zersetzung erleidet. Bei dieser Temperatur beginnen sich Gase zu entwickeln, die, dem Geruche nach, Phenylisocyanat zu enthalten scheinen; bei weiterem Erhitzen, das binnen 8—10 Minuten bis auf 230° getrieben wurde, nahm die Gasentwicklung stark zu, indem eine indigblaue Schmelze entstand. Sie erstarrte beim Erkalten zu einem dickflüssigen, stechend riechenden Krystallbrei. Wurde dieser zweimal mit etwa 5 cm³ Äther durchgeschüttelt, so farbte sich letzterer tiefblau, während farblose Nadelchen (0,5 gr) von symmetrischem Diphenylharnstoff zurückblieben. Sie wurden zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert.

$C_{13}H_{12}ON_2$	Ber.	C 73,56	H 5,70	N 13,21 %
	Gef.	„ 73,81	„ 5,89	„ 13,36 %

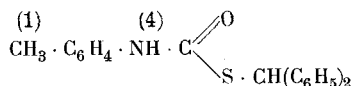
Übereinstimmend mit den Angaben von *Becker* und *Bistrzycki* (l. c. II am Schlusse) schmolz auch diese Carbanilidprobe sowohl vor wie nach dem Umkrystallisieren bei etwa 234° , bald etwas höher, bald etwas niedriger, aber immer unter Zersetzung (Emporsteigen).

N-(o-Tolyl)-S-benzhydryl-thiocarbamat,



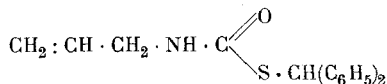
Die Umlagerung des N-(o-Tolyl)-O-benzhydryl-thiocarbamats in die isomere S-Benzhydrylverbindung wurde nur durch Aufkochen mit Eisessig durchgeführt. Sie verläuft glatt. Der beim Erkalten der Lösung auskrystallisierende S-Ester bildet farblose, zentimeterlange Prismen vom Smp. $123,5-124,5^{\circ}$, die identisch sind mit dem Produkt, das *Becker* und *Bistrzycki* (l. c. II) aus der analogen Thiocarbamat- α -carbonsäure (aus Benzilsäure erhalten) durch Kohlendioxidsplaltung gewonnen haben.

N-(p-Tolyl)-S-benzhydryl-thiocarbamat,



Auch dieses Thiocarbamat lässt sich in derselben Art wie sein Orthoisomeres herstellen und erweist sich als identisch mit der gleichbenannten, bei $149,5-151^{\circ}$ schmelzenden Verbindung von *Becker* und *Bistrzycki* (l. c. II).

N-Allyl-S-benzhydryl-thiocarbamat,



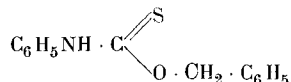
Das Umlagerungsverfahren mit kochendem Eisessig bewährte sich auch beim N-Allyl-O-benzhydryl-thiocarbamat. Der so erhaltene S-Ester¹⁾ bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zentimeterlange, farblose Prismen, die bei $114,5-116,5^{\circ}$ schmelzen. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heissem Benzol oder Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, sehr wenig in Petroläther. Bei ihrer Verseifung mit Kalilauge liefert die Verbindung kein Benzhydryl, sondern übelriechende, ölige, schwefelhaltige, nicht fassbare Substanzen.

$C_{17}H_{17}ONS$	Ber.	C 72,04	H 6,05	N 4,95 %
	Gef.	„ 72,25	„ 6,41	„ 5,18 %

¹⁾ Andere Darstellungsweisen siehe im Abschnitt III.

Bemerkenswert ist die in diesem Falle mit der Umlagerung verknüpfte besonders beträchtliche Schmelzpunktserhöhung (55°).

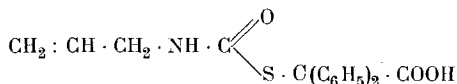
Leider geht die in den vorstehend beschriebenen vier Fällen so überaus leicht verlaufende Umlagerung derartiger O-Ester in S-Ester beim Aufkochen mit Eisessig nicht immer vor sich. Die Methode versagt z. B. beim *N-Phenyl-O-benzyl-thiocarbamat*,



Eine spätere systematische Untersuchung in dieser Richtung wird vielleicht darüber Aufschluss geben, inwiefern die Reste R und R' im Thiocarbamat-Molekül $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{O} \cdot \text{R}'$ die Umlagerung beeinflussen.

III. Addition von Benzilsäure an aliphatische Senföle.

N-Allyl-S-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure,



Becker und *Bistrzycki* haben nur aromatische Senföle mit Benzilsäure vereinigt¹⁾. Um die Reaktion auch auf aliphatische Senföle zu übertragen, wurde zunächst Allylsenföl, der Vorschrift der Genannten entsprechend, mit der äquimolekularen Menge Benzilsäure gemischt, mit Eisessig-Schwefelsäure bei 0° gut verrührt und dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Es fand jedoch keine Anlagerung statt: die Benzilsäure wurde fast quantitativ zurückerhalten.

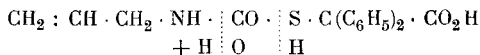
Die gewünschte Addition konnte jedoch erzielt werden, als statt der gewöhnlichen konzentrierten Schwefelsäure eine solche verwendet wurde, die 10% Phosphorpentoxyd enthielt (wie sie bei der Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* benutzt wird). Es werden 4,5 gr Benzilsäure (1 Mol.) mit 2 gr Allylsenföl (1 Mol.) und 4 cm³ Eisessig gut verrieben und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf etwa -18° abgekühlt. Die erhaltene starre Masse wird mit 2 cm³ der genannten auf -15° abgekühlten

¹⁾ B. 47, 3149 (1914).

Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch etwa 2 Stunden auf der Anfangstemperatur gehalten und dann 30—35 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Es wird nun in etwa 200 cm³ kaltes Wasser eingetragen, wobei sich eine weisse Substanz ausscheidet. Diese wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Aceton oder Benzol krystallisiert. Die so erhaltenen kleinen, farblosen Prismen besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt. Wird die Substanz (im Schmelzpunktsröhrchen) in ein auf 110° vorgeheiztes Bad eingesenkt und weitererhitzt, so bemerkt man eine von etwa 133° an¹⁾ beginnende Gasentwicklung, die mit steigender Temperatur schnell zunimmt; dabei tritt eine leichte Blaufärbung ein. Die Verbindung ist in heissem Alkohol oder Eisessig sehr leicht löslich; von Aceton oder Chloroform wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Dagegen löst sie sich in Benzol, Äther, Petroläther oder Schwefelkohlenstoff schwer. Mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, geht sie leicht in Lösung zunächst unter Gelbfärbung, die nach einiger Zeit in Kirschrot übergeht. Verdünnte kalte Sodalösung löst die Substanz ziemlich leicht.

$C_{18}H_{17}O_3NS$	Ber. C 66,02	H 5,24	S 9,80	N 4,28%
	Gef. „ 66,10	„ 5,52	„ 9,82	„ 4,33%

Dass das vorliegende Additionsprodukt gleich den Derivaten der Arylsenföle eine Verbindung vorstellt, in welcher der Benzilsäurerest am Schwefel hängt, ergibt sich aus ihrer glatten Verseifung zur Thiobenzilsäure beim Erwärmen mit Alkalien:



Zur präparativen Ausführung dieser Reaktion werden 25 gr N-Allyl-S-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure mit 900 cm³ einprozentiger Kalilauge während einer halben Stunde am Rückflusskühler gekocht, alsbald abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird mit 5prozentiger Salzsäure angesäuert. Bei einigem Stehen scheidet sich die Thiobenzilsäure als gelblich gefärbtes Rohprodukt aus, das abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 95 Prozent der berechneten. Aus 60 pro-

¹⁾ Bei mehrmonatigem Aufbewahren zweier Substanzproben sank ihr Zersetzungspunkt erheblich.

zentiger Essigsäure krystallisiert die Substanz in langen, farblosen Prismen vom richtigen Schmelzpunkt (147—149°).

Diese Darstellung der Thiobenzilsäure hat vor der aus Phenylsenföl¹⁾ den Vorzug grösserer Billigkeit bei fast gleicher Bequemlichkeit.

Der Gang der Reaktion zwischen Benzilsäure und Allylsenföl ist ohne Zweifel der gleiche, wie zwischen dieser Säure und Phenylsenföl (vergleiche die Einleitung). Es sei bemerkt, dass man statt des Sulfates der Benzilsäure (oder neben diesem) auch deren Acetat als umlagerndes Agens in Betracht ziehen kann, zumal da oben gezeigt worden ist, wie glatt das fertige Acetat umlagernd wirkt.

Wie die N-Aryl-S-benzhydryl- α -carbonsäuren, in Pyridin gelöst schon bei 60° Kohlendioxyd abspalten²⁾, tut dies auch die vorliegende N-Allylsäure. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich aus der abgekühlten Lösung das gebildete *N-Allyl-S-benzhydryl-thiocarbamat* aus, das, abgesaugt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, sich mit dem oben beschriebenen Präparat identisch erweist. Die Darstellung auf diesem Wege ist der vorstehend beschriebenen vorzuziehen, weil das Zwischenprodukt der letzteren, der O-Ester, nur mit unbefriedigender Ausbeute erhältlich ist.

Endlich bildet sich dieses Thiocarbamat auch, wenn man die N-Allyl-carbonsäure in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Dimethylsulfat kocht. Die analogen Säuren aus den Arylsenfölen bilden hierbei nach *Becker* und *Bistrzycki* (l. c. II) innere Anhydride (Dioxothiazolidine), das Allylderivat spaltet dagegen Kohlendioxyd ab. Das Produkt schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, wiederum bei 114,5—116,5°.

N-Isobutyl-S-benzhydryl-thiocarbamat- α -carbonsäure,

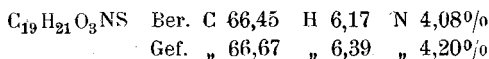


Unter denselben Bedingungen wie das Allylsenföl addiert auch das Isobutylsenföl Benzilsäure. Wird das tiefrote, dickflüssige Reaktionsgemisch nach 30—35stündigem Stehen in Wasser gegossen, so scheidet sich zunächst ein Öl aus, das erst nach mehrmaligem Aufgiessen von frischem Wasser und Dekantieren fest wird. Aus Benzol-Petroläther krystallisiert das Pro-

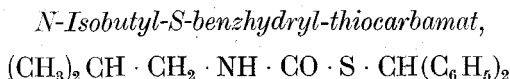
¹⁾ B. 47, 3152 (1914).

²⁾ *Becker* und *Bistrzycki*, l. c. II.

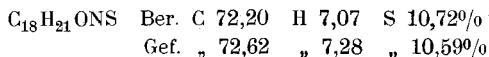
dukt in farblosen Aggregaten mikroskopischer rhombenförmiger Tafelchen, die bei 123—124° unter Zersetzung schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Allylsäure aufweisen.



Auch diese Säure liefert bei alkalischer Verseifung Thio-benzilsäure, die in diesem Falle aus Toluol krystallisiert und in besonders schön ausgebildeten, millimeterlangen Krystallen von monoklinem Habitus erhalten wurde.

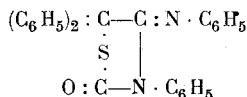


Dieses Thiocarbamat wurde durch Abspaltung von Kohlendioxyd mit Hilfe von Pyridin aus der vorstehend beschriebenen Säure erhalten (vergl. das Allylanalogon). Da es sich aus dem Pyridin bei Zugabe von Wasser nicht ausschied, wurde die Lösung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eingedunstet, die hinterbleibende feuchte Masse auf Ton getrocknet und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, seidenglänzende Prismen, die bei 73,5—75° schmelzen.



IV. Einwirkung von Benzilsäure auf Phenylsenföl in der Wärme.

3, 5, 5-Triphenyl-2-oxo-4-anilo-thiazolidin,



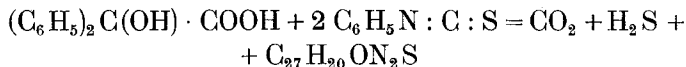
Die Hoffnung schien berechtigt, dass sich die Benzilsäure mit Phenylsenföl normal, d. h. unter Bildung eines O-Esters der Thiocarbanielsäure, paaren liesse, wenn beide Komponenten unter Weglassung der Eisessig-Schwefelsäure zur Reaktion gebracht würden; denn sowohl *Hofmann*¹⁾ wie *Orndorff* und *Richmond*²⁾ hatten auf diesem Wege O-Alkylthiocarbamate erhalten. Daher

1) B. 2, 116 (1869). 2) C. 1900, I, 290.

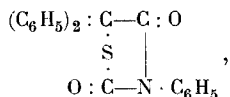
wurden 19,2 gr Benzilsäure (1 Mol.) mit 16,8 gr Phenylsenfö (1,5 Mol.) in einem offenen Kolben etwa 24 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt. Dabei entwichen Gase, unter anderem Schwefelwasserstoff. Das blaugrün gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Äther verrieben und nach einstündigem Stehen abfiltriert. Es stellte dann farblose, prismatische Kryställchen vor, die, aus Aceton oder Eisessig umkrystallisiert, bei 162,5—163,5° schmolzen. Sie lösen sich leicht in Benzol oder kochendem Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, ziemlich schwer in siedendem Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung leicht auf; aus dieser gelben Lösung scheidet sich letztere auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. In Alkalilaugen ist sie unlöslich.

C ₂₇ H ₂₀ ON ₂ S	Ber. C	77,10	H	4,80	N	6,67	S	7,63%
	Gef. „	77,30	„	5,08	„	6,77	„	7,54%

Die Analysen liessen erkennen, dass auch diesmal die gewünschte Addition nicht eingetreten, sondern dass das Produkt im Sinne der Gleichung:



entstanden war. Massgebend für die in der Überschrift angegebene Konstitutionsformel der Verbindung waren die folgenden beiden Beobachtungen: 1) Bei 3—4stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung des Körpers mit Bleioxyd wurde kein Bleisulfid gebildet. 2) Beim längeren Erhitzen der Substanz mit salzsäurehaltigem Eisessig ging sie unter Abspaltung von Anilin in das von *Becker* und *Bistrzycki* (l. c. II) beschriebene 3, 5, 5-Triphenyl-2, 4-dioxo-thiazolidin,



über. Danach darf sie wohl als das 4-Aniloderivat letzterer Verbindung betrachtet werden, wenn es auch nicht gelang, das genannte Dioxothiazolidin durch Einwirkung von Anilin in dieses Aniloderivat zurückzuverwandeln.

Die eben erwähnte Abspaltung des Anilinrestes wurde, nachdem mehrstündiges Kochen des Anilokörpers mit verdünnter Salzsäure ihn unverändert gelassen hatte, erreicht, als 2 gr desselben

mit 25 cm³ Eisessig und 15 cm³ konzentrierter Salzsäure (1,19) 5 Stunden unter Rückfluss gekocht wurden. Als die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und abgekühlt wurde, schieden sich Kryställchen (1,4 gr) aus, die, aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, in lange Prismen vom richtigen Schmelzpunkt (148—149⁰) übergingen und sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften als identisch mit dem Triphenyl-dioxo-thiazolidin erwiesen.

$C_{21}H_{15}O_2NS$	Ber. C 73,01	H 4,38	N 4,06	S 9,28%
	Gef. „ 73,65	„ 4,61	„ 4,10	„ 9,26%

Schliesslich wurde noch versucht, die Methode von *Roshdestwenski* (s. o.) zur Addition von Benzilsäure an Phenylsenföls zu verwerten. Da bei Benutzung von Natriumstaub die freie Säure natürlich nicht verwendbar war, wurde ihr *Methylester* in Arbeit genommen.

Zu einer Lösung von 5 gr des Esters (1 Mol.) und 2,8 gr Phenylsenföls (1 Mol.) in 35 cm³ Xylol wurde 1 gr in etwa 10 cm³ Xylol fein verteiltes Natrium (1,75 Atome) in kleinen Anteilen zugegeben. Dabei trat unter Abscheidung einer voluminösen Substanz lebhaft Wasserstoffentwicklung auf. Das Gemisch wurde sich selbst überlassen, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (3 Tage), das Xylol hierauf rasch abgesaugt, der Rückstand mit etwas Petroläther gewaschen und dann mit etwa 50 cm³ Wasser tüchtig geschüttelt. Nun wurde das Gemisch wiederum filtriert, der Rückstand mit Wasser nachgewaschen und das hinterbleibende Produkt aus Methylalkohol (oder Toluol-Petroläther) krystallisiert. So wurden lange, farblose Prismen (2 gr) erhalten, die bei 93—94⁰ schmelzen und sich als *O-Methylester der Thiocarbanilsäure*¹⁾ (n-Phenyl-O-methylthiocarbat), $C_6H_5NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$, erwiesen.

C_8H_9ONS	Ber. C 57,44	H 5,31	N 8,38%
	Gef. „ 57,60	„ 5,77	„ 8,09%

Der zur Bildung des Esters notwendige Methylalkohol entstammt offenbar einer Spaltung des Benzilsäure-methylesters.

Zusammenfassung.

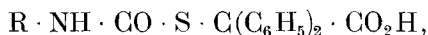
I. Durch Addition von Benzhydrolnatrium an Senföls lassen sich N-Aryl- oder N-Alkyl-O-benzhydrolyl-thiocarbamate von der allgemeinen Formel $R \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$, (R = Phenyl, o- oder p-Tolyl, oder Allyl) darstellen.

II. Das N-Phenyl-O-benzhydrolyl-thiocarbat lagert sich unter der Einwirkung von Eisessig oder Benzhydrolylacetat oder Diphenylbrommethan oder Spuren von Äthylbromid oder kalter kon-

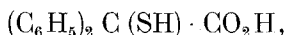
¹⁾ Orndorff und Richmond, Am. 22, 462 (1899) — Wheeler und Barnes, Am. 24, 71 (1900).

zentrierter Salzsäure oder erhöhter Temperatur sehr leicht in das isomere Thiolcarbamat, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH(C_6H_5)_2$, um. Für die drei andern analogen O-Ester wurde diese Umlagerung nur durch Aufkochen mit Eisessig, der sich als das bequemste Mittel erwies, durchgeführt.

III. Benzilsäure selbst kann in einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure, die 10 Prozent Phosphorpentoxyd enthält, und Eisessig auch an aliphatische Senföle (Allyl- oder Isobutylsenföl) angelagert werden. Es entstehen dabei N-Alkyl-S-benzhydryl-thiocarbat- α -carbonsäuren,

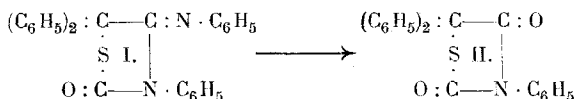


die durch Kohlendioxyd-Abspaltung (mit Pyridin) die entsprechenden N-Alkyl-S-benzhydryl-thiocarbamate, $R \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH(C_6H_5)_2$, und bei der Verseifung mit Kalilauge Thiobenzilsäure,



liefern, was eine Verbilligung in der Darstellung der letzteren ermöglicht.

IV. Wirkt Benzilsäure allein und in der Wärme auf Phenylsenföl ein, so entsteht das 3, 5, 5-Triphenyl-2-oxo-4-anilothiazolidin (Formel I), das, mit salzsäurehaltigem Eisessig gekocht, unter Abspaltung von Anilin in das bereits bekannte 3, 5, 5-Triphenyl-2, 4-dioxo-thiazolidin (II) übergeht:



Freiburg i. Uechtland, I. Chemisches Laboratorium
der Universität.

Innere Komplexsalze und konjugierte Salze von Alkalimetallen II

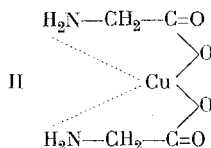
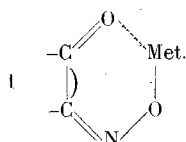
von

J. Lifschitz und Georg Beck.

(20. XI. 18.)

Wie in der ersten dieser Mitteilungen¹⁾ unter Anderem bemerkt wurde, besitzen die Alkalisalze der Oximidoketone und der Erythronitrolsäure in methylalkoholischer und acetonischer Lösung viel geringeres elektrolytisches Leitvermögen als diejenigen einfacher anorganischer und organischer Säuren.

Dies schien auf den ersten Blick im Einklang mit ihrer Formel als konjugierter Salze, zum Beispiel I, zu stehen, die sie äusserlich als Analoga zu den inneren Komplexsalzen der Schwermetalle, zum Beispiel II, Glycocollkupfer erscheinen liess. Wie



diesen Schwermetallsalzen bekanntermassen in wässriger Lösung, so käme unsern Alkalisalzen in den oben genannten Medien ein geringeres Dissociationsvermögen zu.

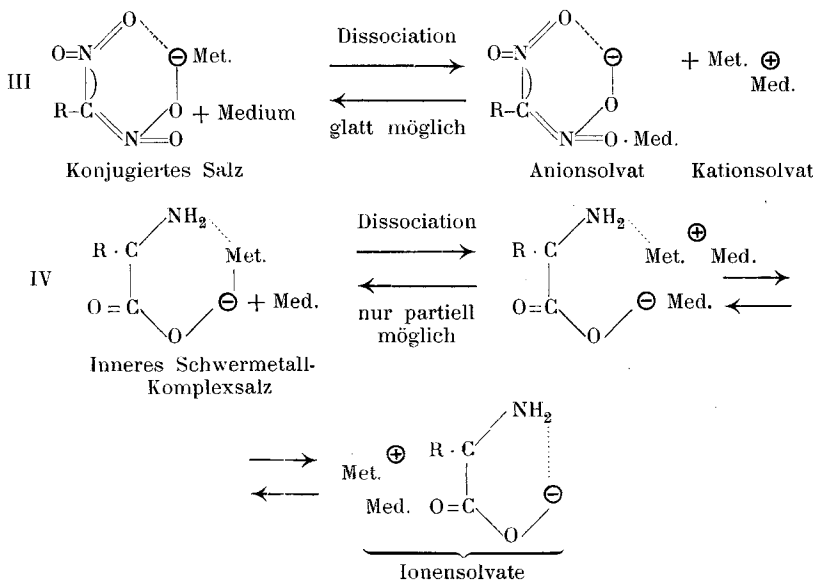
Diese Auffassung musste, wie seinerzeit betont wurde, schon deshalb eingehender geprüft werden, weil die optische Unveränderlichkeit konjugierter Salze bei elektrolytischer Dissociation mit der gewöhnlichen Komplexsalzformel nicht ohne Weiteres im Einklang stand. Sodann aber wäre, wenn sich das geschilderte Verhalten konjugierter Salze allgemein wiederfände, offenbar eine neue Methode zur Erkennung konjugierter Strukturen gegeben.

Es wurde daher eine Reihe von Alkalisalzen einfacher aliphatischer und aromatischer Säuren zunächst in Methylalkohol auf ihr Leitvermögen hin untersucht und dasselbe mit demjenigen weiterer notorisch oder möglicherweise konjugierter Salze verglichen. Gleichzeitig wurden die früheren Messungen an frischen Präparaten kontrolliert.

¹⁾ Z. ph. Ch. **87**, 562 (1914).

Dabei zeigte sich nun, dass auffallenderweise die Oximketonsalze, wenigstens in methylalkoholischer Lösung, hinsichtlich ihres Dissociationsvermögens eine Sonderstellung einnehmen. Nur bei ihnen findet sich im Gegensatz zu den normalen wie den übrigen konjugierten Salzen das früher festgestellte, geringere Leitvermögen. — *Konjugierte Struktur bedingt also im Allgemeinen in methylalkoholischer Lösung ebenso wenig anomale Dissociation wie in wässriger.*

An der Nebenvalenzformel unserer konjugierten Salze ist, wie der eine von uns und L. Kritzmann¹⁾ vor Kurzem neuerlich dartun konnten, nicht zu zweifeln. Dagegen lehren die dargelegten Ergebnisse, dass dieselben, trotz der Analogie der Formulierung, valenztheoretisch von den gewöhnlichen inneren Schwermetallcomplexsalzen zu scheiden sind. Diese Verschiedenheit beider Körperklassen lässt sich schematisch in den Formelbildern III und IV ausdrücken:



In Worten, im ersten Falle verteilt das einzige Valenzelektron des (Alkali-) Metalls seine Kraftlinien auf zwei Gruppen des Säuremoleküls, im zweiten Falle verteilt das Metallatom selbst sein — im allgemeinen von mehreren Elektronen er-

¹⁾ B. 50, 1719 (1917).

zeugtes — Valenzfeld auf dieselben; es ist einerseits mit jonogener Hauptvalenz, andererseits mit nichtjonogener Nebenvalenz am Säuremolekül verankert.

Diese Auffassung vermag alle bisherigen Erfahrungen an unsern Salzen befriedigend zu erklären, ihre weitere Verfolgung bleibt neuen Studien vorbehalten¹⁾.

Grösseren Schwierigkeiten begegnet vorläufig die Erklärung der Sonderstellung der Oximketonsalze, oder besser der Lösungen derselben in organischen Medien, die ja fast stets Gemische verschiedener chromoisomerer Formen derselben enthalten. Vielleicht werden hier Anschauungen, wie sie kürzlich *A. Hantzsch* über die Dissociation der Carbonsäuren und ihrer Salze entwickelt hat, Aufklärungen bringen. Schon mit Rücksicht darauf, dass diese wichtigen Diskussionen noch nicht abgeschlossen sind, möchten wir die theoretische Behandlung unseres Falles einer späteren Mitteilung vorbehalten.

Jedenfalls wird hier mit einer Wechselwirkung zwischen Anion und Medium zu rechnen sein.

Experimenteller Teil.

Die Messungen erfolgten in der früher beschriebenen Weise unter Anwendung reinsten Methylalkohols. Die Eigenleitfähigkeit desselben betrug: ca. $2 \cdot 10^{-6}$. Sämtliche Salze wurden aus den eigens hergestellten und gereinigten Säuren frisch bereitet, sorgfältig mehrfach umkrystallisiert, analysiert und die Messungen mit einem neuen Präparat kontrolliert. Auf die Wiedergabe der Analysendaten wird im Folgenden der Kürze halber verzichtet; es wurden nur Salze gemessen, bei denen keinerlei ausserhalb der Fehlergrenzen der Analysenmethode liegende Abweichungen von der theoretischen Zusammensetzung auftraten.

Bei der Auswahl der Messungsobjekte musste vor allen Dingen auf die Löslichkeitsverhältnisse Rücksicht genommen werden. Ueberdies waren wir bestrebt, nur solche Stoffe zu benutzen, die sich in völlig reiner Form erhalten und, wenn möglich, aus passenden Medien gut umkrystallisieren liessen.

¹⁾ Die vorliegende Auffassung würde auch mit der inzwischen von *N. Bjerrum*, *Z. El. Ch.* **24**, 321 (1918), entwickelten Theorie der vollständigen Dissociation der Alkalisalze übereinstimmen.

In einigen Fällen sind im Nachfolgenden frühere Angaben anderer Autoren zum Vergleiche beigelegt. Von anorganischen Salzen wurde nur Natriumjodid gemessen.

Tabelle I.

Natriumjodid umkrystallisiert, bei 106° getrocknet.

Molek. Leitfähigkeit in Wasser.

v =	32	64	128	256	512	1024	
	114,6 112,7 113,1	117,6 116,5 116,6	120,0 119,7 119,9	122,9 122,8 123,2	125,6 125,7 126,0	127,1 127,0 —	Wi. Ostwald ¹⁾ Jones ²⁾
in Methylalkohol							
v =	32	64	128	256	512	1024	
	76,0 76,1 73,6 76,8	81,7 81,8 78,2 82,8	86,2 86,2 82,7 88,2	90,4 90,3 85,5 91,9	93,7 93,0 87,9 94,0	95,0 94,6 90,0 —	Carrara ³⁾ Jones ⁴⁾

Unsere Ergebnisse stimmen danach recht befriedigend mit denen von *Jones* überein, der ebenfalls erheblich höhere Zahlen als *Carrara* findet.

Von den Salzen aliphatischer Carbonsäuren wurde zunächst Natriumacetat in wässriger und methylalkoholischer Lösung sorgfältig mehrfach gemessen. Das aus Wasser umkrystallisierte, vor und nach der Trocknung (bei 105°) analysierte Salz lieferte folgende Werte der molekularen Leitfähigkeit.

Tabelle II.

a) Molekulare Leitfähigkeit in Wasser.

v =	8	16	32	64	128	256	512	1024
Mittel eigener Messung	71,3	75,5	79,1	82,3	84,9	87,4	89,3	91,4
<i>Bredig</i> ⁵⁾	—	—	78,8	82,4	85,1	87,4	89,3	91,7
<i>Wi. Ostwald</i> ⁶⁾	—	—	80,5	82,7	85,1	87,0	89,0	90,6

¹⁾ Allg. Chemie, Leipzig (1893). ²⁾ Z. ph. Ch. **85**, 513 (1913). ³⁾ G. **26**, 119 (1896). ⁴⁾ loc. cit. ⁵⁾ Diss. Leipzig und Z. ph. Ch. **13**, 191 (1894). ⁶⁾ loc. cit.

b) in methylalkoholischer Lösung.

v =	16	32	64	128	256	512	1024
eigene Messungen	46,1 45,9 —	53,6 53,3 52,1	59,9 59,9 60,0	64,0 65,0 64,1	69,0 70,2 69,2	— 72,8 72,8	— 74,1 74,0
Carrara ¹⁾	44,0	51,0	56,6	62,3	67,2	70,5	73,6

Auch hier finden wir stets etwas höhere Werte als Carrara.

Das Natriumbutyrat liefert in wässriger Lösung etwas kleinere Zahlen als das Acetat; man findet:

v =	32	64	128	256	512	1024
	71,8	74,6	76,9	79,0	81,2	83,0

Das Propionat und die Valerate waren unmittelbar vor der Untersuchung aus heissem Alkohol umkrystallisiert, mit etwas Alkohol und Aether gewaschen und dann bei 110–115° sorgfältig getrocknet worden.

Tabelle III.

Molekulare Leitfähigkeit aliphät. Carbonsäuresalze in Methylalkohol

v =	32	64	128	256	512	1024
Natriumacetat	52,0	60,0	64,1	69,2	72,8	74,0
Natriumbutyrat	50,95 51,1	59,2 59,3	65,7 65,0	71,4 71,1	76,1 75,4	83,4 83,2
Natriumpropionat	53,3 53,3	60,0 60,0	66,2 66,3	72,6 72,3	78,5 78,5	86,0 85,7
Natriumvalerat	51,1 51,0	57,0 57,0	63,4 63,4	69,1 69,5	76,0 76,3	84,2 84,7
Kaliumvalerat	57,1 57,4	63,0 63,0	70,0 69,8	75,8 75,5	82,5 82,4	90,5 90,0

Die Leitfähigkeiten der untersuchten Salze sind, wie zu erwarten, recht ähnlich; das Kaliumsalz ist etwas stärker dissociiert als das Natriumsalz. Etwas höhere Zahlen liefert auch das äthylsulfonsaure Natrium (aus Wasser umkrystallisiert, getrocknet bei 105° und bei 118°).

v =	32	64	128	256	512	1024
μ	56,7	63,3	69,2	74,0	76,5	77,9

¹⁾ loc. cit.

Ganz ähnliche Leitfähigkeiten wie bei den aliphatischen, findet man endlich auch bei den aromatischen Carbonsäuresalzen.

Das reine Natriumbenzoat wurde zur Messung aus alkoholischer Lösung mittels reinen Aethers umgefällt und bei 120° getrocknet; die Zahlen beziehen sich auf vier unabhängige Präparate.

Die Nitrobenzoate wurden aus den reinen Säuren und Soda frisch dargestellt, aus heissem Wasser umkrystallisiert und bei 105—110° getrocknet. Natrium- und Wassergehalt wurden jeweils analytisch geprüft.

Tabelle IV.

Salze aromatischer Carbonsäuren in Methylalkohol.

v =	16	32	64	128	256	512	1024
Natriumbenzoat	44,2	51,4	57,8	63,0	67,2	69,7	71,7
	—	52,0	58,2	63,6	67,8	70,3	71,3
	44,3	51,7	57,9	63,2	67,3	70,0	71,3
	44,2	51,9	58,0	63,4	67,9	70,2	—
Natrium p-Nitrobenzoat							
Mittel	—	55,2	62,5	69,0	74,3	81,0	87,7
„ o-Nitrobenzoat							
Mittel	—	52,7	59,4	65,8	71,1	75,5	80,4
„ m-Nitrobenzoat							
Mittel	—	53,6	60,5	67,1	78,6	80,3	86,8

Auch die aromatischen Carbonsäuresalze zeigen demnach ganz ähnliche mittlere Leitfähigkeit, wie die aliphatischen. Die Substitution einer NO₂-Gruppe wirkt etwas verstärkend, ohne dass besondere Einflüsse der Stellung zu bemerken wären; wir werden dieses Verhalten auch bei späteren Beispielen wiederfinden. Wie in der aliphatischen Reihe wurden endlich auch hier einige sulfonsaure Salze gemessen.

Tabelle V.

Molek. Leitfähigkeit von Salzen aromat. Sulfonsäuren.

v =	32	64	128	256	512	1024
Kaliumbenzolsulfonat (getrocknet bei 140°)	55,2	62,4	69,3	75,6	81,0	84,2
p-phenolsulfonsaures Kalium (getrocknet bei 110°)	51,0	58,3	64,9	70,9	76,2	83,4

Die Substitution von OH in p-Stellung wirkt also etwas, aber nicht wesentlich erniedrigend.

Salze aus einfachen Isonitrokörpern.

Um Normalwerte für die Leitfähigkeit der nitronsauren Salze zum Vergleiche mit denen konjugierter aci-Nitroverbindungen zu erlangen, wurden einige aliphatische und arylsubstituierte Repräsentanten dieser Klasse in Methylalkohol untersucht.

Zur Darstellung dieser Salze ist Folgendes zu bemerken:

- a) Nithroaethan dargestellt nach V. Meyer ¹⁾, lieferte mit Natriumaethylat das Natriumsalz, das abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei Wasserbadtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.
- b) Aus Phenylnitromethan ²⁾ wurde das Kaliumsalz mit reiner Pottasche umgesetzt; das lufttrockene Salz enthält keine Krystallflüssigkeit.
- c) p-Nitrophenylnitromethan-Natrium, nach Hantzsch ³⁾; bei 130° getrocknet.
- d) o-Nitrophenylnitromethan-Kalium nach demselben ⁴⁾; bei 110° getrocknet.

Tabelle VI.

Molekulare Leitfähigkeit aliphat. Nitrokörper in Methylalkohol.

v =	32	64	128	256	512	1024
Nitroaethan-Natrium	55,3	62,6	68,8	74,0	76,2	—
Phenylnitromethan-Kalium . .	—	64,2	72,3	78,6	84,3	—
p-Nitrophenylnitromethan-Natrium	52,5	58,6	64,0	70,7	74,5	81,1
o-Nitrophenylnitromethan-Kalium	59,4	67,1	74,0	80,0	85,2	91,0

Auch die einfachen nitronsauren Salze zeigen also noch wesentlich gleiche Leitfähigkeit wie sie bei den carbon- und sulfonsauren angetroffen wurde.

Aus den mitgeteilten Messungen ergibt sich somit, dass alle Alkalisalze organischer Säuren, bei denen eine konjugierte Struktur nicht anzunehmen war, etwa übereinstimmend hohe, nur vom Kation etwas abhängige elektrolytische Leitfähigkeit aufweisen. Die nachfolgenden Messungen sollen nun lehren, inwiefern sicherlich konjugiert konstituierte Salze ein davon abweichendes Verhalten zeigen würden.

Besonders interessant erschien es, zunächst die Verhältnisse bei den Salzen der Nitrophenole kennen zu lernen, deren feinere Konstitution allerdings bisher noch nicht als völlig sicher erwiesen

¹⁾ A. 171, 24 (1874). ²⁾ B. 35, 1759 (1902). ³⁾ B. 40, 1548 (1907).

⁴⁾ B. 40, 1554 (1907).

gelten kann¹⁾. Nach *A. Hantzsch* und *K. Voigt*²⁾ sollten die Salze der o- und p-Nitrophenole konjugierte Struktur besitzen. Diese Auffassung, deren Möglichkeit auch von dem einen von uns hervorgehoben wurde, lässt sich aber nicht ohne Weiteres auf die m-Verbindungen übertragen, bei denen übrigens auch eine Umlagerung zu m-Chinoiden, wie demnächst gezeigt werden soll, entgegen immer noch geäußerten Meinungen³⁾, ausgeschlossen erscheint.

Während aber die o-, p- und m-Nitrophenole sich bei der Salzbildung in optischer Hinsicht sehr auffallend, und unter einander recht verschieden verhalten, schliessen sie sich hinsichtlich ihres elektrolytischen Verhaltens merklich uniform den oben gemessenen Normalelektrolyten an. Daraus soll natürlich keineswegs gefolgert werden, dass die Nitrophenole überhaupt keine konjugierte Struktur besitzen. Aber jedenfalls ergibt sich, dass das elektrische Leitvermögen bzw. Dissociation auch hier in keinem direkten Zusammenhang mit dem optischen Verhalten steht, das seinerseits durch feine konstitutive Änderung so stark beeinflusst wird.

o- und p-Nitrophenol nach *Fritzsche*⁴⁾. Das o-Kaliumsalz krystallisiert beim Erkalten aus der konzentrierten Lösung von überschüssigem Nitrophenol in 90% alkoholischem Aetzkali in orangeroten Nadeln. Bei 120—130° wird das Salz unter Verlust des Krystallwassers tiefrot. Das goldgelbe p-Kaliumsalz wird aus der Lösung des Nitrophenols in stark verdünnter Kalilauge durch einen Ueberschuss von Aetzkali gefällt. Es wird bei 130° wasserfrei.

Zur Reinigung krystallisiert man beide Salze aus 90% Äthylalkohol um.

m-Nitrophenolkalium nach *Bantlin*⁵⁾ dargestellt; bei 107° getrocknet wird es tiefrot.

Die Dinitrophenole wurden nach *Bantlin*⁶⁾ und die Kalisalze durch Kochen der Dinitrophenole mit reinem kohlen-saurem Kalium dargestellt. 2,4-Dinitrophenolkalium bildet gelbrote Prismen, 2,6-Dinitrophenolkalium feine rote Nadeln. Zur Reinigung krystallisiert man aus Methylalkohol um und trocknet bei 160°. Das 2,6-Salz ist in Methylalkohol nur schwer löslich. 3,6-Dinitrophenolkalium bildet hellrote Nadeln, ebenfalls das Kaliumsalz von 3,4-Dinitrophenol. 3,2-Dinitrophenolkalium krystallisiert in braun-gelben Nadeln, 3,4 ist in Methylalkohol schwerer löslich als die beiden andern Salze.

¹⁾ Vgl. hiezu: *Lifschitz*: Die Änderungen der Lichtabsorption (*Enke*, Stuttgart 1914) sowie *F. W. Jenner*: Ueber Salz-bildung bei Nitro-körpern, Diss. Zürich 1917.

²⁾ B. **45**, 85 (1912); Z. ph. Ch. **79**, 592 (1912). ³⁾ *Opolski, Kowalski* und *Pilevski* B. **49**, 2276 (1916). ⁴⁾ A. **110**, 150 (1859). ⁵⁾ B. **11**, 2100 (1878).

⁶⁾ B. **11**, 2100 (1878); A. **167**, 100 (1873).

Tabelle VII.

Molekulare Leitfähigkeit von Nitrophenolsalzen in Methylalkohol.

Metall	Phenol	v=32	64	128	256	512	1024
K.	o-Nitro	57,0	64,2	71,7	77,5	82,6	88,2
"	p- "	64,0	69,0	73,6	78,5	82,2	86,3
"	m- "	59,0	63,9	68,0	73,0	77,3	82,0
"	2,4-Dinitro	—	67,0	72,5	77,6	73,0	90,0
"	2,6- "	—	—	69,9	77,0	84,7	90,3
"	3,6- "	—	66,8	72,5	78,5	83,8	91,4
"	3,4- "	—	67,2	70,6	76,3	84,2	90,0
"	3,2- "	—	67,0	71,5	76,9	85,0	89,7

Die Werte schliessen sich denen der Normalelektrolyte gut an, wenn man bedenkt, dass hier nur Kaliumsalze untersucht wurden, die stets etwas besser leiten als Natriumsalze, wie oben gezeigt wurde. Die Schwankungen bei Stellungsisomeren sind jedenfalls viel zu klein, um irgendwie zu Schlüssen zu berechnen.

Bestanden bei den Nitrophenolen noch konstitutive Unsicherheiten, so muss den nunmehr folgenden Salzen ganz unzweifelhaft konjugierte Struktur zukommen¹⁾. Trotzdem besitzen sie, wie ein Blick auf die nachfolgenden Tabellen lehrt, keineswegs niedrigeres Leitvermögen als die oben gemessenen Normalsalze, gleichgiltig ob es sich um rein aliphatische oder aromatische Stoffe handelt, gleichgiltig welches die zu NO₂ konjugierte Gruppe sei.

Das bei der Darstellung von Aethylnitrosäure als Nebenprodukt gewonnene Dinitroethanalkalium ist nur schwer und unter Kochen in Methylalkohol löslich; wir geben daher die Zahlen unter Vorbehalt.

Phenyldinitromethan nach *Ponzo*²⁾ hergestellt, liefert, in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pottasche umgesetzt, das reine Salz in goldgelben, glänzenden Blättchen, die lufttrocken frei von Krystallflüssigkeit sind.

Das Salz des Phenylecannitromethans wurde nach *Wislicenus* und *Enders*³⁾ hergestellt. Zur Reinigung krystallisierten wir es aus Alkohol um und trockneten bei 130°.

Nitroformkalium: nach *Hantzsch* und *Rinckenberger*⁴⁾.

¹⁾ cf. A. *Hantzsch* und K. *Voigt*, B. **45**, 85 (1912). ²⁾ J. pr. [2], **73**, 494 (1906). ³⁾ B. **35**, 1757 (1902). ⁴⁾ B. **32**, 631 (1899).

Tabelle VIII.

Molekulare Leitfähigkeit von Salzen konjug.-aci-Nitrokörpern in Methylalkohol.

v =	32	64	128	256	512	1024
(Dinitroethankalium) . . .	—	—	(77,9)	(84,6)	(89,5)	(92,4)
Phenyldinitromethankalium .	—	63,9	72,0	78,1	83,7	—
	—	63,8	71,5	78,0	83,2	—
Nitroformkalium	—	—	86,8	92,3	97,2	103
dasselbe in Wasser . . .	98,9	103,0	105,0	—	—	—
A. "Hantzsch" nach	98,3	102,3	105,2	—	—	—
Phenylcyanitromethannatrium	56,7	65,1	68,9	74,8	80,5	88,3

Über das erwähnte abweichende Verhalten der Oximidoketone und des erythronitrolsauren Salzes belehrt endlich die nachfolgende Tabelle. Die früheren Messungen¹⁾ wurden zum Teil sorgfältig kontrolliert und durch einige neue Reihen ergänzt.

Tabelle IX.

v =	32	64	128	256	512	1024
Erythronitrolsaures Kalium . .	59,1	66,8	73,5	78,8	82,4	84,0
dsgl. Mittel der alten Messungen	58,6	65,6	72,9	78,9	—	—
Leukonitrolsaures Kalium . . .	64,0	71,3	78,6	84,2	—	—
Lithium	—	—	39,6	43,3	45,6	—
Diphenylviolursaures Natrium ²⁾ .	—	46,3	54,7	60,2	67,3	—
Kalium	—	—	53,2	59,3	64,2	70,0
Diaethylimidoviolursaures Kalium ³⁾	47,7	56,0	63,9	71,4	77,8	84,6

v =	32	100	128	200	256
Dimethylviolanssaures Natrium blau . .	34,7	49,2	—	57,8	—
Lithiumsalz	—	—	56,5	60,4	63,4
Bromphenyloximidooxazon Kaliumsalz	—	—	66,6	73,5	78,1

Diphenylthioviolursäure Salze verhalten sich in Methylalkohol, wie schon früher dargelegt, praktisch normal.

¹⁾ Z. ph. ch. **87**, 562 (1914).

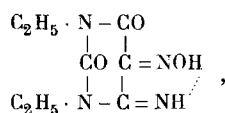
²⁾ R. Robinson, Diss. Leipzig 1909.

³⁾ Nach Privatmitteilung v. J. Lifschitz hergestellt, noch nicht veröffentlicht.

$\nu =$	160	320	640
Kaliumsalz	71,2	82,6	91,78
Lithiumsalz	58,9	64,6	71,0

Es ist also ganz zweifellos auch die feinere Konstitution der in Lösung vorliegenden Chromoisomeren, bzw. die Lage des Gleichgewichtes derselben, noch mitbestimmend für das Leitvermögen.

Die freie Diaethylimidoviolursäure



die demnächst samt ihren Derivaten besonders beschrieben werden wird, ist als inneres Ammoniumsalz aufzufassen und im Einklange hiermit auch in Wasser nur wenig als Säure dissociiert.

Man findet für die wässrige Lösung der prächtig krystallisierenden, tief violettroten Substanz:

$\nu = 32$	64	128	256
29,6	30,3	34,3	39,8

Die Untersuchungen sollen an methylalkoholischen und insbesondere an acetonischen Lösungen fortgeführt werden.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Herstellung von Polymethyleyclohexenonen des Irontypus

von

L. Ruzicka.

(31. XII. 18.)

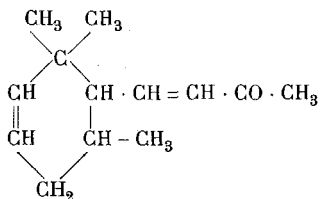
Während sich die Jonone aus dem isomeren aliphatischen Pseudojonon durch einen merkwürdigen Ringschluss, der auch bei anderen zahlreichen Derivaten des Citrals stattfindet, herstellen lassen¹⁾, ist eine entsprechende Gewinnung des Irons bisher nicht gelungen.

Ausser diesen Veilchenriechstoffen sind noch mehrere andere des gleichen Typus von *Merling* und *Velde*²⁾ synthetisiert worden, aber auch nicht durch eine der Jonongewinnung entsprechende Reaktion, sondern aus cyclischen Aldehyden durch Kondensation mit Aceton. Da alicyclische Aldehyde im Gegensatz zu den aliphatischen Citralen und ähnlichen in der Natur nicht vorkommen, besteht die Aufgabe, sie aus anderen leicht zugänglichen Verbindungen aufzubauen. *Merling* und *Velde*³⁾ haben nach verschiedenen Methoden solche Aldehyde hergestellt; aber die Schwierigkeiten beginnen erst, wenn eine bestimmte Lage der Ringdoppelbindung verlangt wird. Bei den Aldehyden von *Merling* und *Velde* bleibt auch die Lage dieser Doppelbindung sehr oft unbestimmt. Am grössten werden die Schwierigkeiten beim Versuche, Verbindungen herzustellen mit der Lage der Doppelbindung, wie sie im Iron vorhanden ist³⁾:

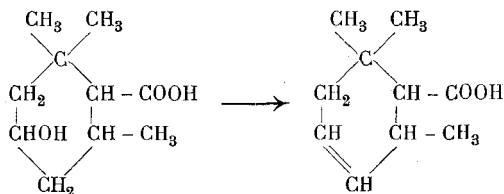
¹⁾ *Tiemann* und *Krüger*, B. **26**, 2691 (1893).

²⁾ A. **366**, 199 (1909).

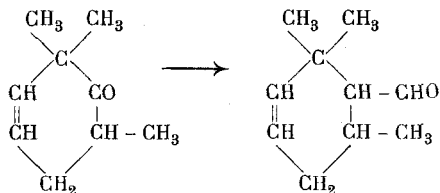
³⁾ *Merling* und *Welde* (l. c.) wollen zwar ein rac. Iron synthetisiert haben, wie im theoretischen Teil ihrer erwähnten Abhandlung ausgeführt wird. Da aber die bezüglichen experimentellen Daten bisher ausgeblieben sind, kann die Frage nicht beurteilt werden, umso weniger, da es vorläufig nicht ersichtlich ist, wie die strukturelle Identität des synthetischen racem. Irons mit dem optisch aktiven natürlichen Iron nachgewiesen wurde. Im Laufe meiner Untersuchungen auf diesem Gebiete hat sich dann auch noch herausgestellt, dass die bisher angenommene Ironformel nicht völlig sichergestellt ist, worüber ich demnächst berichten werde. Vergl. auch den Vortrag in der Schweiz. Chem. Ges., Arch. Gen. [IV] **45**, 4 (1918).



Merling und *Velde* gingen dabei von einer Oxy-dihydro-cyclogeraniumsäure aus, die aber bei der Wasserabspaltung zu einem isomeren Riechstoff führt:



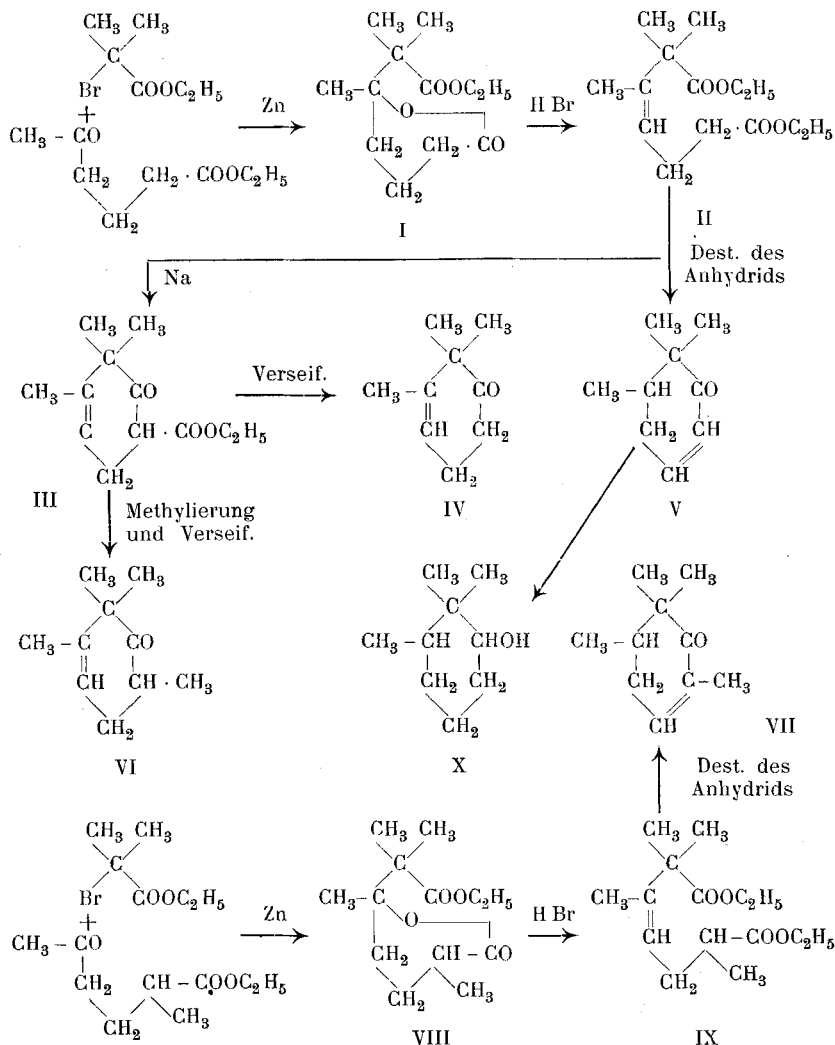
Deshalb hielt ich es für nötig, bei synthetischen Versuchen die wichtige¹⁾ Ringdoppelbindung des Irontypus von vornherein einzuführen und wählte als Grundsubstanz eine Reihe von Polymethylcyclohexenonen, die dann nach einer der bekannten Methoden in den Aldehyd überzuführen wären.



Δ^2 -Cyclohexenone sind jedoch nur vereinzelt bekannt und nach allgemein anwendbaren Methoden bisher nicht hergestellt. Der Grund dafür ist natürlich die leichte Verschiebbarkeit der Doppelbindung in die Nachbarstellung zum Carbonyl. Δ^2 -Polymethylcyclohexenone vom Irontypus, also mit einem dimethylierten Kohlenstoffatome zwischen der Doppelbindung und der Carbonylgruppe, sollten beständiger sein und sind auch vielmehr als Δ^3 -Verbindungen aufzufassen, die sich bekanntlich durch eine relative Beständigkeit auszeichnen.

¹⁾ Die Geruchsnance des Irons ist deutlich verschieden von der der Ionone.

Derartige Ketone müssten sich aus den entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäuren nach den allgemeinen Darstellungsmethoden für Ketone aus Dicarbonsäuren herstellen lassen¹⁾. Für vorliegenden Zweck brauchbare Säuren sind nicht bekannt; es



¹⁾ Ungesättigte Ketone sind derart allerdings noch selten gewonnen worden; in der pentacyclischen Reihe z. B. von Wallach, A. 388, 49 (1912) und 414, 220 (1917).

konnten aber zwei solcher (Formel II und IX) auf einfache Weise nach der Reaktion von *Reformatsky* aus α -Bromisobuttersäureester und δ -Ketonestern über die δ -Lactonester I und VIII erhalten werden.

Für die Umwandlung der Lactonester in die ungesättigten Dicarbonester II und IX war es schon genügend, dieselben mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure zu behandeln, wobei der wohl primär entstehende Bromester sofort Bromwasserstoff abspaltet. Sonst lassen sich bei dieser Reaktion die Bromester gewöhnlich isolieren (oft sogar destillieren) und erst beim Erhitzen mit organischen Basen spalten sie Bromwasserstoff ab.

Der Dimethylhexendicarbonester II lässt sich durch die Kondensation mit Natrium und nachherige Verseifung des Ketonesters III nur mit schlechter Ausbeute in das Trimethylcyclohexenon IV überführen, da sich dabei grosse Mengen höher-siedender Kondensationsprodukte bilden; die cyclische Kondensation ist wohl von einer bimolekularen begleitet. Es wurde daher nach der Methode von *Blanc*¹⁾ durch Erhitzen des Anhydrids der Dimethylhexendicarbonsäure II das Keton herzustellen versucht. Man erhält dabei aber, zwar in besserer Ausbeute, hauptsächlich das α, β -ungesättigte Trimethylcyclohexenon V. Der Nachweis dafür wurde geführt durch Reduktion dieses Ketons mit Natrium und Alkohol, wobei fast reiner gesättigter Alkohol X entsteht²⁾. Auch geben beide isomeren Ketone (IV und V) verschiedene Semicarbazone. Dass die Verschiebung der Doppelbindung erst beim Zersetzen des Anhydrids stattfindet, ergibt sich aus der Identität der aus dem Anhydrid regenerierten Dicarbonsäure mit der Ausgangssäure II, deren Konstitution durch Oxydation festgestellt wurde.

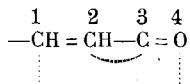
Analog verhält sich die homologe Dimethylheptendicarbonsäure IX, die übers Anhydrid ein Keton liefert, welches hauptsächlich aus dem α, β -ungesättigten Tetramethylcyclohexenon VII besteht. Dieses ist mit Keton VI, das durch Methylierung des Trimethylcyclohexenoncarbonesters III und Verseifung des methylierten Esters gewonnen wurde, nicht identisch. Während das

¹⁾ C. r. **144**, 1356 (1907).

²⁾ Aus dem β, γ -Pulenenon, das dem Keton IV entspricht, entsteht bei der gleichen Reaktion ein ungesättigter Alkohol. *Auwers*, B. **41**, 1806 (1908).

letztere übereinstimmend mit den Erfahrungen bei ähnlich gebauten Ketonen¹⁾ glatt ein Semicarbazon liefert, nähert sich das α, β -ungesättigte Keton VII den in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe völlig alkylierten Ketonen (wie z. B. Fenchon) und zeigt erst bei mehrwöchentlichem Stehen reichlichere Semicarbazonbildung.

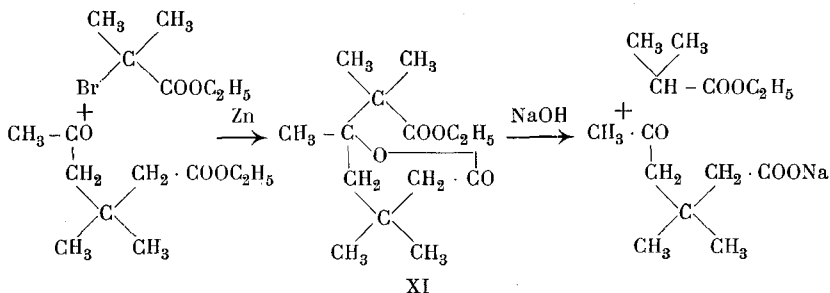
Das Verhalten der beiden isomeren Ketone VI und VII bei der Semicarbazonbildung ist von einigem Interesse für die Frage der sterischen Hinderung bei solchen Verbindungen. Es wird gewöhnlich angenommen, dass bei zunehmender Zahl der benachbarten Methylgruppen durch deren Raumerfüllung die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls vermindert wird. Da nun die beiden erwähnten Ketone in bezug auf die Raumerfüllung gleich gebaut sind, so muss man die geringe Reaktionsfähigkeit des Ketons VII darauf zurückführen, dass die benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung einen Teil der freien Valenzen der Carbonylgruppe absättigt. Bei α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen kann man unter Zugrundelegung der Theorie der Partialvalenzen annehmen, dass nur im Falle, wenn Anlagerung in 1,4-Stellung (bezw. praktisch an die Kohlenstoffdoppelbindung) stattfindet, eine Reaktionsbeschleunigung im Vergleich mit den entsprechenden gesättigten Verbindungen auftreten wird; die Anlagerung ans Carbonyl sollte dagegen relativ schwerer verlaufen, was mit obigem Befunde auch übereinstimmt.



Ich beabsichtige, diese Frage auch bei einfacheren α, β -ungesättigten Ketonen und zwar in quantitativer Hinsicht zu prüfen, da bei solchen Verbindungen die Reaktionsverminderung infolge des Wegfalls der sterischen Hinderung nicht so augenfällig ist.

Um die Wanderung der Doppelbindung bei der Ketonbildung zu verhindern, versuchte ich nach den beschriebenen Methoden ein Keton mit zwei dimethylierten Kohlenstoffatomen herzustellen. Der in dieser Absicht synthetisierte

¹⁾ Siehe z. B. *Masson*, C. r. **154**, 517 (1912) und *Haller*, C. **1913**, II. 1143.

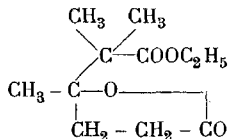


Lactonester XI besitzt aber einen überaus beständigen Lactonring, der sich in keiner Weise aufspalten liess. Versucht man die Aufspaltung durch Alkali durchzuführen, so tritt, wie allgemein bei solchen Lactonestern, Rückbildung in die Komponenten ein.

Beim Vergleich der drei homologen Lactonester I, VIII und XI sieht man, dass der Lactonring mit zunehmender Zahl der substituierten Methylgruppen beständiger wird. Während bei der Darstellung des Lactonesters I mit der geringsten Anzahl von Substituenten zugleich schon merkliche Mengen des entsprechenden ungesättigten Dicarbonesters II entstehen, ist der eine Methylgruppe mehr enthaltende Lactonring des Lactonesters VIII schon so beständig, dass bei seiner Herstellung die Bildung des ungesättigten Esters ganz zurücktritt. Der die meisten Substituenten enthaltende Lactonester XI ist schliesslich soweit stabilisiert, dass eine Aufspaltung seines Lactonringes überhaupt nicht stattfindet.

Diese Erscheinung bei der Aufspaltung des δ -Lactonringes steht im Einklang mit der allgemein beobachteten Beschleunigung der γ -Lactonringbildung durch zunehmende Zahl von Substituenten¹⁾.

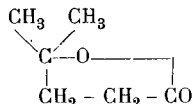
Dass aber auch in dieser Reihe der γ -Lactonring beständiger ist als der δ -Lactonring, wird durch die besondere Stabilität des Lactonesters²⁾



¹⁾ Ed. Hjelt, B. 24, 1237 (1891); A. Bischoff und P. Walden, B. 26, 1452 (1893).

²⁾ Hergestellt nach Perkin und Thorpe, Ch. N. 74, 119 (1896).

dokumentiert, den ich weder durch Bromwasserstoff noch durch Phosphorpentabromid aufspalten konnte. Es ist von Interesse, in diesem Zusammenhange zu erwähnen, dass das analoge Isocapro lacton



leicht durch Bromwasserstoff Ringaufspaltung erleidet¹⁾. Die Stabilisierung der beschriebenen Lactonester wird demnach im hohen Masse von dem schweren Isobuttersäurerest bewirkt.

Das Ziel dieser Untersuchung, die Herstellung von Polymethylcyclohexenonen des Ironotypus ist zwar in zwei Fällen gelungen (Ketone IV und VI); in präparativer Hinsicht sind die erzielten Ausbeuten bei der Ringschliessung (hauptsächlich bei der Kondensation des Dicarbonesters II durch Natrium) ungenügend zur Weiterverfolgung der Arbeit in der beabsichtigten Richtung. Im Gegensatz dazu beobachtete *Blanc*²⁾, dass sich polymethylierte gesättigte Ringe überaus leicht bilden. Der Cyclohexenonring scheint in dieser Beziehung dem bicyclischen Pentoceanring zu gleichen, der sich auch durch eine im Vergleich zum einfachen Sechsring geringe Bildungsleichtigkeit auszeichnet³⁾. Die Arbeit wurde daher auf anderer Grundlage fortgesetzt, worüber später berichtet werden soll.

Experimentelles.

A. Herstellung der δ -Ketonester.

1. 2-Ketopentan-5-carbonsäure (γ -Acetylbuttersäure).

Am einfachsten zur Gewinnung grösserer Mengen dieser Säure im Laboratorium scheint die Methode von *Fittig* und *Wolff*⁴⁾ durch Einwirkung von β -Jodpropionester auf Natriumacetessigester. Von den folgenden zwei Methoden, die für die Gewinnung der γ -Acetylbuttersäure noch nicht angewendet wurden, kommt daneben auch die Herstellung aus Dihydroresorcin bei Vorhandensein geeigneter Apparatur in Betracht.

¹⁾ Jones und Tattersall, Soc. **85**, 1691 (1904).
(1907).

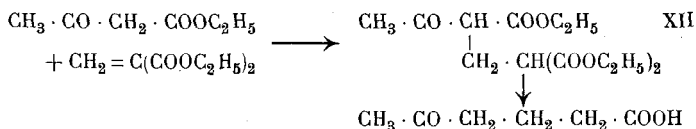
³⁾ Vergl. Ruzicka, B. **50**, 1364 (1917).

²⁾ C. r. **144**, 1356

⁴⁾ A. **216**, 129 (1883).

Aus Dihydroresorcin. 300 gr Resorcin wurden in 3 Portionen mit Natriumamalgam zu Dihydroresorcin nach *Merling*¹⁾ reduziert, die nach dieser Vorschrift erhaltene Bicarbonatlösung durch Extrahieren mit Äther im Extraktionsapparate vom unveränderten Resorcin befreit, hierauf angesäuert und durch nochmalige Extraktion 190 gr eines dicken Öls, das Dihydroresorcin enthaltend, gewonnen. Dieses wurde ohne weitere Reinigung mit 400 gr krystallisiertem Barythydrat und 1 l Wasser 4 Stunden im Autoklaven auf 150° erhitzt. Die Lösung bleibt ganz hell, wird angesäuert und mit Äther extrahiert. Durch Destillation werden 73 gr Säure erhalten. Siedepunkt 160—170° (15 mm).

Aus Acetessigester und Methylenmalonester. Bei der Anlagerung von Acetessigester an Acrylester erhielt *Vorländer*²⁾ nur schlechte Ausbeuten an Reaktionsprodukt, da er genötigt war, die Reaktion in der Wärme durchzuführen. Bei der Anwendung des reaktionsfähigeren Methylenmalonesters kann in der Kälte gearbeitet werden, es wird zwar dadurch die Bildung von Nebenprodukten vermieden³⁾, die Ausbeute blieb jedoch auch so unbefriedigend.



Zur auf 0° abgekühlten Lösung von 39 gr Acetessigester und 6,7 gr Natrium in 150 cm³ absoluten Alkohols wurde der auf 0° abgekühlte Methylenmalonester (50 gr, aus der festen Modifikation durch Destillieren frisch hergestellt) zugegeben; es trat geringe Erwärmung ein. Nach zweistündigem Stehen ist der stechende Geruch des Methylenmalonesters verschwunden. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes werden ausser unverändertem Acetessigester und einem geringen Zwischenlauf 31 gr des bei 185—195° (12 mm) siedenden 2-Ketopentan-3,5,5-tricarbonsäureäthylesters (XII.) erhalten. Letzterer zeigt bei der Rektifikation den Sdp. 198—200° (15 mm).

0,1262 gr Subst. gaben 0,2565 gr CO₂ und 0,0830 gr H₂O
 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (XII) Ber. C 55,63 H 7,28 %
 Gef. „ 55,46 „ 7,36 %

¹⁾ A. 278, 28 (1893).
 294, 318 (1896).

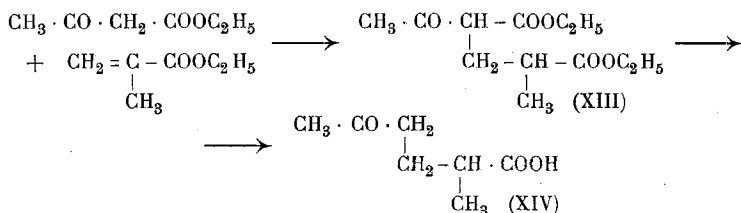
²⁾ A. 294, 318 (1896).

³⁾ *Vorländer*, A.

Der Ester liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in berechneter Menge die γ -Acetylbuttersäure.

Veresterung der γ -Acetylbuttersäure. Während man Laevulinester auch beim Kochen mit ziemlich starker alkoholischer Salzsäure in recht guter Ausbeute erhalten kann, wird der δ -Ketoester dabei weitgehend kondensiert¹⁾. Da aber die γ -Acetylbuttersäure gerade wie die Laevulinsäure sehr leicht verestert wird, kann der Ester durch Zusatz von ganz geringen Mengen Säure hergestellt werden. Es wurden so bei zweitägigem Kochen von 165 gr γ -Acetylbuttersäure in 500 cm³ absolutem Alkohol und 16 cm³ gesättigter alkoholischer Salzsäure, einstündigem Digerieren der Lösung mit gepulvertem Natriumbicarbonat, Abdestillieren des Alkohols im Ölbade, und Destillieren des Rückstandes, 140 gr Ester (Sdp. 110—115°, 12 mm) neben noch unveresterter Säure gewonnen.

2. 2-Ketohexan-5-carbonsäure (XIV).



Die noch unbekannte Säure wurde analog der Darstellung der γ -Acetylbuttersäure von *Vorländer*²⁾ durch Anlagern von Methacrylester an Acetessigester und Verseifung des Anlagerungsproduktes (XIII) hergestellt.

Darstellung des Methacrylesters. Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgendes Verfahren als vorteilhaft: 50 gr γ -Bromisobuttersäureester und 50 gr Chinolin³⁾ werden in einem zugestopften Destillierkolben mit Ansatz, der so gestellt wird, dass der Ansatz als Luftkühler wirkt, mit freier Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt, worauf das Gemisch infolge der Reaktionswärme einige Minuten von selbst siedet. Zum Schluss

¹⁾ *Vorländer*, A. **294**, 270 (1896) erhielt bei der Veresterung mit starker alkoholischer Säure eine ca. 33 %ige Ausbeute.

²⁾ A. **294**, 318 (1896).

³⁾ Die Angaben *Perkins*, dass bei der Anwendung von Diäthylanilin nach dem Vorschlag von *Blaise* und *Courtot* [C. r. **140**, 370 (1905)] Äthylbromid abgespalten wird, kann ich bestätigen. [Perkin, Soc. **99**, 762 (1911).]

wird noch zweimal mit freier Flamme aufgeköcht, und dann sofort im bereitgestellten Ölbade von 160° in starkem Wasserstoffstrom der Methacrylester abdestilliert. Das Thermometer zeigt einen Siedepunkt von 110—115°. In der mit Eis gekühlten Vorlage verdichten sich 21 gr Methacrylester (ber. 29 gr).

Anlagerung von Methacrylester an Acetessigester. Zu 18,6 gr Natrium, gelöst in 300 cm³ absolutem Alkohol, werden 105 gr Acetessigester zugegeben und nach dem Erkalten 91 gr des direkt nach obiger Methode dargestellten Methacrylesters. Nach 40-stündigem Stehen (bei längerem Stehen oder Erwärmen wird die Ausbeute noch schlechter¹⁾) wird mit Eisessig angesäuert und der Alkohol am Wasserbade abdestilliert. Beim Destillieren im Vakuum wird neben 66 gr unveränderten Acetessigesters (Sdp. unter 100°) ohne Zwischenfraktion 46 gr des bei 140—160° (12 mm) (24 % Ausbeute) siedenden 2-Ketohexan-3,5-dicarbonsäureäthylesters (XIII) erhalten. Bei nochmaligem Destillieren siedet die Hauptmenge bei 152—156° (12 mm).

0,1195 gr Subst. gaben 0,2592 gr CO₂ und 0,0892 gr H₂O

C₁₂H₂₀O₅ Ber. C 59,02 H 8,20 %

Gef. „ 59,17 „ 8,35 %

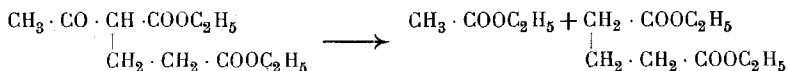
Das ganze Kondensationsprodukt wurde durch 1½-stündiges Kochen mit 50 cm³ konzentrierter Salzsäure und 80 cm³ Wasser verseift, wobei sich alles auflöst. Der durch Extrahieren mit Äther erhaltene Extrakt liefert beim Destillieren 13 gr des 2-Ketohexan-5-carbonesters (115—120°) und 13 gr der Säure (157—164°, 12 mm). (Theoretische Ausbeute = 27 gr Säure.) Der Ester siedet beim nochmaligen Destillieren bei 110—112° (13 mm).

0,1441 gr Subst. gaben 0,3298 gr CO₂ und 0,1199 gr H₂O

C₉H₁₆O₃ Ber. C 62,79 H 9,30 %

(entspr. XIV) Gef. „ 62,44 „ 9,31 %

¹⁾ Vorländer, A. 294, 318 (1896) empfiehlt die Reaktion durch kurzes Kochen zu Ende zu führen und gibt an, bei der Kondensation von Acetessigester und Acrylester eine Fraktion von Sdp. 100—140° (12 mm) erhalten zu haben, die aus Acetessigester bestehen soll. Darin ist aber hauptsächlich der durch Esterspaltung entstandene Glutarester enthalten. Kocht man längere Zeit, so wird das ganze Reaktionsprodukt zu Glutarester verseift.



Die Säure ist flüssig und siedet bei 157—159° (13 mm).

0,1135 gr Subst. gaben 0,2434 gr CO₂ und 0,0860 gr H₂O

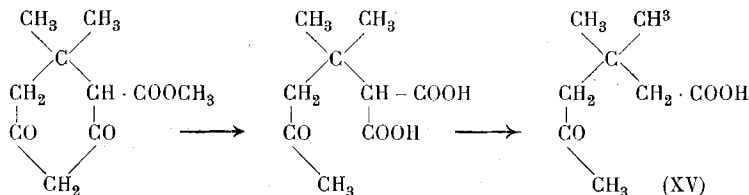
C₇H₁₂O₃ (XIV) Ber. C 58,33 H 8,33 %

Gef. „ 58,51 „ 8,48 %

Die Säure lässt sich nach der bei der γ -Acetylbuttersäure angegebenen Methode quantitativ verestern.

3. 2-Keto-4,4-dimethylpentan-5-carbonsäure (XV).

Diese Säure wurde schon von *Bredt*¹⁾ sowie von *Vorländer*²⁾ jedoch auf für präparative Zwecke ungeeignete Art gewonnen. Ich konnte sie in einfacher Weise durch Aufspaltung des Dimethyldihydro-resorcylicarbonester von *Vorländer*³⁾ durch Baryt zugänglich machen.



75 gr Natrium in 800 cm³ Methylalkohol, 450 gr Malonsäuremethylester und 320 gr Mesityloxyd wurden bis zur vollständigen Lösung des Natriummalonesters 10 Stunden gekocht, der Alkohol am Dampfbade möglichst abdestilliert und der Rückstand, bestehend aus dem Natriumsalze des Dimethyldihydro-resorcylicarbonesters, in 5 Liter Wasser aufgenommen und mit 1,5 Kilo krystallisiertem Baryumhydroxyd 24 Stunden im Autoklaven auf 150° erwärmt, solange, bis eine herausgenommene Probe beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure keine Krystalle von Dimethyldihydroresorcin mehr abscheidet (was nach 5—6-stündigem Erhitzen noch reichlich der Fall ist). Die ganze Masse wird am Dampfbade in einer Porzellanschale konzentriert, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und im Extraktionsapparate 3 Tage mit Äther extrahiert. Beim Destillieren des Extraktes im Vakuum tritt zuerst eine lang andauernde Kohlensäureentwicklung ein (Ölbade 150—160°), worauf die Ketonsäure

¹⁾ A. 299, 177 (1898).
314 (1892).

²⁾ A. 304, 1 (1899).

³⁾ A. 294, 253,

bei 150—155° (17 mm) überdestilliert. Ausbeute 310 gr dickes Öl. Die Säure lässt sich nach der beschriebenen Methode quantitativ verestern. Sdp. des Äthylesters 110—115° (13 mm), dünnflüssiges Öl¹⁾.

B. Kondensation der δ -Ketonester mit α -Bromisobuttersäureester.

1. 2-Ketopentan-5-carbonester und α -Bromisobuttersäureester.

190. gr des Bromesters und 150 gr Ketoester, gelöst in der doppelten Menge trockenen Benzols, werden mit 65 gr Zinkspänen (durch Erhitzen mit etwas Jod aktiviert) einige Zeit gekocht, wonach die Reaktion zum Teil von selbst weiter verläuft und schliesslich durch halbstündiges Erwärmen am Wasserbade zu Ende geführt wird. Das durch Versetzen mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure aufgearbeitete Produkt liefert beim Destillieren (15 mm) neben 40 gr unveränderten Ketoesters 122 gr eines Gemisches (Sdp. 150—180°, 12 mm) bestehend hauptsächlich aus dem δ -Lacton der 2,3-Dimethyl-3-oxy-2-carboxäthylhexan-6-carbonsäure (I) neben geringerer Menge des entsprechenden ungesättigten Dicarbonesters (II). Das Lacton wurde auch bei zweimaliger Destillation nicht vollständig frei vom Dicarbonester erhalten. Eine Fraktion vom Sdp. 176—177° (12 mm) wurde analysiert.

0,1332 gr Subst.	gaben 0,3114 gr CO ₂	und 0,1020 gr H ₂ O
0,1139 gr Subst.	gaben 0,2659 gr CO ₂	und 0,0870 gr H ₂ O
C ₁₂ H ₂₀ O ₄ (I)	Ber. C 63,17	H 8,77 %
	Gef. „ 63,80, 63,71%	„ 8,57, 8,55 %

2. 2-Ketohexan-5-carbonester und α -Bromisobuttersäureester.

Die Kondensation wurde nach obiger Vorschrift durchgeführt und dabei z. B. aus 12 gr Ketoester 12 gr des reinen δ -Lactons der 2,3-Dimethyl-3-oxy-2-carboxäthyl-heptan-6-carbonsäure (VIII) erhalten ohne nennenswerte Beimengung des ungesättigten Dicarbonesters (IX). Sdp. 169—171° (12 mm).

0,1526 gr Subst.	gaben 0,3595 gr CO ₂	und 0,1278 gr H ₂ O
C ₁₃ H ₂₂ O ₄ (VIII)	Ber. C 64,46	H 9,09 %
	Gef. „ 64,28	„ 9,36 %

¹⁾ Wurde schon von *Bredt* hergestellt. A. 299, 177 (1898).

3. *2-Keto-4,4-Dimethylpentan-5-carbonester und α -Bromisobuttersäureester.*

Aus 150 gr Ketoester und 160 gr Bromester mit 50 gr Zink wurde in der gleichen Weise neben ca. 30 gr unveränderten Ketoesters und eines geringen Zwischenlaufes, der sich durch nochmaliges Destillieren in Ketoester und Lactonester trennen lässt, im ganzen 151 gr des bei 170—175° (12 mm) siedenden δ -Lactons der 2,3,5,5-Tetramethyl-3-oxy-2-carboxäthylhexan-6-carbonsäure (XI) erhalten. Destillationsrückstand ca. 5 gr.

0,1012 gr Subst. gaben 0,2422 gr CO₂ und 0,0875 gr H₂O
 $C_{14}H_{24}O_4$ (XI) Ber. C 65,63 H 9,38 %
 Gef. „ 65,31 „ 9,67 %

C. *Aufspaltung der δ -Lactonester.*

1. *Herstellung des 2,3-Dimethyl-3-hexan-2,6-dicarbonsäureäthylesters (II).*

In die Lösung von 23 gr des Lactonesters (I) in 55 cm³ absoluten Alkohol werden 2 Moleküle gasförmigen Bromwasserstoffs eingeleitet und die Lösung einmal aufgeköcht. Das durch Fällen mit Wasser erhaltene Reaktionsprodukt ergibt beim Destillieren 19 gr des ungesättigten Esters II (150—160°, 12 mm). Bei nochmaliger Destillation liegt der Sdp. bei 153—157° unter 12 mm Druck. Stark ungesättigt.

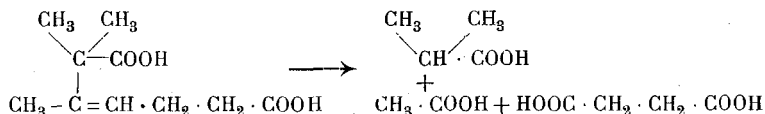
0,1032 gr Subst. gaben 0,2527 gr CO₂ und 0,0889 gr H₂O
 $C_{14}H_{24}O_4$ (II) Ber. C 65,63 H 9,38 %
 Gef. „ 65,54 „ 9,45 %

Verseifung des Esters. 95 gr des Esters wurden mit einer alkoholischen Lösung von 17,5 gr Natrium (etwas über 2 Molekül) 5 Stunden gekocht, mit Eisessig das Alkali abgestumpft und am Wasserbade der Alkohol abgedampft. Nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen. Diese erstarrt vollständig und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Äther bei 108—109°. Derbe Nadeln.

0,1297 gr Subst. gaben 0,2850 gr CO₂ und 0,0944 gr H₂O
 $C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 60,02 H 8,00 %
 (entspr. II) Gef. „ 59,94 „ 8,14 %

Im Gegensatz zu den β , γ -ungesättigten Säuren, die keine quaternäre Gruppe zwischen der Doppelbindung und dem Carboxyl haben, wird die Säure auch beim längeren Erhitzen mit verdünntem Alkali nicht umgelagert.

Oxydation der Säure. 2 gr wurden mit einer Lösung von 5 gr Kaliumpermanganat in 100 cm³ Wasser und etwas Soda-lösung unter Wasserkühlung geschüttelt, wobei nach einer halben Stunde Entfärbung eintritt. Weitere 5 gr Permanganat wurden in zwei Tagen entfärbt (zusammen 10 Atom Sauerstoff). Nach dem Entfärben des Reaktionsgemisches durch schweflige Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Extraktionsapparate mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des mit Natriumsulfat getrockneten Extraktes kann durch Ausziehen mit tief siedendem Petroläther ein Gemisch niedriger Fettsäuren (Essigsäure, Isobuttersäure) entfernt werden; ungelöst bleiben reichliche Mengen schon im rohen Zustande ganz reiner Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt und Mischprobe 184°. Oxal-säure, deren Anwesenheit auf α , β -ungesättigte Säure hindeuten würde, ist nicht einmal durchs Calciumsalz nachweisbar.



2. Herstellung des 2,3-Dimethyl-3-hepten-2,6-dicarbon-säureäthylesters (IX).

Aus 12 gr Lactonester (VIII) in 40 cm³ absolutem Alkohol wurde durch Behandeln mit Bromwasserstoff wie bei dem homo-logen Ester 10 gr des bei 153—157° (12 mm) siedenden unge-sättigten Esters (IX) erhalten.

0,1154 gr Subst. gaben 0,2807 gr CO₂ und 0,1002 gr H₂O

C₁₅H₂₆O₄ (IX) Ber. C 66,67 H 9,63 %

Gef. „ 66,37 „ 9,71 %

Durch Verseifung mit Alkali wurde, wie oben beschrieben, die Säure dargestellt. Sie ist leichter löslich als die homologe Säure und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther bei 84—85°.

3. Versuche zur Aufspaltung des δ -Lactons der 2,3,5,5-Tetramethyl-3-oxy-2-carboxäthyl-hexan-6-carbonsäure (XI).

- a) Mit *Bromwasserstoff* in alkoholischer Lösung wurde unter verschiedenen Bedingungen (in der Kälte, durch kurzes oder langes Kochen; in verdünnter und konzentrierter Lösung; Erhitzen des mit Bromwasserstoff behandelten Oels mit Pyridin) jeweils der unveränderte Lactonester (Sdp. 170°, 12 mm) zurückgewonnen.
- b) Durch Behandeln mit *Phosphorpentabromid* in der Kälte wie in der Wärme (auch nachheriges Erhitzen mit Pyridin) wird der Lactonester nicht verändert.
- c) Mit *Jodwasserstoff*. Der Lactonester in alkoholischer Lösung wurde einmal zu fertigem Phosphortrijodid zugegeben, wobei heftige Reaktion unter Aufkochen stattfindet und dann noch einen Tag am Wasserbade erhitzt; ferner wurde zur alkoholischen Lösung des Lactonesters roter Phosphor zugesetzt und das Jod allmählich in der Kälte eingetragen. In beiden Fällen bleibt der Lactonester in der Hauptsache unverändert. Analyse des so zurückgewonnenen Lactonesters:

0,0972 gr Subst. gaben 0,2331 gr CO₂ und 0,0838 gr H₂O

C₁₄H₂₄O₄ Ber. C 65,63 H 9,38 %

Gef. „ 65,43 „ 9,64 %

- d) Mit *Cyankalium*. Beim Erhitzen mit fein gepulvertem überschüssigem Cyankalium tritt zum Teil Spaltung in die Ausgangsmaterialien (Isobuttersäureester und Ketonsäure), hauptsächlich aber Verharzung ein.
- e) Mit *Natriumhydroxyd*. Bei eintägigem Stehen des Lactonesters in alkoholischer Lösung mit genau 1 Mol. Natriumhydroxyd bleibt die Lösung alkalisch, ebenso als sie hierauf zur Trockne verdampft wurde. Beim Erhitzen des Rückstandes im Trockenschrank auf 150° tritt Spaltung in die Ausgangskörper ein.

D. Herstellung der Polymethylcyclohexenone.

1. Δ^2 -1,1,2-Trimethyl-cyclohexen-6-on (IV).

20 gr des ungesättigten Esters (II) wurden mit 2,1 gr gepulvertem Natrium 4 Stunden in Benzollösung gekocht, wobei Schwarzfärbung und teilweise Verharzung eintritt. Da durch verdünntes Alkali keine vollständige Trennung des Kondensationsproduktes erzielt werden konnte, wurde nach dem Ansäuern das ganze Produkt im Vakuum destilliert. Man erhält so 3 gr einer bei 140—160° siedenden Fraktion, die den Ketoester (III) enthält. Der Rest besteht aus hochsiedenden Kondensationsprodukten. Bei zweitägigem Stehen der obigen Fraktion mit verdünnter alkoholischer Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure wurde etwa 0,5 gr des bei 85—90° (12 mm) siedenden Ketons erhalten, das nicht ganz rein hergestellt werden konnte. Es gibt

ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 168—171° schmilzt.

2. Δ^4 -1,1,2-Trimethyl-cyclohexen-6-on (V).

48 gr der ungesättigten Säure (II) wurden mit 50 gr Essigsäureanhydrid 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf im Ölbade die gebildete Essigsäure langsam abdestilliert und mit dem restlichen Essigsäureanhydrid noch 5 Stunden im Ölbade (190—200°) erhitzt. Schliesslich wurden im Vakuum die flüchtigen Produkte abdestilliert und der Rückstand, langsam die Temperatur steigernd (bis 280°), zersetzt. Der überdestillierte Anteil wurde zur Entfernung der Säuren mit Alkali ausgezogen und die neutralen Produkte destilliert. Neben etwas Höhersiedendem wurden 9 gr des bei 85—90° (14 mm) siedenden Ketons erhalten.

0,0840 gr Subst. gaben 0,2400 gr CO₂ und 0,0777 gr H₂O

C₉H₁₄O (V) Ber. C 78,25 H 10,14 %

Gef. „ 77,94 „ 10,35 %

Von dem Anhydrid der Säure (II) wurde vor der Zersetzung eine Probe in die Säure zurückverwandelt, sie ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit der Ausgangssäure identisch (108 bis 109°). Das Semicarbazon des Ketons entsteht sehr rasch und schmilzt bei 185—187° (aus Alkohol).

1,1,2-Trimethyl-cyclohexan-6-ol (X). Mit Zink und Eisessig lässt sich das Keton V nur schlecht reduzieren und es wird so auch bei langem Behandeln zum grössten Teil unverändert zurückgewonnen. Durch Natrium und Alkohol wird es aber glatt in den gesättigten Alkohol übergeführt. 2,2 gr Keton wurden mit 2 gr Natrium und 20 cm³ Alkohol (beide in Portionen zugesetzt) durch Erhitzen auf dem Wasserbade (während 3 Stunden) und Zersetzen der letzten Natriumreste durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser reduziert. Das durch Fällen mit Wasser abgeschiedene Öl wurde nach eintägigem Stehen mit Semicarbazid (zur Abtrennung event. nicht reduzierten Ketons) durch Wasserdampf abgetrieben und siedet bei 85—87° (15 mm).

0,0789 gr Subst. gaben 0,2197 gr CO₂ und 0,0875 gr H₂O

C₉H₁₈O Ber. C 76,05 H 12,68 %

Gef. „ 75,97 „ 12,41 %

Der Alkohol enthält noch geringe Mengen ungesättigter Substanz, die durch verdünnte Bromlösung nachgewiesen wurde.

Die Analyse des Vorlaufs ergab auch Werte, die auf das Vorhandensein von etwas ungesättigtem Alkohol, herrührend von geringen Mengen des β, γ -ungesättigten Ketons IV im Ausgangsketon, hindeuten.

3. Δ^2 -1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexen-6-on (VI).

9,5 gr des ungesättigten Esters (II) wurden in 20 cm³ Xylol mit 1,2 gr gepulvertem Natrium 3 Stunden im Ölbade gekocht, nach dem Zusatz von 9 gr Jodmethyl noch 3 Stunden am Wasserbade erwärmt, hierauf angesäuert und ausgeäthert. Beim Destillieren bleibt die Hauptmenge als Rückstand und es werden nur 1,5 gr einer bei etwa 150° siedenden Substanz erhalten (bestehend zum Teil aus dem Methylketoester). Durch Verseifen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge wurde daraus das bei 90° (12 mm) siedende Keton dargestellt.

0,1025 gr Subst. gaben 0,2958 gr CO₂ und 0,0972 gr H₂O
 $C_{10}H_{16}O$ (VI) Ber. C 78,96 H 10,53 %
 Gef. „ 78,74 „ 10,61 %

Das nach eintägigem Stehen quantitativ entstehende Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 196—197°.

4. Δ^4 -1,1,2,5-Tetramethyl-cyclohexen-6-on (VII).

Aus der ungesättigten Säure (IX) wurde nach der bei der homologen Säure (II) beschriebenen Methode übers Anhydrid das Keton hergestellt. Aus 8 gr Säure können so 2,4 gr des bei 80—85° (13 mm) siedenden Ketons erhalten werden.

0,0878 gr Subst. gaben 0,2540 gr CO₂ und 0,0842 gr H₂O
 $C_{10}H_{16}O$ (VII) Ber. C 78,96 H 10,53 %
 Gef. „ 78,92 „ 10,83 %

Nach zweitägigem Stehen des Ketons mit Semicarbazid ist es praktisch vollständig unverändert und auch nach 10 Tagen sind neben etwas Krystallen noch grosse Mengen Öl vorhanden. Erst nach 3 Wochen ist das Semicarbazon fast vollständig gebildet. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 178—179°. (Mischprobe mit dem bei 196° schmelzenden Semicarbazon des Ketons VI = ca. 165°).

Beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol bildet sich aus dem Keton der gesättigte Alkohol, welcher einen dem Fenchylalkohol ähnlichen schimmeligen Geruch besitzt. Er konnte aber wohl wegen der Beimengung von geringen Mengen des β , γ -ungesättigten Alkohols und unreduzierter Ketone, die sich nicht abtrennen lassen, in analysenreiner Form nicht erhalten werden.

Zusammenfassung:

1. Es wird eine Methode beschrieben zur Herstellung von Polymethylcyclohexenonen des Ironotypus.
2. Im Verlauf der Untersuchung wurden Beispiele aufgefunden für folgende Erscheinungen:
 - a) Unter analogen Verhältnissen ist der γ -Lactonring beständiger als der δ -Lactonring.
 - b) Durch zunehmende Zahl und Gewicht der Substituenten wächst die Stabilität des Lactonringes.
 - c) Der Cyclohexenonring bildet sich schwerer als der Cyclohexanonring sowohl bei der Kondensation der Dicarbonester durch Natrium, wie auch bei der Destillation der Anhydride.
 - d) Bei dem α , β -ungesättigten Keton Formel VII scheint die benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls zu vermindern.

Während *a* und *b* bekannte Erscheinungen betrifft, liegen bezüglich *c* nur wenige Beispiele vor. Die Beobachtung *d* ist vereinzelt und bedarf weiterer Aufklärung.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

A propos de la formation de l'ammoniaque aux températures élevées

par

E. Briner.

(31. XII. 18.)

Nous avons eu, à plusieurs reprises, l'occasion d'étudier dans un autre recueil¹⁾, le mécanisme des réactions chimiques aux températures élevées en milieu gazeux et tout particulièrement celui de la formation de l'ammoniaque par les décharges électriques. En complément à une note précédente²⁾, nous croyons devoir revenir sur cette dernière question, à propos de recherches que lui a consacrées récemment E. B. Maxted³⁾ et qui nous paraissent apporter un nouvel élément de discussion.

Se fondant sur les relations proposées par Haber⁴⁾ pour le calcul de l'équilibre de l'ammoniaque à différentes températures, cet auteur prévoit que, avec l'élévation de la température, les concentrations d'équilibre de ce corps, qui décroissent assez régulièrement, comme on sait, jusqu'à 1000° environ, finiront cependant par atteindre un minimum, à partir duquel elles augmenteront de plus en plus rapidement. Pour l'extrapolation E. B. Maxted utilise les 2 formules :

$$a) \log K = \frac{2215}{T} - 3,625 \log T + 0,000307 T + 0,29 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,82$$

$$b) \log K = \frac{2098}{T} - 2,5088 \log T - 0,0001006 T + 0,186 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,1,$$

dans lesquelles

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

et il en tire les valeurs suivantes pour les constantes d'équilibre K :

¹⁾ Voir plus loin la bibliographie des articles parus dans le J. Ch. phys.

²⁾ Helv. **2**, 95 (1919).

³⁾ Maxted, Soc. **113**, 386 et 168 (1918).

⁴⁾ Haber, Z. El. Ch. **20**, 597 (1914); Thermodynamics of Technical Gas Reactions, 204.

T	K. 10 ⁴ (a)	K. 10 ⁴ (b)
1000	5,7	5,7
2000	0,78	0,26
3000	3,03	0,28
4000	152,0	1,5

D'après ces calculs, il semble qu'à partir d'une certaine température, l'équilibre se modifie en faveur de l'ammoniaque. De fait, l'auteur a obtenu des concentrations de NH_3 atteignant 1,5%, en soumettant des mélanges azote-hydrogène à l'action de températures élevées, réalisées soit par le chalumeau oxydrique, soit par les décharges électriques, alors que, selon les travaux de *Haber*, déjà à 1000° la concentration d'équilibre de NH_3 à la pression atmosphérique est extrêmement faible (0,0045%). Jusqu'à quel point est-il légitime de déduire de ces formules la conséquence, placée par *E. B. Maxted* à l'origine de ses recherches et qui aboutit au renversement de l'équilibre de l'ammoniaque aux températures supérieures à 2000° environ?

Il faut tout d'abord remarquer que les accroissements présumés de concentration sont dus, dans l'application de ces formules, à l'influence des termes additifs en T et particulièrement à ceux en T^2 . Or, dans les relations qui représentent l'équilibre chimique en fonction de la température, le seul terme qui ait une signification physique vraiment importante, est le premier. C'est lui qui figure dans l'équation de *van't Hoff*:

$$\left(\frac{d \log K}{d T} = - \frac{Q}{RT^2} \right)$$

sous sa forme intégrée $\log K = \frac{Q}{RT} + \text{const.}$ (Q tonalité thermique),

équation qui est la traduction du principe de l'équilibre mobile et se trouve à la base de toutes les formules de ce genre. Les autres termes, et plus spécialement celui en T^2 , ont un caractère plutôt correctif; de ce fait, il n'est guère possible de leur accorder une très grande créance, pour peu qu'on s'écarte par trop des régions où ils ont été soumis à l'épreuve de l'expérience. On peut s'en convaincre, dans le cas particulier, par les

résultats que fournissent les deux relations proposées: Jusqu'à $T = 1000$ (température jusqu'à laquelle les deux formules ont été confrontées avec l'expérience), ces résultats sont très voisins, mais au dessus et au fur et à mesure que la température s'élève, ils divergent de plus en plus: à $T = 2000$, leur rapport est de $3/1$, à $T = 3000$, de $10/1$ et à $T = 4000$, de $150/1$.

En procédant sur ces formules à des extrapolations étendues, sans examiner parallèlement les modifications que peut subir le mécanisme lui-même du phénomène, on arrive à en déduire des conséquences qui sont difficilement admissibles. C'est ainsi qu'en poussant encore un peu le raisonnement précédent, on devrait conclure à une transformation pratiquement complète d'un mélange $N_2 + 3H_2$ en ammoniacque, à des températures suffisamment élevées; avec la formule (a), ce point serait atteint déjà vers 6000° , c'est-à-dire à des températures qui n'ont rien d'excessif. En raison de l'influence exceptionnelle exercée par le terme additif en T^2 , l'ammoniacque deviendrait donc un composé particulièrement stable aux températures très élevées; ce pourrait être un constituant des astres les plus chauds renfermant les éléments azote et hydrogène. Partant d'une base aussi fragile que l'exactitude d'un terme numérique, contrôlée dans des limites restreintes, il ne paraît guère permis d'entrer dans une voie conduisant à des conséquences aussi importantes.

A propos du renversement d'équilibre qu'éprouverait l'ammoniacque, en vertu duquel ce corps se comporterait comme un composé endothermique, à partir de températures suffisamment élevées, il n'est peut-être pas superflu de rappeler ici les remarques qui ont été faites¹⁾ sur les propriétés des corps endothermiques aux hautes températures et sur le danger qu'il y a, en particulier, à considérer leur stabilité en s'en tenant purement aux formules établies pour caractériser leur équilibre à des températures modérées. A en croire ces formules, les milieux gazeux, aux températures très élevées, devraient renfermer, à des concentrations de plus en plus fortes, des composés tels que ozone, oxydes d'azote, chlorure d'azote, etc.; autrement dit, le milieu deviendrait de plus en plus complexe avec l'élévation de la température. Cette conclusion heurte le sens chimique, habitué à

¹⁾ Briner, J. Ch. phys. 12, 109 (1914) et 13, 465 (1915).

concevoir la destruction des édifices moléculaires par l'action de chaleurs suffisamment intenses; elle est, de plus, en contradiction avec l'analyse spectrale qui prouve la nature élémentaire et non complexe des corps existant sur les astres les plus chauds. Toutes ces difficultés disparaissent, si l'on fait intervenir la dissociation des molécules en atomes, à partir desquels les composés sont tous fortement exothermiques, grâce à la très grande affinité des atomes les uns pour les autres.

C'est en se basant sur cette action des atomes que l'on peut interpréter aussi le mécanisme de la genèse de l'ammoniaque à partir de ses éléments sous l'effet des températures élevées¹⁾. Ce composé prendrait naissance dans les régions relativement froides, où il est plus stable, par réaction entre les atomes parvenus dans ces régions par diffusion. A côté de la formation à partir des atomes N et H, qui développe le plus d'affinité — la chaleur de formation de NH_3 à partir des atomes est de l'ordre de 250 Cal.,²⁾ au lieu de 12 Cal. à partir des molécules — il y a lieu de tenir compte aussi de la formation à partir des atomes N et des molécules H_2 ou des atomes H et des molécules N_2 ³⁾; celle-ci, bien que moins aisée, doit néanmoins s'opérer beaucoup plus facilement que la formation à partir des molécules seulement. Quant à la production de ces atomes, elle s'effectue par dissociation des molécules à températures élevées, dont il existe toujours, dans les milieux gazeux, une certaine proportion qui croît avec l'intensité de la source de chaleur utilisée. Pour l'hydrogène, en particulier, les températures qui correspondent à la présence, déjà à l'état d'équilibre, de proportions appréciables d'atomes H, ne sont pas si hautes qu'on ne le supposait il y a quelques années; selon des mesures récentes, à 3000°, près de 20% des molécules d'hydrogène seraient dissociées en atomes⁴⁾. L'ammoniaque se formerait ainsi, par l'action de températures très

¹⁾ Briner, J. Ch. phys. **12**, 526 (1914); *ibid.* **13**, 18 (1915); Arch. Gen. **43**, 423 (1917) et Briner et Baerfuss, Helv. **2**, 95 (1919).

²⁾ Briner, J. Ch. phys. **13**, 472 (1915).

³⁾ Dans l'étude du mécanisme de la formation de NO à partir de ses éléments, Ph.-A. Guye a envisagé aussi l'action réciproque des molécules N_2 , O_2 et des atomes N, O. Voir sur ce sujet: O. Dony-Hénault, H. Gall et Ph.-A. Guye, Principes et applications de l'Electrochimie, Paris 1904, p. 594.

⁴⁾ Langmuir, Am. Soc. **37**, 1417 (1914); Isnardi, Z. El. Ch. **21**, 405 (1915).

élevées, grâce à un phénomène d'ordre cinétique, plutôt que par une réaction équilibrée dans les zones mêmes où règnent ces températures élevées, comme l'indique *E. B. Maxted*.

Contre cette dernière interprétation parlent d'ailleurs plusieurs faits expérimentaux observés par l'auteur et ses collaborateurs, notamment: 1° Concentrations en NH_3 atteignant près de 5% obtenues dans un mélange azote-hydrogène, soumis à l'arc électrique¹⁾, à la pression atmosphérique. Il est difficile d'admettre que des proportions aussi élevées d'ammoniaque aient pu échapper à la destruction durant leur passage dans les zones relativement étendues où règnent les températures modérées qui, comme l'expérience l'a démontré, sont néfastes à l'existence de ce corps; 2° Améliorations de la production de l'ammoniaque en opérant sous des pressions inférieures à 1 atm. et en présence d'excès d'azote²⁾. Selon les lois de l'équilibre, la dépression et la dilution devraient en effet agir défavorablement.

A un autre point de vue, on doit remarquer le grand intérêt théorique des expériences de *Maxted* se rapportant à la formation de l'ammoniaque par la flamme oxhydrique, soit à l'aide d'une source purement thermique de températures élevées. Rapprochée de la synthèse de ce corps opérée par l'arc électrique, rapprochée aussi de la production de l'oxyde d'azote et de l'ozone, tant par la chaleur seule que par les décharges électriques, cette formation vient, une fois de plus, à l'appui de la théorie d'après laquelle, dans les phénomènes chimiques dus aux décharges électriques, les actions purement thermiques entrent pour une bonne part.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, Octobre 1918.

1) *Briner et Kahn*, J. Ch. phys. **12**, 534 (1914).

2) *Briner et Mettler*, J. Ch. phys. **6**, 137 (1908). *Briner et Baerfuss*, loc. cit.

Note sur la préparation de la glycérine par fermentation

par

Karl Schweizer.

(3. I. 19.)

En 1857 déjà, *Pasteur*¹⁾, au cours de ses recherches classiques, avait trouvé que, pendant la fermentation alcoolique, il se forme de la glycérine comme produit accessoire; il avait obtenu un rendement de 3,60 — 3,64 parties pour 100 parties de sucre fermenté. Plus tard *Laborde* avait démontré que la quantité de glycérine formée varie suivant la quantité et la race des levures et était arrivé jusqu'à 7,75 gr. de glycérine en partant de 100 gr. de sucre. La quantité de glycérine formée dépend aussi des conditions de vie des levures: dans un milieu riche en matières nutritives, on en obtient davantage que dans un milieu qui offre aux levures des conditions de vie peu favorables. On avait en outre observé que la production de glycérine ne dépend pas de la formation d'alcool éthylique et n'en est pas corrélative.

F. Ehrlich avait supposé que cet alcool polyvalent pouvait se former à partir de certains acides aminés, comme c'est le cas pour l'alcool amylique et d'autres. On avait aussi songé à l'attribuer à la matière grasse, que l'on trouve dans les cellules des levures sous forme de petites gouttelettes; mais *Buchner* et *Meisenheimer*²⁾ avaient démontré que la quantité de glycérine formée était beaucoup plus grande que celle qui aurait correspondu aux acides gras libres qui pouvaient entrer en ligne de compte et en avaient conclu que la glycérine des liquides fermentés doit avoir une autre origine. *Oppenheimer*³⁾ avait prouvé que la glycérine peut se former par réduction d'aldéhyde glycérique et de dioxycétone; or, ces deux corps se forment précisément pendant la fermentation alcoolique, et différentes hypothèses en font des produits intermédiaires de la transformation du sucre en alcool. Il paraissait donc plausible qu'en faisant agir un réducteur sur ces corps en voie de formation, ou à l'état naissant, on devait pouvoir les éliminer du cycle de la fermentation alcoolique sous forme de glycérine.

¹⁾ C. R. 45, 2, 1913 (1857). ²⁾ B. 43, 1782 (1910). ³⁾ H. 89, 63 (1914).

La glycérine ayant acquis pendant la guerre une très grande importance, nous avons fait dans cette voie quelques essais d'ordre technique, dans la *Distillerie et Fabrique de Levures Moskovits Mör és fia S. A.* sur la proposition de son directeur général; les essais ont été continués dans le laboratoire de la *Brasserie Haldengut*, mis gracieusement à ma disposition par mon ami, le *Dr. Georg Schoellhorn*, ainsi que dans mon laboratoire privé à Winterthour.

La plus grande difficulté fut de trouver une *race de levure* qui pût supporter de fortes doses de sels, les levures étant généralement des organismes très sensibles. Ce n'est qu'en nous servant d'une levure pressée technique, préparée avec de la mélasse, que nous avons obtenu des résultats satisfaisants. Il nous fallut en même temps trouver un réducteur qui n'empêchât pas le développement des levures.

Pour étudier la *réduction acide* nous avons fait l'essai suivant: après avoir stérilisé une solution de 64 gr. de saccharose dans 200 cm³ d'eau, nous y avons ajouté 1 gr. de sulfate d'ammonium comme source azotée nécessaire au développement de la levure, et 26 gr. de poussière de zinc comme réducteur; après avoir faiblement acidifié par de l'acide sulfurique dilué, nous avons fait fermenter avec 6 gr. de levure pressée; pendant toute la fermentation, la réaction était maintenue à l'état faiblement acide et la température n'est pas descendu au-dessous de 25°. L'analyse faite au début de la fermentation avait donné:

Saccharomètre: 32% de sucre;

Acidité: 20 cm³ de liquide neutralisent 0,26 cm³ de soude normale;

Nombre de *Soerensen*¹⁾: 10 cm³ de liquide correspondent à 3,6 cm³ de soude dixième normale.

La température initiale était de 27,5°; mais après 6 heures elle était descendu à 25° et on ne pouvait constater aucun développement de la levure. Pour chercher à favoriser ce développement, nous avons encore ajouté 0,5 gr. de biphosphate d'ammonium, 0,1 gr. de sulfate de magnésium et une trace de sulfate de potassium. La détermination des principaux facteurs donna alors:

¹⁾ Voir *K. Schweizer*, Schw. Ch. Z. 2, 26 (1918).

Saccharomètre: 32⁰/o de sucre;

Acidité: 20 cm³ de liquide neutralisent 0,28 cm³ de soude normale;

Nombre de *Soerensen*: 10 cm³ de liquide correspondent à 3,8 cm³ de soude dixième normale.

C'est seulement après 10 heures que la fermentation commença lentement sans devenir intense, même après 24 heures. Les cellules étaient pourtant encore vivantes (essai de coloration au Bleu de méthylène), mais le microscope ne permit de déceler qu'un développement très minime de la levure. Je me suis donc décidé à diluer la solution avec de l'eau, et à chauffer à nouveau à 30,5⁰, de manière à avoir:

Saccharomètre: 16⁰/o de sucre;

Acidité: 20 cm³ de liquide neutralisent 0,25 cm³ de soude normale;

Nombre de *Soerensen*: 10 cm³ de liquide correspondent à 1,9 cm³ de soude dixième normale.

Au milieu ainsi dilué, on ajouta encore 10 gr. de levure pressée; l'intensité de la fermentation est resté minime; après 48 heures elle s'est complètement arrêtée. L'analyse fournit les résultats suivants:

Saccharomètre: 11,4⁰/o de sucre;

Acidité: 20 cm³ de liquide sont neutralisés par 0,10 cm³ de soude normale;

Nombre de *Soerensen*: 10 cm³ de liquide correspondent à 0,8 cm³ de soude dixième normale.

La fermentation était donc resté très incomplète et il nous fallut renoncer à opérer la réduction en milieu acide.

Les levures ne supportant pas une réaction alcaline, il ne restait qu'à essayer la *réduction en milieu aussi neutre que possible*. Ces conditions sont remplies par l'emploi de sulfite de sodium en présence de craie en poudre. On dissout p. ex. 64 gr. de saccharose de manière à avoir une solution à 14⁰/o à laquelle on incorpore, après avoir stérilisé, 0,1 gr. de sulfate d'ammonium, 0,1 gr. de biphosphate d'ammonium, 0,1 gr. de sulfate de magnésium et finalement du carbonate de chaux pulvérisé. On fait fermenter avec 6 gr. de levure en maintenant une température d'environ 30⁰: le développement de la levure commence après 4 heures. Entre temps on a préparé une solution de 13 gr. de sulfite de

sodium, 0,8 gr. de sulfate d'ammonium et 0,8 gr. de biphosphate d'ammonium, dans 120 cm³ d'eau; toutes les demi-heures, on ajoute 5 cm³ de cette solution au liquide en fermentation, jusqu'à introduction de la quantité entière; on observe ainsi une très bonne fermentation qui se termine dans l'espace de deux jours. Malgré la présence du carbonate de chaux, il y a cependant production d'acidité jusqu'à 0,6 cm³ d'acide normal pour 20 cm³ de liquide.

Ayant trouvé ainsi un réducteur approprié, nous nous occupâmes d'étudier l'influence de la concentration sur la marche de la fermentation, et à cet effet nous nous servîmes des solutions suivantes:

- 1^o Solutions de saccharose à forte et à faible concentrations (20‰ et 5‰);
- 2^o Solution nutritive: 2,5 gr. de sulfate d'ammonium, 2,5 gr. de biphosphate d'ammonium et 0,5 gr. de sulfate de magnésium, le tout dissous dans de l'eau et amené à 300 cm³;
- 3^o Solution réductrice: 17 gr. de sulfite de sodium dans 100 cm³ d'eau.

Ces diverses solutions ont été stérilisées par chauffage au bain-marie pendant une nuit et après refroidissement additionnées pour chaque essai de 5 gr. de levures pressées.

A. Solution sucrée à 20‰.

Temps	‰ Sucre	Température	Solution nutritive	Solution réductrice
1 ^{er} jour	18,9	22 ^o	30 cm ³	20 cm ³
2 ^{me} "	—	—	—	—
3 ^{me} "	12,8	25 ^o	30 cm ³	30 cm ³
4 ^{me} "	5,6	26 ^o	25 cm ³	20 cm ³
5 ^{me} "	3,9	25 ^o	30 cm ³	25 cm ³
6 ^{me} "	4,3	26 ^o	—	—

Il a ainsi été ajouté en tout 115 cm³ de la solution nutritive et 95 cm³ de la solution réductrice pour un volume initial de 500 cm³ qui est monté le sixième jour à 670 cm³. Le développement des levures n'a pas été très vif. Pour déterminer la quantité de glycérine formée, on s'est servi de la méthode

usuelle pour le dosage dans le vin. 100 gr. de sucre avaient fourni 4,5 gr. de glycérine.

B. Solution sucrée à 5^o/o.

Temps	°/o Sucre	Température	Solution nutritive	Solution réductrice
1 ^{er} jour	4,9	22 ^o	30 cm ³	20 cm ³
2 ^{me} "	—	—	—	—
3 ^{me} "	2,3	25 ^o	30 cm ³	30 cm ³
4 ^{me} "	3,8	26 ^o	25 cm ³	20 cm ³
5 ^{me} "	4,2	25 ^o	—	—

Le sucre a été dosé, comme dans l'essai précédent, au moyen du saccharomètre de *Balling*. La densité de la solution avait augmenté, ce qui est dû aux sels ajoutés et aux produits de la fermentation. La quantité de solution nutritive ajoutée était de 85 cm³ et celle de la solution réductrice de 70 cm³. Le développement des levures avait été assez bon, mais s'était déjà ralenti le quatrième jour. Le volume qui au commencement était également de 500 cm³ avait finalement atteint 630 cm³. Tandis qu'en solution sucrée concentrée, on avait trouvé 0,67 gr. de glycérine dans 100 cm³ de liqueur fermentée, l'analyse conduisit à 0,32 gr. de glycérine formée pour 100 cm³ à partir de la solution diluée. Le rendement est ainsi de 8,0 gr. de glycérine pour 100 gr. de sucre. Une forte concentration n'est donc pas favorable à la formation de cet alcool polyvalent.

Mais, comme nous l'avons vu au début, des rendements de cet ordre peuvent être atteints en l'absence de réducteur spécial par le simple processus biologique. Il était donc nécessaire pour réaliser un progrès de faire de nouveaux essais en présence d'une *dose plus forte de sulfite*. Dans ce but nous avons dissous 40 gr. de saccharose, 2 gr. de biphosphate d'ammonium et 1 gr. de phosphate dipotassique dans 400 cm³ d'eau, et introduit cette solution dans l'appareil de *Hayduck*, qui sert à déterminer le pouvoir fermentatif des levures. Après avoir incorporé à cette solution 10 gr. de levure pressée, nous avons attendu que la fermentation commençât à se faire remarquer, après quoi nous avons encore introduit 30 gr. de sulfite de sodium. Après 24 heures, la fermenta-

tion était terminée; une odeur intense de vanilline se dégageait de la solution; l'acide carbonique dégagé était de 800 cm³ et 100 gr. de sucre avaient donné 21,30 gr. de glycérine comme moyenne de plusieurs essais.

Certaines actions biologiques de la levure étant accélérées par la présence d'*oxygène*, il nous a paru intéressant de savoir si ce serait aussi le cas pour la fermentation qui nous occupait. Comme dans l'essai précédent, nous introduisîmes dans l'appareil de *Hayduck* une solution de 50 gr. de saccharose dans 500 cm³ d'eau et 10 gr. de levure pressée, en ajoutant 30 gr. de sulfite en trois fois. Il se dégagait un volume de 1820 cm³ d'acide carbonique et la fermentation, sans aération, se termina dans les 24 heures. Le volume final était de 520 cm³ et la détermination de la glycérine donna un résultat de 9,36 gr., ce qui correspond à 18,72 gr. pour 100 gr. de sucre.

Un essai identique fût fait dans un flacon laveur, dans lequel on faisait circuler un courant d'air stérilisé. Après la fermentation, le volume du liquide était de 630 cm³ avec 0,75% de glycérine; il ne s'était donc formé dans ce cas que 9,44 gr. de glycérine à partir de 100 gr. de saccharose. On obtient donc sans aération le double de glycérine. Ce résultat était à prévoir, l'aération favorisant l'oxydation et empêchant par suite la réduction de l'aldéhyde glycérique et de la dioxycétone.

C'est d'après cette méthode au sulfite de sodium, que pendant la guerre qui vient de se terminer, certains pays belligérants ont préparé industriellement leur glycérine.

Winterthour. Décembre 1918.

Analysen alter Weine.

1834er Yvorne und 1840er Glacier

von

W. I. Baragiola-Zürich und O. Schuppli-Bern.

(5. I. 19.)

Den Untersuchungen alter Weine, die der eine von uns mit *Ch. Godet* bisher veröffentlicht hat¹⁾, reihen wir zwei weitere Analysen von alten Schweizerweinen an. Die wissenschaftliche analytische Erforschung des Weines ist im letzten Jahrzehnt so weit gefördert worden, dass wir glauben dürfen, ein Bild ihres heutigen Entwicklungszustandes, an Hand eines solchen Beispielen gegeben, könne auch über die lebensmittelchemischen Fachkreise hinaus einiges Interesse erwecken. Daher berichten wir im folgenden kurz über den Gang und die Ergebnisse zweier derartiger Analysen, verzichten indessen darauf, an dieser Stelle auch das weinfachlich Interessante hervorzuheben. Der wissenschaftliche Wert der Untersuchung von einzelnen Flaschen alter Weine ist speziell in dem damit geleisteten Beweise zu erblicken, dass die chemische Weinforschung nach und nach doch soweit fortgeschritten ist, um an ganz wenig Untersuchungsmaterial immerhin die Gewinnung eines recht tiefen Einblickes in den analytischen Aufbau des Getränkes zu ermöglichen.

Es lagen uns zur Untersuchung vor eine Flasche 1834er Yvorne²⁾ und eine Flasche 1840er Glacier³⁾. Über die Geschichte der Weine war nichts zu ermitteln, was für die vorliegende Darstellung von besonderem Interesse wäre.

Die Weine wurden zunächst der sogenannten Handelsanalyse oder gewöhnlichen Analyse gemäss den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuches⁴⁾ unterworfen:

¹⁾ W. I. Baragiola und Ch. Godet, 1781er Schloss Eigenthal, Schweiz. Wein-Ztg. **22**, 25 (1914); 1753er Markgräfler, Zeitschr. f. Weinb. u. Weinbe-handlg. **2**, 379 (1915); 1753er Sparrenberger, Schweiz. Wein-Ztg. **24**, 303 (1916); 1834er Meiler, Ebenda, 323; 1834er Neuenburger, Ebenda, 373.

²⁾ Gültigst überlassen von den Herren *Ernst Geiser* und *Robert Eymann* in Langenthal.

³⁾ Wir verdanken dieselbe den Herren *L. Imesch-Castonay* in Siders und *Louis Loye* in Grimentz.

⁴⁾ Zweite Auflage (1909) bzw. nach der seither erschienenen dritten Auflage (1917).

Handelsanalyse.

	1834er Yvorne	1840er Glacier
Spezifisches Gewicht des Weines bei 15°	0,99712	0,99252
Spezifisches Gewicht des alkoholischen Destillates bei 15°	0,98916	0,98311
Spezifisches Gewicht der Extraktlösung bei 15° berechnet	1,00796	1,00941
gefunden	1,00791	1,00950
Differenz	0,00005	0,00009
	Vol. ‰	Vol. ‰
Alkohol gr im L	62 = 7,8	105 = 13,2
Extrakt " " "	19,1	22,6
Reduzierende Bestandteile " " "	0,5	1,2
Zuckerfreies Extrakt " " "	18,6	21,4
Gesamtsäure (Titrierbare Säure) " " "	6,3 = 84 cm³ n	7,1 = 94 cm³ n
Flüchtige Säure " " "	0,8 = 13 cm³ n	0,6 = 10 cm³ n
Nichtflüchtige Säure " " "	5,3 = 71 cm³ n	6,3 = 84 cm³ n
Extraktrest " " "	13,3	15,1
Asche " " "	2,38	1,22
Aschenalkalitätszahl —	2,3	10,5
Schweflige Säure (gesamte) . mgr im L	87	5
Sulfatrest, im Weine bestimmt gr im L	0,83 = 17,3 cm³ n	0,14 = 2,9 cm³ n
" als Kaliumsulfat berechnet " " "	1,50	0,25

Hervorzuheben ist an diesen Ergebnissen der sogenannten Handelsanalyse zunächst, dass die *Tabarié'sche* Beziehung für die spezifischen Gewichte auch bei diesen so alten Weinen gut stimmt. Auffallend hoch ist bei dem ersten Weine das Aschengewicht, indem dieses durch den hohen Sulfatgehalt erhöht wird. Letzterer hängt wiederum mit der starken Schwefelung des Weines zusammen, von welcher der für einen so alten Wein ausserordentlich hohe Gehalt an schwefliger Säure Zeugnis ablegt. Der hohe Sulfatgehalt drückt die Aschenalkalitätszahl sehr stark herab. Beim zweiten Weine liegen diese Verhältnisse in jeder Beziehung gerade umgekehrt, indem ein sehr geringes Aschengewicht, ein auffallend geringer Sulfat- und Sulfidgehalt und eine hohe Aschenalkalitätszahl ermittelt wurden.

Über die sogenannte Handelsanalyse oder gewöhnliche Analyse hinaus wurden noch folgende Bestimmungen vorgenommen. Zunächst diejenige des Gesamtstickstoffes nach *Kjeldahl* und des

Ammoniumstickstoffes nach dem von uns ausgearbeiteten Verfahren¹⁾. Die Differenz der Ergebnisse beider Bestimmungen wird als Eiweisstickstoff betrachtet. Der Glyzeringehalt wurde nach dem Verfahren des Schweizerischen Lebensmittelbuches ermittelt und das Alkohol-Glyzerin-Gewichtsverhältnis nach der in der Lebensmittelchemie üblichen Weise berechnet. In der Weinasche bestimmten wir noch den Phosphatrest und den Sulfatrest nach den üblichen Methoden der Mineralanalyse. Sodann wurde die Wasserstoffionenkonzentration des Weines nach dem Verfahren der Rohrzuckerinversion gewichtsanalytisch, nicht polarimetrisch, bestimmt und das Ergebnis auf 76,0° umgerechnet, wie *Th. Paul* und *A. Günther*²⁾ es für den Wein vorgeschlagen haben. Die Umrechnung geschah unter Zugrundelegung der von *C. Mensio* und *E. Garino*³⁾ ermittelten Inversionskonstanten für Säurelösungen mit dem betreffenden Alkoholgehalt. Diese Bestimmungen ergaben die folgende Werte:

Weitere Bestimmungen.

	1834er Yvorne	1840er Glacier
Gesamtstickstoff gr im L	0,154	0,202
Ammoniumstickstoff " " "	0,011 = 0,8 cm ³ n	0,039 = 2,8 cm ³ n
Eiweisstickstoff aus der Differenz " " "	0,143	0,163
Glyzerin " " "	7,4	11,4
Gewichtsverhältnis Alkohol: Glyzerin —	100 : 11,9	100 : 10,9
Aus der Aschenanalyse:	cm ³ n	cm ³ n
Phosphatrest gr im L	0,34 = 10,8	0,26 = 8,2
Sulfatrest " " "	0,92 = 19,2	0,19 = 4,0
Konstante der Rohrzuckerinversionsgeschwindigkeit . . . —	k _{74,6°} = 0,00465	k _{74,7°} = 0,00251
umgerechnet auf 76,0° . . . —	k _{76,0°} = 0,00532	k _{76,0°} = 0,00280
Umrechnungskonstante für den Alkoholgehalt . . . —	k _{7,8 Vol. %} = 0,00374	k _{13,2 Vol. %} = 0,00357
Wasserstoffionenkonzentration Millimole im L	1,42	0,784

¹⁾ *W. I. Baragiola* und *Ch. Godet*, Z. U. N. G. **30**, 169 (1915); *W. I. Baragiola* und *O. Schuppli*, Ebenda **32**, 441 (1916).

²⁾ Arb. Kais. Gesundh. Amt Berlin **29**, 1 (1908).

³⁾ Ann. R. Accad. d'Agric. Torino **56**, 156 (1913).

Zu obigen Ergebnissen sei folgendes bemerkt. In beiden Fällen ist, wie dies für alte Weine wegen des Alkoholverlustes durch Verdunstung meistens zutrifft, das Alkohol-Glyzerin-Gewichtsverhältnis recht hoch. Beidemale äussert sich die von *L. Hugounenq*¹⁾ und von *C. von der Heide*²⁾ zuerst beobachtete und gedeutete Erscheinung, dass die Asche mehr Sulfatrest enthält als der Wein. Die Wasserstoffionenkonzentration des ersten Weines ist sehr hoch, was dadurch bedingt ist, dass er viel Schwefelsäure aufweist. Diese erhöht zwar den Säuregrad nicht unmittelbar, weil sie nicht in freiem Zustande vorliegt, aber sie verbraucht zu ihrer Sättigung eine entsprechende Menge Basen. Daher sind die organischen Säuren nur zu einem geringeren Anteil gebunden und ihr freier Anteil ist somit weniger durch gleichionige Salze in der Dissoziation zurückgedrängt. Deshalb die Erhöhung des Säuregrades.

Weiterhin berechneten wir nach den von uns angegebenen Verfahren³⁾ einerseits die Menge der nichttitrierbaren organischen Säuren (n) aus dem nach *K. Farnsteiner*⁴⁾ ermittelten wahren Aschenalkalitätswert, unter Berücksichtigung der für den Gehalt des Weines an Phosphatrest, Ammonium, Sulfat- und Sulfitrest anzubringenden Korrekturen. Andererseits berechneten wir den Gehalt an titrierbaren organischen Säuren (t) aus der titrierbaren Säure überhaupt, unter Anbringung der notwendigen Korrekturen für den Gehalt des Weines an Phosphat- und an Sulfitrest. Die Summe (n + t) ergibt die Menge der gesamten organischen Säuren. Von diesen wurden einzeln bestimmt die Weinsäure, die Milchsäure und die Essigsäure nach den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuches, die Gerbsäure nach dem im Lebensmittelbuch ebenfalls angeführten Verfahren von *Neubauer-Löwenthal*. Die Menge der Bernsteinsäure wurde approximativ aus dem Alkoholgehalt⁵⁾ und die Menge der Äpfelsäure aus der Differenz zwischen dem Gehalt an gesamten organischen Säuren und der

1) Journ. pharm. et chim. [6] **1**, 349, nach Fr. **35**, 371 (1896).

2) Fr. **52**, 440 (1913).

3) *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, Landw. Jahrb. Berlin **39**, 1021 (1910).

4) Z. U. N. G. **13**, 305 (1907).

5) *C. von der Heide* und *W. I. Baragiola*, Landw. Jahrb. Berlin **39**, 1040 (1910).

Summe der einzeln bestimmten Säuren berechnet, weil ihre direkte Bestimmung hier wegen Mangel an Untersuchungsmaterial nicht möglich war. Vielfache Erfahrungen haben uns gezeigt, dass beide Berechnungsweisen genügend zuverlässig sind.

Berechnung und Bestimmung der organischen Säuren.

	1834er Yvorne	1840er Glacier
Wahre Aschenalkalität . . . cm ³ n	5,6	11,2
+ $\frac{2}{3}$ des Phosphatrestes . . . " "	7,2	5,5
+ Ammonium . . . " "	0,8	2,8
+ (Sulfatrest in der Asche — Sulfatrest im Weine) . . . " "	1,9	1,1
— $\frac{1}{2}$ des Sulfitrestes . . . " "	—	—
= n = Nichttitrierbare organische Säuren . . . cm ³ n	15,5	20,6
Titrierbare Säure . . . cm ³ n	84	94
— $\frac{1}{3}$ des Phosphatrestes . . . " "	3,6	2,7
— $\frac{1}{2}$ des Sulfitrestes . . . " "	—	—
= t = Titrierbare organische Säuren . . . cm ³ n	80	91
n + t = Gesamte organische Säuren . . . cm ³ n	96	112
Weinsäure . . . cm ³ n	36 = 2,7 gr im L	30 = 2,2 gr im L
Milchsäure . . . " "	31 = 2,8 " " "	22 = 2,0 " " "
Essigsäure . . . " "	13 = 0,8 " " "	10 = 0,6 " " "
Gerbsäure . . . " "	2 = 0,7 " " "	1 = 0,2 " " "
Bernsteinsäure, berechnet . . . " "	11 = 0,6 " " "	18 = 1,1 " " "
Äpfelsäure aus der Differenz . . . " "	3 = 0,2 " " "	31 = 2,1 " " "
Gesamte organische Säuren . . cm ³ n	96 = 7,8 gr im L	112 = 8,2 gr im L

An diesen Gehaltszahlen für die einzelnen organischen Säuren ist besonders folgendes bemerkenswert. Im ersten Weine hat die Äpfelsäure den bekannten bakteriellen Abbau in Milchsäure nahezu vollständig erlitten; im zweiten Weine ist das nicht der Fall, wahrscheinlich wegen des hohen Alkoholgehaltes, der diesen biologischen Säureabbau sehr stark hemmt. Im ersten Weine macht die Weinsäure einen, besonders für Schweizerweine auffallend hohen Prozentsatz (51 %) der nichtflüchtigen Säure aus

Die Weinsäure konnte sich hier nicht genügend als Weinstein ausscheiden, weil die in reichlichem Masse vorhandene Schwefelsäure die Hauptmenge des Kaliums an sich gebunden hält.

Auf Grund der ermittelten Analysenwerte lässt sich die Bilanz des Extraktes nach dem von uns vorgeschlagenen Verfahren¹⁾ aufstellen, d. h. man kann die Summe der bestimmbar Extraktbestandteile mit dem aus dem spezifischen Gewichte abgeleiteten Extraktgehalt, wie die Handelsanalyse ihn gibt, vergleichen.

Bilanz des Extraktes.

	1834er Yvorne	1840er Glacier
Invertzucker gr im L	0,5	1,2
Gesamte organische Säuren	7,8	8,2
abzüglich $\frac{1}{2}$ der Essigsäure	0,4	0,3
Organische Säuren im Extrakte	7,4	7,9
Asche	2,38	1,22
abzüglich Karbonatrest	0,07	0,32
Mineralstoffe	2,31	0,90
Ammonium	0,014	0,050
Eiweiss	0,89	1,02
Glyzerin	7,4	11,4
Extraktstoffe, gef. gr im L	18,5	22,5
„ ber.	19,1	22,6
Fehler bezw. unbestimmbare Extraktstoffe gr im L	0,6	0,1

Der Gehalt der Asche an Karbonatrest wurde bei dieser Extraktbilanz einfach aus der *Farnsteiner'schen* Alkalität abgeleitet, also unter Vernachlässigung des eventuell vorhandenen Oxydsauerstoffes. Als Mineralstoffe bzw. Reinasche setzten wir somit kurzweg die karbonatrestfreie Asche in Rechnung. Als Gehalt an Eiweiss wurde der mit dem bekannten Faktor 6,25 multiplizierte Eiweisstickstoff angenommen. Wie aus der Bilanz ersichtlich ist, stimmen das gefundene und das berechnete Extrakt sehr gut überein. Der Fehler beträgt nur 3 % beim ersten Weine und ist verschwindend klein beim zweiten.

¹⁾ C. von der Heide und W. I. Baragiola, Landw. Jahrb. Berlin 39, 1021 (1910).

Die vollständige Aschenanalyse konnte wegen Mangel an Untersuchungsmaterial nicht ausgeführt werden. Wir verweisen auf unsere früheren eingehenden Untersuchungen von zahlreichen Weinaschen¹⁾.

Von wesentlichem theoretischem und praktischem Interesse ist bei einer Weinanalyse stets die Ermittlung des Bindungszustandes der organischen Säuren. Dieser lässt sich auf zwei von einander ganz verschiedenen Wegen berechnen. Einmal findet man ihn nach dem von uns erweiterten²⁾ Verfahren von

Bindungszustand der organischen Säuren.

Säuren cm ³ n im L	Gesamte	Gebunden oder halb- gebunden		Frei	Prozente an freier Säure	Gebunden oder halb- gebunden		Frei	Prozente an freier Säure	
		Nicht- titrier- bar	Titrierbar			Nicht- titrier- bar	Titrierbar			
Nach A. Quartaroli					Nach P. Dutoit und M. Duboux					
1834er Yvorne										
Weinsäure . .	36	9,8	9,8	16,4	46	8,0	8,0	20,0	56	
Aepfelsäure . .	3	0,5	0,5	2,0	67	0,4	0,4	2,2	73	
Milchsäure . .	31	4,5	—	26,5	86	3,0	—	28,0	90	
Bernsteinsäure .	11	0,4	0,4	10,2	93	0,3	0,3	10,4	95	
Essigsäure . .	13	0,3	—	12,7	98	0,2	—	12,8	99	
Gerbsäure . .	2	0,0	—	2,0	100	0,0	—	2,0	100	
Ges. org. Säuren	96	15,5	10,7	69,8	73	11,9	8,7	75,4	78	
1840er Glacier										
Weinsäure . .	30	9,1	9,1	11,8	39	9,0	9,0	12,0	40	
Aepfelsäure . .	31	6,4	6,4	18,2	59	5,7	5,7	19,6	63	
Milchsäure . .	22	4,0	—	18,0	82	3,6	—	18,4	84	
Bernsteinsäure .	18	0,8	0,8	16,4	96	0,8	0,8	16,4	96	
Essigsäure . .	10	0,3	—	9,7	97	0,3	—	9,7	97	
Gerbsäure . .	1	0,0	—	1,0	100	0,0	—	1,0	100	
Ges. org. Säuren	112	20,6	16,3	75,1	67	19,4	15,5	77,1	69	

¹⁾ W. I. Baragiola und Ch. Godet, Landw. Jahrb. Berlin **47**, 249 (1914); Z. U. N. G. **30**, 67 (1915).

²⁾ C. von der Heide und W. I. Baragiola, Landw. Jahrb. Berlin **39**, 1058 (1910).

A. Quartaroli¹⁾, wobei man durch rechnerische Verteilung der an die organischen Säuren gebundenen Basen auf die verschiedenen organischen Säuren, nach Massgabe des Wertes ihrer Dissoziationskonstanten, die Menge des freien und des gebundenen oder halbgebundenen Anteils jeder Säure ermitteln kann. Die Gesamtmenge der mit organischen Säuren verbundenen Kationen ergibt sich aus der weiter oben berechneten Menge (n) der nicht-titrierbaren organischen Säuren. Andererseits kann man nach P. Dutoit und M. Duboux²⁾ aus der Wasserstoffionenkonzentration des Weines und aus dem Molgehalt an jeder einzelnen Säure, also ohne Kenntnis der Basenmenge, den Bindungszustand der organischen Säuren ableiten. Die nach beiden Arten durchgeführten Berechnungen sind aus vorstehender Tabelle ersichtlich.

Diese Zahlenwerte geben zu folgenden Bemerkungen Veranlassung. Die Übereinstimmung der nach den beiden Berechnungsverfahren ermittelten Ergebnisse, die sich am besten durch Vergleich der Werte für den Prozentgehalt an freien Säuren beurteilen lässt, ist beim zweiten Wein sehr gut, beim ersten Weine dagegen weniger befriedigend. An eine Wiederholung auch nur einzelner Bestimmungen zur Klärung der Abweichungen ist bei dem äusserst knappen Untersuchungsmaterial natürlich nicht zu denken.

Trotzdem der erste Wein weniger gesamte organische Säuren ($96 \text{ cm}^3 \text{ n}$) und mehr Kationen (1,05 gr sulfatrest- und phosphatrestfreie Mineralstoffe + 0,014 gr Ammonium) enthält als der zweite ($112 \text{ cm}^3 \text{ n}$ gesamte organische Säuren; 0,45 gr sulfatrest- und phosphatrestfreie Mineralstoffe + 0,050 gr Ammonium), ist beim ersten Weine der prozentuale Gehalt an den einzelnen freien Säuren wesentlich höher als beim zweiten. Das hängt mit dem hohen Schwefelsäuregehalt des ersten Weines zusammen und bedingt, wie schon weiter oben dargelegt worden ist, seine gegenüber dem zweiten Weine rund doppelt so hohe Wasserstoffionenkonzentration. Nur der absolute Gehalt an freien organischen Säuren ist beim zweiten Weine ein wenig höher ($75,1$ bzw. $77,1 \text{ cm}^3 \text{ n}$) als beim ersten ($69,8$ bzw. $75,4 \text{ cm}^3 \text{ n}$). Die rückdrängende Wirkung des gebundenen Anteils der organischen Säuren auf die

¹⁾ Staz. sper. agr. ital. **60**, 321 (1907).

²⁾ L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, Lausanne 1912.

Dissoziation des freien Anteils und daher auf den Säuregrad des Weines, also auf seinen sauren Geschmack, ist eben von ausschlaggebender Bedeutung. Dieser gebundene Anteil an organischen Säuren ist aber beim zweiten Weine absolut und relativ grösser ($20,6 + 16,3 = 36,9 \text{ cm}^3 \text{ n} = 33\%$) als beim ersten ($15,5 + 10,7 = 26,2 \text{ cm}^3 \text{ n} = 27\%$). Der auffallend hohe Gehalt an freier Weinsäure beim ersten Weine (46 bzw. 56% der gesamten Weinsäure, gegenüber etwa 30—35% bei normalen Weinen) erklärt die schon weiter oben erwähnte Tatsache, dass dieser Wein seinen Überschuss an Weinsäure nicht als Weinstein auszuschcheiden vermochte.

Zum Schlusse sei neben der Wiedergabe dieser Analysenwerte immerhin erwähnt, dass beide Weine sich noch in guter Verfassung befanden. Der 1834er Yvorne war im Geruch reintonig, im Geschmack etwas hart, mit sogenannter Sulfatfirne. Der 1840er Glacier duftete stark nach Estern; im Geschmack war er etwas brandig.

Die Untersuchung wurde im Sommer 1917 an der Chemischen Abteilung der Schweizerischen Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil ausgeführt.

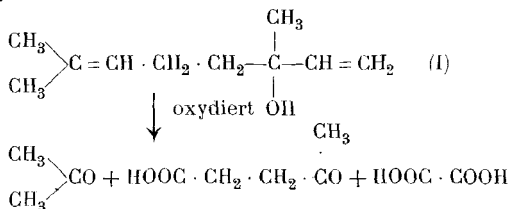
Ueber die Totalsynthese des Linalools

von

L. Ruzicka und V. Fornasir.

(6. I. 19.)

Unter den olefinischen Campherarten nimmt das Linalool eine besondere Stellung ein; es ist der einzige in der Natur beobachtete Alkohol dieser Reihe mit tertiärer Hydroxylgruppe. Nach *Tiemann* und *Semmler*¹⁾ kommt ihm die Formel I zu, die sich auf die Ergebnisse der Oxydation durch Permanganat stützt unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Tatsache, dass das Linalool mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen muss.



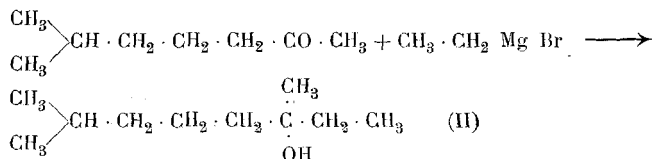
Durch den Nachweis der Lävulinsäure bei der Oxydation ist allerdings die Konfiguration des für Linalool charakteristischen mittleren Teils des Moleküls nicht völlig sichergestellt, da auch bei einigen anders gebauten olefinischen Camphern dasselbe Oxydationsprodukt entsteht. Da ferner die Reindarstellung des Linalools aus den ätherischen Ölen auf Schwierigkeiten stösst und sich die aus verschiedenen Quellen gewonnenen Produkte hauptsächlich durch die Polarisierung und teilweise auch das spezifische Gewicht voneinander unterscheiden²⁾, wurde die *Tiemann-Semmlersche* Linaloolformel hauptsächlich von *Barbier*³⁾ angezweifelt. Es ist letzterem Forscher, wie auch *Enklaar*, allerdings später gelungen, die Richtigkeit des Kohlenstoffskeletts und der Lage der Hydroxylgruppe gemäss der Formel von *Tiemann* und

¹⁾ B. 28, 2126 (1895).

²⁾ Es sind Linaloole von verschiedenem $[\alpha]_D$ zwischen ca. -20° und $+19^\circ$ sowie d_{15} zwischen ca. 0,865 und 0,872 bekannt. Vergl. *Semmler*, *Aether. Oele*, Leipzig 1906, Bd. I. 524.

³⁾ Bl. [3] 25, 828 (1901).

Semmler nachzuweisen, indem sich das durch katalytische Reduktion aus Linalool hergestellte Tetrahydrolinalool (II) mit dem nach folgender Reaktion gewonnenen synthetischen identisch erwies¹⁾.



Die bisherigen künstlichen Darstellungsmethoden des Linalools selbst beruhen alle auf Umlagerungsreaktionen; man kann so vom isomeren Geraniol²⁾ sowie vom Kohlenwasserstoff Myrcen³⁾ aus durch wasseranlagernde und -abspaltende Mittel inaktives Linalool gewinnen. Ein direkter Aufbau dieses Körpers aus einfachen Verbindungen ist noch nicht bekannt, während die anderen olefinischen Campherarten vermittels der Kondensation von Methylheptenon mit Bromessigester total synthetisiert sind⁴⁾. Es sind zwar verschiedene, etwas komplizierte Wege für eine Synthese des Linalools denkbar, die aber wegen der Unbeständigkeit der Zwischenprodukte und des Endproduktes nur geringe Aussicht auf Erfolg bieten und daher wohl auch noch nicht versucht sind⁵⁾.

Uns ist es nun gelungen, synthetisches Linalool auf einfache Weise zu erhalten, unter Anwendung der von *Nef*⁶⁾ entdeckten Reaktion zwischen Natriumacetylenverbindungen und Ketonen.

Man erhält so aus Methylheptenon⁷⁾ und Acetylen das Dehydrolinalool (III), welches sich durch Reduktion in ätherischer Lösung mit Natrium und Wasser in Linalool überführen lässt.

1) *Barbier und Locquin*, C. R. **158**, 1554 (1914); *Enklaar*, R. **27**, 411 (1908).

2) *Ber. Schimmel & Co.*, **1898**, I. 25; *Stephan*, J. pr. [2] **60**, 244 (1899); *Semmler*, B. **31**, 832 (1898).

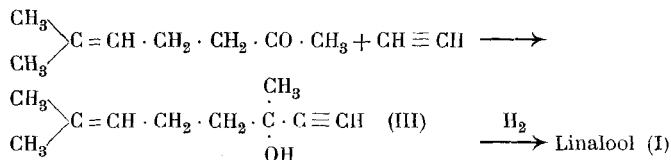
3) *Power und Kleber*, Pharm. Rundschau N. Y. **13**, 60 (1895).

4) *Barbier und Bouveault*, C. R. **122**, 393 (1896); *Tiemann und Tigges*, B. **31**, 824, 827 (1898).

5) Vergl. auch *Semmler*, Aether. Oele, Bd. I. 549.

6) A. **308**, 264 (1899). Eine Zusammenstellung der bisherigen Anwendungen dieser Reaktion siehe bei *K. Hess* und *H. Munderloh*, B. **51**, 377 (1918).

7) Methylheptenon wurde synthetisch gewonnen von *Barbier und Bouveault*, C. R. **122**, 1423 (1896); *Verley*, Bl. [3] **17**, 175 (1897); *Ipatieff*, B. **34**, 594 (1901).



Da bei diesen Reaktionen Umlagerungen ausgeschlossen sind und das derart erhaltene Linalool in allen Eigenschaften mit dem inaktiven, durch Inversion aus Geraniol dargestellten, sowie dem natürlichen Linalool vollständig übereinstimmt, so ist dadurch die Richtigkeit der Formel von *Tiemann* und *Semmler* nachgewiesen. Bezüglich der Polarisierung des Linalools wäre noch zu betonen, dass Versuche zur Spaltung des synthetischen Linalools in aktive Komponenten keinen grossen Wert für die Identifizierung haben könnten, schon aus dem Grunde, da Linalool in der Natur kaum in optisch reiner Form vorkommt. Ausserdem ist es infolge der Labilität des Linalools wenig wahrscheinlich, dass solche Versuche von Erfolg wären; es ist auch weder *Barbier*¹⁾ noch *Paolini* und *Divizia*²⁾ eine Spaltung des inaktiven Linalools in Komponenten von nennenswerter Polarisierung gelungen.

Experimentelles.

Darstellung des Dehydrolinalools (III).

Das für die Reaktion angewandte Methylheptenon wurde nach *Verley*³⁾ durch Kochen von Citral mit Sodalösung hergestellt und zeigte den Sdp. 65° (12 mm). Zur Kondensation mit Acetylen wurden 30 gr Methylheptenon, gelöst in der fünffachen Menge absoluten Äthers und gekühlt mit Kältemischung, zur ebenso abgekühlten Suspension von 18 gr fein gepulvertem Natriumamid in 30 cm³ Äther in Portionen allmählich unter Umschütteln zugesetzt, und in das andauernd gut gekühlte Gemisch während 24 Stunden ein langsamer Strom gereinigten Acetylens eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eiswasser gut durchgeschüttelt und die im Äther gelöste Substanz nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum destilliert. Neben einem geringen Vorlauf (unverändertes Methylheptenon) und einem kleinen Destillationsrückstand (wohl durch Natriumamid kondensiertes Methyl-

¹⁾ Bl. [3] 25, 828 (1901).
175 (1897).

²⁾ C. 1915, I. 606.

³⁾ Bl. [3] 17,

heptenon) ging die Hauptmenge zwischen 90—95° (13 mm) über. Dieselbe wurde zur vollständigen Befreiung von Methylheptenon in Äther gelöst und über Nacht mit gesättigter Natriumbisulfatlösung geschüttelt. Bei nochmaliger Destillation siedet fast alles bei 91—93° (12 mm). Es wurden so aus 60 gr Methylheptenon 58 gr des zweimal destillierten Reaktionsprodukts, bestehend aus reinem Dehydrolinalool, erhalten, was einer Ausbeute von etwa 80% entspricht.

Das Dehydrolinalool ist ein farbloses dünnflüssiges Öl, dessen Geruch an Methylheptenon und Citral erinnert. Durch die dreifache Bindung wird also der angenehme Blumengeruch des Linalools zum Verschwinden gebracht, wie ja ziemlich allgemein eine Verschlechterung der Geruchsqualität beim Übergang einer Doppelbindung in eine dreifache Bindung beobachtet wird.

I. 0,1083 gr Subst. gaben 0,3127 gr CO₂ und 0,1038 gr H₂O

II. 0,0920 gr Subst. gaben 0,2659 gr CO₂ und 0,0879 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O (III)	Ber. C 78,96	H 10,53 %
	Gef. „ 78,75, 78,81	„ 10,72, 10,69 %

d₁₅ = 0,8855.

Das Dehydrolinalool gibt in alkoholischer Lösung mit ammoniakalischem Silbernitrat eine gelbliche harzige Fällung.

Phenylurethan. Bei 1monatigem Stehen des Dehydrolinalools mit einem kleinen Überschuss von Phenylisocyanat erstarrt das ganze Reaktionsprodukt. Um geringe Mengen flüchtiger Substanzen zu entfernen, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf behandelt, der vollständig krystallisierte Rückstand abfiltriert und mit tief siedendem Petroläther ausgekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Phenylurethan aus. Glänzende, feine Nadelchen vom Smp. 88°. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in wenig Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, wobei geringe Mengen Diphenylharnstoff zurückbleiben; beim Konzentrieren der Lösung im Vakuumexsikkator werden Krystalle vom unveränderten Schmelzpunkt erhalten.

0,1159 gr Subst. gaben 5,8 cm³ N₂ (16°, 725 mm)

C ₁₇ H ₂₁ O ₂ N	Ber. N 5,16 %
	Gef. „ 5,64 %

Reduktion des Dehydrolinalools zu Linalool.

Zur Reduktion der Acetylenalkohole zu den Olefinalkoholen wird von den *Farbwerken Bayer & Co.*¹⁾ neben anderen schon bekannten Methoden hauptsächlich empfohlen, in der absolut ätherischen Lösung der Substanz 1 Atom Natrium in Auflösung zu bringen (zum Schluss durch Erwärmen) und diese Operation 1—2mal zu wiederholen, wonach die Hauptmenge der Substanz in den Olefinalkohol übergeführt sein soll. Die letzten Reste des Acetylenalkohols seien dann durch Destillation über gebranntem Kalk zu entfernen. Inwiefern diese Vorschriften für die in der Patentschrift angeführten Beispiele brauchbar sind, haben wir nicht nachgeprüft, für die Überführung des Dehydrolinalools in Linalool sind sie jedenfalls nicht zweckmässig. Natrium löst sich nach unseren Versuchen in einer ätherischen Dehydrolinaloollösung auch bei langem Kochen nur sehr schwer auf und dabei wird ein grosser Teil des Alkohols zu Kohlenwasserstoffen (Linaloolen?) reduziert. Ferner kann man reines Dehydrolinalool stundenlang mit gebranntem Kalk auf 150° (die in der Patentschrift beschriebenen Alkohole besitzen einen noch tieferen Siedepunkt) erwärmen, ohne dass eine nennenswerte Umsetzung eintritt. Ebenso tritt beim Schütteln einer ätherischen Dehydrolinaloollösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entgegen den Angaben obiger Patentschrift keine Abscheidung ein.

Um das Dehydrolinalool vollständig und glatt zu reduzieren, war es danach geboten, mit einem grossen Überschuss von Natrium und bei tiefer Temperatur zu arbeiten. Es konnte so auch in guter Ausbeute reines Linalool erhalten werden.

Zur Lösung des Dehydrolinalools in der etwa zehnfachen Menge Äther wurden 2 Atome Natrium, in sehr dünne Scheiben geschnitten, zugegeben und nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung tropfenweise Wasser zugefügt bis zur Lösung des Natriums. Die Operation wurde in derselben Lösung noch dreimal wiederholt, also im ganzen 8 Atome Natrium (gleich dem

¹⁾ D. R. P. 288 271 (C. 1915, II. 1223). Die Angaben, dass vorher noch keine *aliph.* Acetylenverbindungen in Olefine übergeführt wurden, sind nicht richtig, da Wohl und Mylo, B. 45, 327, 341 (1912) die Reaktion sogar an einem recht ungünstigen Beispiele (Acetylendialdehydacetale) glatt durchgeführt haben. Auch sind weitere derartige Reaktionen bei Th. Wegl, Methoden der organischen Chemie, Leipzig 1911, S. 176 angeführt.

Vierfachen der theoretischen Menge) zur Einwirkung gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde während der ganzen Dauer der Operation auf der Schüttelmaschine geschüttelt; bei der langsam erfolgenden Auflösung des Natriums tritt auch keine wesentliche Erwärmung ein. Das in Äther gelöste Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen mit Pottasche im Vakuum destilliert, wobei fast alles bei 86—88° (13 mm) übergeht. Farbloses, dünnflüssiges Öl vom charakteristischen Linaloolgeruch. Der Geruch war eher etwas reiner als bei einem Handelslinalool der Firma *Schimmel & Co.* in Leipzig.

I. 0,1212 gr Subst. gaben 0,3454 gr CO ₂ und 0,1270 gr H ₂ O			
II. 0,1051 gr Subst. gaben 0,2997 gr CO ₂ und 0,1109 gr H ₂ O			
C ₁₀ H ₁₈ O	Ber. C	77,93	H 11,69 %
	Gef. „	77,71, 77,76	„ 11,72, 11,80 %

Phenylurethan. Die Darstellung erfolgte nach den bei Dehydrolinalool gemachten Angaben. Da das Phenylurethan des Linalools in Petroläther leicht löslich ist, so wird zu seiner Isolierung der Petroläther vollständig verdampft und der bald erstarrende Rückstand zweimal aus wenig Methylalkohol durch teilweises Verdunsten im Vakuumexsikkator umkrystallisiert. Es kann so in centimeterlangen Prismen erhalten werden. Smp. 63—65°. Dieselben sind nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Aussehen mit dem Phenylurethan des nach *Stephan*¹⁾ hergestellten inaktiven Linalools identisch.

0,2373 gr Subst. gaben 11,3 cm ³ N ₂ (17°, 711 mm)			
C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N	Ber. N	5,13 %	
	Gef. „	5,24 %	

Zwecks einer weiteren Charakterisierung wurde sowohl das synthetische wie das erwähnte inaktive Linalool mit Diphenylketen in Reaktion gebracht, ohne dass jedoch ein krystallisiertes Produkt erhalten werden konnte.

In folgender Tabelle seien noch die Konstanten des synthetischen und des natürlichen Linalools zum Vergleich zusammengestellt.

¹⁾ J. pr. [2] 67, 323 (1908). Beim Destillieren der wässrigen Lösung des geranylphtalestersäuren Natriums ist alkalische Lösung zu vermeiden, da sonst durch Verseifung Geraniol regeneriert wird und das Linalool verunreinigt.

	Synthetisch	Natürlich
Siedepunkt . .	86—88° (13) 194—197° (720)	86—87° (14) ¹⁾ ca. 198° (760)
Spez. Gew. . .	d ₁₅ = 0,8649 und 0,8654 ²⁾	d ₂₀ = 0,8622 ¹⁾ (daraus ber. f. d ₁₅ = ca. 0,8660)
Smp. des Phenyl- urethans . .	63—65°	inaktiv 63—64° ³⁾ . aktiv 65—66°

Zürich, Chemisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Sur la distillation de l'ovalbumine sous pression réduite

par

Amé Pietet et Marc Cramer.

(22. I. 19.)

La distillation sèche des matières animales, telle qu'elle est pratiquée industriellement, fournit, à côté de beaucoup de produits gazeux et d'un fort résidu de charbon (noir animal), une petite quantité d'un goudron spécial. L'étude de ce goudron, connu sous le nom d'huile animale de *Dippel*, n'a jamais été faite d'une manière complète; néanmoins, grâce à deux séries de recherches qui sont dues, l'une à *Anderson* ⁴⁾, l'autre à *Weidel* et *Ciamician* ⁵⁾, on en connaît les constituants principaux: ce sont

¹⁾ Nach den Angaben *Tiemanns* für ein besonders reines Produkt. B. **31**, 834 (1898).

²⁾ Bei zwei verschiedenen Darstellungen bestimmt.

³⁾ J. pr. [2] **67**, 323 (1908). Beim Destillieren der wässrigen Lösung des geranylphtalestersäuren Natriums ist alkalische Lösung zu vermeiden, da sonst durch Verseifung Geraniol regeneriert wird und das Linalool verunreinigt.

⁴⁾ Ph. Mag. [3] **33**, 174 (1849); [4] **9**, 145, 214 (1855); Trans. royal Soc. Edinburgh **16—21** (1846—1858).

⁵⁾ B. **12**, 1989 (1879); **13**, 65 (1880).

des nitriles de la série grasse (propionitrile et homologues), le pyrrol, la pyridine et leurs premiers homologues, quelques amines aliphatiques; on y trouve aussi de petites quantités d'aniline, de quinoléine, de phénol, de benzène, de toluène, et de quelques autres hydrocarbures aromatiques encore indéterminés.

Ces corps résultent en première ligne de la décomposition pyrogénée des substances protéiques qui forment la partie essentielle des matières animales. On retrouve, en effet, chez la plupart d'entre eux les groupements atomiques que la méthode plus fructueuse de l'hydrolyse a décelés dans la molécule albuminique, et qui s'en séparent sous la forme des nombreux amino-acides dont la nature a été magistralement établie par *Emile Fischer*. Toutefois quelques-uns de ces produits de décomposition, tels que les bases pyridiques, la quinoléine, l'aniline, sont sans relation constitutionnelle aucune avec ces amino-acides. Faut-il en conclure qu'il existe dans le complexe protéique des groupements d'atomes encore ignorés? Ou doit-on plutôt penser que, dans la distillation sèche des matières animales, comme dans celle des charbons fossiles, certains produits primaires de la décomposition subissent, du fait de la haute température à laquelle ils sont portés, des transformations ou des condensations diverses qui empêchent que l'on puisse tirer de leur structure chimique aucune indication sur celle de la substance dont ils sont issus?

Ces considérations nous ont engagés à soumettre une albumine déterminée (nous avons choisi celle de l'oeuf) à la distillation sous pression réduite. Nous espérions parvenir ainsi à isoler, ainsi que cela avait été le cas pour la houille et la cellulose, certains produits primaires ou intermédiaires de la pyrogénéation, dont l'étude aurait pu fournir quelques renseignements propres à résoudre les questions que nous venons de poser.

L'expérience n'a répondu que dans une faible mesure à notre attente. Nous avons trouvé que dans le vide aussi bien qu'à la pression atmosphérique, la molécule si complexe et si délicate de l'albumine subit, sous l'action de la chaleur, une dislocation complète; l'ammoniac, le gaz carbonique, l'hydrogène sulfuré, la vapeur d'eau et le charbon en sont toujours les produits principaux; il ne se forme qu'une petite quantité de goudron, et celui-ci n'est qu'un mélange de composés relativement simples; il n'est cependant pas identique à l'huile animale, et

nous avons pu en retirer quelques corps qui n'ont pas été signalés dans celle-ci, et qui doivent bien être regardés comme des produits de décomposition pyrogénée moins avancée. C'est à ce titre qu'ils peuvent présenter quelque intérêt, et que nous en faisons ici l'objet d'une courte description.

Nous avons chauffé graduellement, dans une cornue en cuivre, et sous une pression de 20—22 mm de mercure, 4 kilogr. d'ovalbumine du commerce. Jusqu'à 70° il ne passe que de l'eau; à partir de 150° on observe un violent dégagement de gaz, qui sont en grande partie absorbables par la soude ou par l'acide sulfurique étendu. Vers 220° une huile épaisse, de couleur jaune, commence à distiller. L'opération est interrompue à 350°, température à laquelle rien ne passe plus. Il reste un coke très léger et poreux.

Les proportions relatives de ces différents produits sont approximativement les suivantes:

Eau	30%
Matières organiques dissoutes dans cette eau . .	6
" " insolubles	9
Coke résiduel	32
Produits gazeux et pertes	23

La quantité des produits organiques condensables n'excède donc pas le 15% du poids de l'albumine. Ces produits sont entièrement solubles dans l'éther. En agitant cette solution successivement avec de la soude diluée et avec de l'acide sulfurique étendu, nous avons divisé le produit total de la distillation en trois parties, acide, basique et neutre, que nous avons examinées séparément.

Partie acide.

En neutralisant la solution sodique par l'acide sulfurique, en évaporant à sec et en épuisant le résidu par l'alcool et l'éther, nous avons obtenu un mélange d'acides liquides et volatils, bouillant de 115 à 200°, et que nous avons fractionné à la pression ordinaire. Il ne nous a pas été possible d'opérer de cette manière une séparation complète des acides; nous nous sommes bornés à les caractériser, dans les diverses fractions, par leurs

réactions usuelles. Nous avons constaté ainsi, dans les trois premières fractions, la présence des acides acétique, propionique et butyrique normal, et dans le résidu celle de l'acide succinique. Nous n'avons rencontré aucun acide aromatique.

Partie basique.

La solution sulfurique est concentrée et sursaturée par la potasse solide. Une couche huileuse vient surnager; on la sépare, sèche et fractionne. Le liquide passe entre 150 et 300°; la fraction principale est celle que l'on recueille dans le voisinage de 175°.

Les fractions supérieures sont de nature pyrrolique; elles possèdent l'odeur des pyrrolines, rougissent en solution acide, s'oxydent et se résinifient rapidement à l'air. Nous avons dû renoncer, après bien des tentatives, à en retirer des composés définis.

Il en est autrement de la fraction qui passe vers 175°. La base qui y est contenue est de nature très différente des précédentes, et présente tous les caractères d'un corps homogène. Son analyse conduit à la formule C_6H_9N :

0,0976 gr substance ont donné	0,2699 gr CO_2	et	0,0838 gr H_2O
0,1738 gr substance ont donné	23,4 cm ³ N_2	à 15°	et 719 mm
Calculé pour C_6H_9N	C 75,72	H 9,54	N 14,74 %
Trouvé	„ 75,42	„ 9,61	„ 14,93 %

Additionnée d'acide picrique en solution alcoolique, elle donne un abondant précipité, qui cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles jaunes fusibles à 185°.

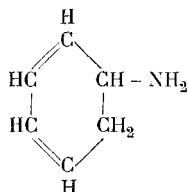
0,1260 gr substance ont donné	0,2037 gr CO_2	et	0,0395 gr H_2O
Calculé pour $C_6H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$	C 44,43	H 3,73 %	
Trouvé	„ 44,09	„ 3,51 %	

La base C_6H_9N est un liquide incolore, très mobile, volatil avec l'eau. Elle possède une odeur vireuse et une réaction fortement alcaline. Elle n'appartient pas à la série pyrrolique, car ses solutions acides ne deviennent pas rouges lorsqu'on les chauffe, et son chlorhydrate, distillé avec de la poudre de zinc, dégage des vapeurs qui colorent le bois de sapin, non pas en rouge, mais en jaune.

Elle constitue une base *primaire*, soit $C_6H_7 - NH_2$; chauffée avec du chloroforme et de la potasse, elle répand une odeur in-

tense de carbylamine. Elle donne des dérivés acétylé et benzoylé que nous n'avons pas réussi à obtenir à l'état cristallisé. Sa solution chlorhydrique, additionnée à 0° de nitrite de soude, ne donne ni nitrosamine, ni sel diazoïque (absence de précipité ou de coloration par addition de β -naphtol), mais dès que le mélange se réchauffe il y a abondant dégagement d'azote, et lorsqu'on le porte à l'ébullition, on perçoit très nettement l'odeur du benzène.

On expliquerait tous ces faits en admettant que la base $C_6H_7-NH_2$, est une *dihydro-aniline* de la formule suivante :



Cette formule rendrait aussi très bien compte de la présence de l'aniline et du benzène dans l'huile animale. Nous n'avons malheureusement pas réussi jusqu'ici à en donner une preuve définitive en transformant la base (ou son dérivé acétylé), par bromuration ou nitration, en un composé aromatique connu.

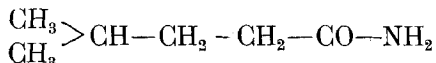
Partie neutre.

Après avoir été traitée par la soude et par l'acide sulfurique, la solution étherée du produit brut de la distillation est séchée sur du chlorure de calcium; l'éther est ensuite chassé au bain-marie et le résidu, qui possède une forte odeur d'acétamide, est fractionné de 10 en 10 degrés à la pression ordinaire. Il commence à bouillir à 210°; les premières fractions (jusqu'à 260°) cristallisent en grande partie. On sépare les cristaux par un lavage à l'éther de pétrole, dans lequel ils sont fort peu solubles, et on les purifie par sublimation à la température du bain-marie. On obtient ainsi de belles paillettes incolores, qui fondent à 120°, et qui se dissolvent assez facilement dans l'eau, avec une réaction neutre.

Ce corps est de beaucoup le produit le plus abondant de la distillation de l'ovalbumine dans le vide. Son analyse conduit à la formule $C_6H_{13}NO$:

0,1579 gr substance ont donné 0,3629 gr CO₂ et 0,1603 gr H₂O
 0,1240 gr substance ont donné 13,4 cm³ N₂ à 10° et 721,5 mm
 Calculé pour C₆H₁₃NO C 62,55 H 11,38 N 12,17 %
 Trouvé „ 62,68 „ 11,36 „ 12,38 %

La composition, le point de fusion et les autres caractères de ce corps correspondent à ceux de l'*isocapronamide* ou *amide isobuty lacétique*



qui a été obtenue par *Hofmann*¹⁾ et par *Aschan*²⁾ à partir de l'acide correspondant. Afin de nous assurer de l'identité éventuelle des deux substances, nous avons préparé l'*isocapronamide* en traitant l'acide isobuty lacétique successivement par le trichlorure de phosphore et par l'ammoniaque. Nous avons remarqué la même facilité de sublimation du produit, grâce à laquelle on peut aisément le purifier. Nous avons obtenu des paillettes d'aspect identique à celui de notre composé, fusibles comme lui à 120° et possédant toutes ses autres propriétés. Le mélange des deux échantillons ne provoque aucun abaissement du point de fusion. Il est ainsi prouvé que le corps que nous avons obtenu est bien l'*isocapronamide*.

Ce résultat nous semble entraîner les deux conséquences que voici :

1° *Weidel* et *Ciamician* ont constaté que le nitrile isobuty lacétique

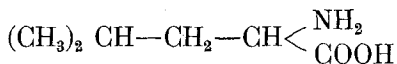


est l'un des constituants principaux de l'huile animale, mais ils attribuent sa formation (ainsi que celle des autres nitriles) à une réaction de l'ammoniac sur les graisses contenues dans les matières animales. Notre expérience montre qu'il est bien un produit de la décomposition des albumines, mais un produit secondaire; le produit primaire est l'amide, que l'on peut isoler sous une pression réduite, mais qui, à une pression et à une température plus élevées, perd une molécule d'eau.

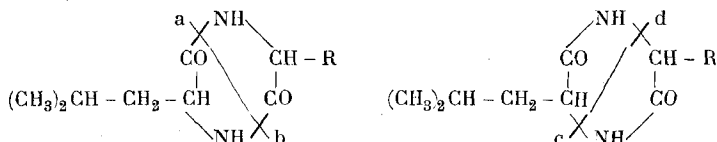
¹⁾ B. 15, 983 (1882); 17, 1411 (1884).

²⁾ B. 31, 2348 (1898).

2° Si l'on rapproche la formule de l'isocapronamide de celle de la leucine



qui forme, elle aussi, le produit le plus abondant de la décomposition hydrolytique des matières protéiques, on trouve entre elles une certaine analogie. Les deux substances ne sauraient cependant dériver l'une de l'autre; mais il devient probable qu'elles proviennent toutes deux d'un même groupement atomique, fortement représenté dans le complexe albuminique. Cette source commune s'explique fort bien, croyons-nous, si le groupement en question est constitué, ainsi que les recherches synthétiques d'E. Fischer le rendent extrêmement probable, par un noyau dicétopipérazique (substitué dans le cas particulier par un radical isobutyle). Rompu par l'hydrolyse suivant la ligne ab, par la chaleur suivant la ligne cd, ce noyau peut fournir, en effet, soit la leucine, soit l'isocapronamide:



L'éther de pétrole qui a servi au lavage des cristaux d'isocapronamide, laisse par évaporation un résidu huileux qui est un mélange d'autres amides de la série grasse. Il contient en particulier de l'acétamide et de la propionamide, mais en quantité beaucoup plus faible. Nous n'avons pas réussi jusqu'ici à séparer ces deux composés d'une manière satisfaisante.

Les fractions supérieures à 260° ne renferment plus d'amides, mais des composés du groupe de l'indol. Nous en avons retiré l'indol lui-même, que nous avons caractérisé par le point de fusion (175°) et par l'analyse de son picrate.

0,1280 gr substance ont donné	0,2295 gr CO_2	et	0,0360 gr H_2O
Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	C 48,54	H 2,91 %	
Trouvé	" 48,90	" 3,14 %	

L'indol prend naissance, on le sait, dans la putréfaction des albumines, ainsi que dans leur décomposition au moyen des alcalis en fusion. Il n'a pas été signalé dans l'huile animale.

Nous espérons enfin que la distillation dans le vide pourrait apporter quelque éclaircissement dans la question encore controversée de l'existence d'un groupe de glucose ou de glucosamine dans la molécule de l'ovalbumine. Ce groupe aurait pu se révéler par la présence, dans les produits solubles de la distillation, d'une petite quantité de lévoglucosane, qu'il aurait été facile de déceler. Nous avons examiné à ce point de vue la partie aqueuse du distillat, et nous n'y avons trouvé aucune trace de ce corps.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université,
janvier 1919.

Untersuchungen über Saponine.

Erste Abhandlung

von

E. Winterstein und M. Maxim.

(31. I. 19.)

Die Saponine¹⁾ sind eine Gruppe von Glykosiden, die im Pflanzenreich bisher in etwa 70 mono- und dikotylen Pflanzenfamilien aufgefunden wurden; sie finden sich auch in manchen als Nahrungsmittel benützten Pflanzen, z. B. in verschiedenen Spinaten, in der Zuckerrübe etc. *Kobert* nennt sie Nahrungsmittelsaponine. Die oft beobachtete Schädigung der Fischereizucht durch die Abwässer der Rübenzuckerfabriken erklärt sich nach *Kobert* durch das Vorhandensein von Saponinsubstanzen in diesen Gewässern, denn Saponine sind spezifische Fischgifte. Der Saponingehalt in den Pflanzen schwankt zwischen 4 bis 24 %.

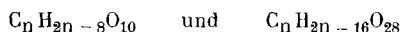
¹⁾ Ausführliche Literatur über die Saponine: *R. Kobert*, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Stuttgart 1903, 1904, 1916, 1917; *H. Blau*, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Dissertation Zürich 1911; *A. Bossard*, Saponine der Roskastanie, Dissertation Zürich 1916; *E. Abderhalden*, Biochemisches Handlexikon, 7, 145—228 (1912); *Tschirch*, Handbuch der Pharmakognosie, 2, 1497.

Physikalische Eigenschaften. Die meisten Saponine sind farblose oder nur schwach gefärbte, meistens amorphe, im Wasser sehr leicht lösliche kolloidale Substanzen, welche andere Stoffe adsorbieren und das Ausfällen verschiedener Substanzen verhindern. In heissem Methyl- und Aethylalkohol sind sie meistens leicht löslich, in andern organischen Lösungsmitteln meistens unlöslich. Nur wenige sind in krystallinischem Zustand erhalten worden, und nur diese darf man allenfalls als einheitliche Stoffe auffassen.

Die wässrigen Lösungen der Saponine schäumen noch in einer Verdünnung von 1 : 50 000.

Physiologische Eigenschaften. Die Saponine reizen die Schleimhäute sehr stark, sie sind heftige Protoplasmagifte, und wirken auf die peripheren sensiblen und motorischen Nerven, auf Muskeln und auf Drüsen direkt oder auf reflektorischem Wege. Darauf gründen sich die Anwendungen von Abkochungen von Saponindrogen, z. B. von *Radix Sassaparillae* und *Cortex Guajaci* als Wurmmittel, Abführmittel, Brechmittel etc. Bei Kaltblütlern wirken sie lokal-anästhetisch, bei subcutaner Applikation erzeugen sie heftige Schmerzen, es erfolgen Eiterungen und lokale Nekrosen. Sie wirken stark hämolytisch, z. B. das Rübenzuckersapogenin noch in einer Verdünnung von 1 : 133 000. Die hämolytische Wirkung der Saponine wird durch Cholesterin, nicht aber durch Lecithine aufgehoben. Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen gibt *Kobert* eine Erklärung für die Hämolyse, der wir nicht beipflichten können. Darüber soll später berichtet werden. Die Saponine finden Anwendung als Seifenersatzmittel und unter verschiedenen Namen (Gummicreme, Lychnol, Krenolin) als Zusatz, zur Erzeugung schäumender Getränke. Solche Getränke können, wie der Referent aus eigener Erfahrung weiss, oft sehr schädigend wirken, z. B. das englische Gingerbeer. Für diese Zwecke sollte nur das ungiftige Guajak-Rinden-saponin verwendet werden.

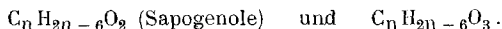
Chemische Eigenschaften. Es scheint, dass jeder Pflanzenfamilie Saponine von bestimmter Zusammensetzung eigen sind. Die Darstellung und Beschreibung der physiologischen Wirkungen vieler Saponine verdanken wir den interessanten Arbeiten *R. Koberts* und seiner vielen Mitarbeiter. Der Genannte hat für diese Substanzen zwei allgemeine Formeln:



für welche $n = 15$ bis 30 angegeben ist, aufgestellt. Viele der Saponine lassen sich in diesen homologen Reihen rangieren. Da aber die Reindarstellung der wasserlöslichen Saponine ausserordentlich schwer, und besonders die vollständige Trennung von Zuckern nahezu unmöglich ist, ist das Ergebnis der Elementaranalysen oft sehr unsicher. Die Saponine reagieren neutral oder sauer, nur das Alkaloidsaponin, Solanin reagiert alkalisch.

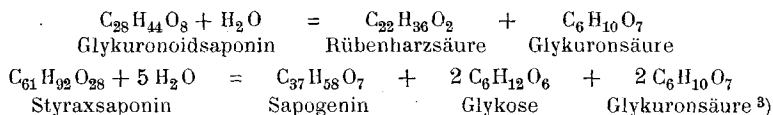
Gemäss der komplizierten Zusammensetzung zeigen die Saponine eine Reihe von Farbenreaktionen, deren Wert aber in vielen Fällen nur ein bedingter sein kann. Beim Behandeln der Saponinsubstanz mit Mineralsäuren entstehen zunächst unlösliche Glykoside, die Anfangssapogenine, welche mit starken Säuren bei höheren Temperaturen in die Endsapogenine übergehen. Diese Sapogenine lösen sich in verdünnter Alkalilösung leicht auf, und die schwach basisch reagierenden Lösungen wirken auch hämolytisch, aber viel schwächer als die zu-

gehörenden Saponine. Die Sapogenine sind im Wasser unlöslich, aber löslich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln; viele passen auf die allgemeine Formel



Durch Behandlung mit Baryt verlieren die Saponine die hämolytische Wirkung, ohne die Schaumkraft einzubüßen; über die dabei erfolgenden chemischen Veränderungen ist nichts bekannt. Beim Erhitzen mit starken Laugen entstehen neben niederen Fettsäuren eine Reihe anderer nicht näher bekannter Produkte. Animalische Fermente spalten die Saponine nicht, sie werden aber durch eine Reihe in Pflanzen vorkommender Fermente zerlegt, und auch im Darmtraktus der Säugetiere, wahrscheinlich durch bakterielle Tätigkeit, gespalten.

Einige Saponine, wie das saure, im Wasser unlösliche, krystallinische Rübensaponin $C_{28} H_{44} O_8$, das Styraxsaponin $C_{61} H_{92} O_{28}$, das Convallariasaponin¹⁾ liefern bei der Spaltung mit Säuren neben Glykosen auch Glykuronsäure. Die Abspaltung dieser Säure erfolgt sehr viel langsamer als aus den Glykuronsäurederivaten tierischer Herkunft²⁾.



Ueber die Sapogenine, die jedenfalls der aromatischen Reihe angehören, ist sehr wenig bekannt. *E. Winterstein* und *H. Blau*⁴⁾ erhielten bei der Zinkstaubdestillation zwei noch nicht weiter untersuchte Kohlenwasserstoffe, $C_{14} H_{20}$ (Diterpen) und $C_{14} H_{18}$ (vielleicht ein Sesquiterpen). *Van der Haar*⁵⁾ erhielt bei der Zinkstaubdestillation aus dem krystallinischen Polysciassapogenin, $C_{26} H_{44} O_4$, ein flüchtiges Produkt $(C_{15} H_{24})_x$, und ein nicht flüchtiges Produkt $(C_5 H_8)_x$. *Hemmelmayr*⁶⁾ findet für das Sapogenin aus Ononin eine merkwürdige Formel, wonach zwei Benzolringe durch die Brücke $C_5 H_2 (OH)_2$ verknüpft sind. Die Darstellung dieses Saponins ist aber weder *Kobert* noch der Firma *Merck* gelungen, es müssen daher weitere Untersuchungen die Sache klarstellen. Ueber die Bedeutung der Saponine für die Pflanzen herrschen verschiedene Ansichten. Manche Forscher halten sie für Schutzstoffe der Pflanzen. Die Saponine scheinen nicht als Reservestoffe zu dienen. Wir fanden, dass bei der Keimung der Rosskastaniensamen die Saponinsubstanzen nicht zersetzt werden, in jungen Keimpflänzchen konnten wir weder Saponine noch Sapogenine nachweisen. Während frische Samen dieser Pflanzen rund 14,9% Saponin enthielten, fanden wir in den gekeimten Samen 17,2%. Diese Zunahme ist erklärlich, weil eine Abnahme der Stärke beim Keimen stattfand.

1) *Kobert*. Saponinsubstanzen 1917. S. 58.

2) *Smolenski*. Ueber eine gepaarte Glykuronsäure aus der Zuckerrübe. H. 71, 266 (1911).

3) *Asahina* u. *Momoya*. Journ. of the pharm. Soc. of Japan No. 395 (1915).

4) H. 75, 410 (1911).

5) Arch. d. Pharm. 250, 424.

6) M. 24, 564 (1904).

Aus vorliegenden Angaben ist ersichtlich, dass die Saponine vielseitiges Interesse in biologischer, pharmakologischer und chemischer Hinsicht beanspruchen. Wir haben uns daher im Zusammenhang mit unseren pflanzenchemischen Untersuchungen und mit Rücksicht auf praktische Fragen mit der Untersuchung einiger Saponinsubstanzen beschäftigt. Vor allen Dingen schien es wünschenswert, über die Natur der bisher so wenig untersuchten Sapogenine Aufschluss zu erhalten. Diese Spaltungsprodukte sind wegen ihrer Wasserunlöslichkeit leichter zu reinigen und es gelingt auch, sie, allerdings oft mit grossen Verlusten, in den krystallisierten Zustand überzuführen. Für diese Zwecke bedurfte es natürlich grosser Mengen Ausgangsmaterial, und wir beschäftigen uns daher zunächst mit zwei in grösseren Mengen leichter zu beschaffenden Saponinen, dem Sapindus-Saponin und dem Saponin der Rosskastanie. Für die Gewinnung der Seifennüsse bestehen in Algier grosse Pflanzungen; so liefert z. B. eine einzige Genossenschaft jährlich 1000 t. von Seifennüssen. Einige kg Sapindus-Saponin für unsere ersten Versuche verdanken wir der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Cie.* in Basel. Für die neueren Versuche haben wir uns das Material aus beiden Pflanzen selbst hergestellt.

Zerquetschte Seifennüsse oder das Pulver von entschälten Rosskastaniensamen wurden zunächst mit Äther extrahiert, dann nach dem Trocknen mit 95%igem Alkohol unter Zusatz von Calciumkarbonat in der Wärme vollständig extrahiert. Der Alkohol wurde nahezu abdestilliert, der klebrige Rückstand mit sehr viel Wasser verdünnt, frischgefälltes Bleihydroxyd zugesetzt und mehrere Tage unter Zugabe von Bleihydroxyd gerührt. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach dem Zusatz des gleichen Volumen Alkohol vom Bleisulfid abgetrennt. Die Lösung wurde dann in kleineren Teilen im Hochvakuum eingedunstet. Unzählige Versuche, krystallisierte Saponine aus diesem Gemisch abzuscheiden, waren erfolglos. Das Sapindus-Saponin löst sich ausserordentlich leicht in warmem Methyl- und Aethylalkohol und auch ziemlich leicht in heissem Pyridin. Beim Erhitzen mit 4 bis 5%iger Schwefelsäure werden, je nach den Versuchsbedingungen 58,5 bis 60,8% Glukosen, berechnet auf Traubenzucker, gefunden. Von den Zuckern entfallen 26,3% auf Pentosen, bestimmt nach der Phloroglucinmethode von *Tollens*.

Daneben werden 33 bis 35 % Rohsapogenin erhalten. Im Zuckersirup konnten nach Entfernen der Säuren, Arabinose, Rhamnose, *d*-Fruktose und *d*-Glukose nachgewiesen werden. Die Mengen der beiden darstellbaren Glukosen sind aber im Vergleich zu den durch die quantitative Bestimmung ermittelten, gering. Da Sapindusnüsse und Rosskastaniensamen grössere Mengen Rohrzucker enthalten, dessen Trennung von Saponin schwierig ist, so sollen diese Versuche nochmals mit durch Dialyse gereinigtem Saponin vorgenommen werden.

Lässt man Mineralsäuren in der Kälte einwirken, so entstehen je nach Konzentration der Säure Anfangssapogenine in verschiedenen Ausbeuten und von etwas wechselnder Zusammensetzung, welche zuweilen auch schon etwas Endsapogenin enthalten können. Diese Anfangssapogenine enthalten nur noch Pentosen im Molekül, wir haben sie daher als Pentoside bezeichnet. Mit 1 %iger Schwefelsäure erhielten wir nach 25 Tagen 4 % Pentosid, mit gleicher Säure bei 30° nach 28 Tagen 10,8 %, und mit 5 %iger Phosphorsäure in 30 Tagen bei 30° 5,1 % Pentosid. Die Filtrate von diesen Pentosiden geben beim Erwärmen im Wasserbad nochmals wechselnde Mengen von Sapogeninen. Die Pentoside sind löslich in Alkohol, Aceton und Methylacetat, leicht löslich in verdünnten Alkalien. Der Pentosengehalt der verschiedenen dargestellten Pentoside schwankt zwischen 38,5 und 45,7 %, davon entfallen ca. $\frac{1}{3}$ auf Rhamnose und $\frac{2}{3}$ auf Arabinose. Aus einem dieser dargestellten Pentoside konnten 10 % Rhamnose, 29 % Arabinose, letztere als Phenylbenzylhydrazon abgeschieden, hergestellt werden. Viele Versuche aus dem durch Hydrolyse von Saponin direkt darstellbaren Zuckersirup noch andere Pentosen wie Fucose, Rhodeose¹⁾, Isorhodeose, Epirhodeose²⁾, welche in Pflanzen vielfach vorkommen, zu isolieren, waren vergeblich.

Sapindus-Saponin kann auch merkwürdigerweise durch Wasserstoffsuperoxyd gespalten werden. 50 gr Sapindus-Saponin wurden mit 1 Liter 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd 5 Tage bei 40° stehen gelassen. Es wurde ein Pentosid in einer Menge von 17,4 % isoliert, welches 31,5 % Pentose enthielt. Die Lösung

¹⁾ Abderhalden, Biochem. Handlexikon, 2, 310.

²⁾ Votoček und Krauz. C. 1912, I. 23.

von diesem Pentosid reagierte stark sauer, das angewendete Wasserstoffsuperoxyd war jedoch vollständig neutral.

Wir fanden, dass einige Saponine durch Wasserstoff und Platinkatalyt reduzierbar sind. Sapindus-Saponin nahm unter gleichen Versuchsbedingungen keinen Wasserstoff auf.

Von verschiedenen bisher dargestellten Saponinderivaten sei nur das Bromsaponin beschrieben, welches absolut nicht mehr hämolytisch wirkt, aber inbezug auf die Schaumfähigkeit sich kaum vom Anfangsprodukt unterscheidet. 50 gr Sapindus-Saponin wurden in 100 cm³ Methylalkohol gelöst und allmählich unter Eiskühlung 4 %ige methylalkoholische Bromlösung zugefügt, bis Jodstärkepapier eine blaue Färbung gab. Es findet hier eine Substitution durch Brom statt, denn durch Titration konnte ungefähr die Hälfte des zugefügten Broms als Bromwasserstoffsäure bestimmt werden. Die methylalkoholische Bromsaponinlösung wird mit wasserfreiem Äther gefällt, die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit Äther gewaschen, in Methylalkohol gelöst und durch Schütteln mit Silberoxyd oder Bleihydroxyd von der anhaftenden Säure befreit¹⁾. Man erhält ein amorphes Pulver, welches nicht mehr hämolytisch wirkt, sondern sogar die Hämolyse durch andere Saponine verhindert oder verzögert, ähnlich wie das Guajaksaponin und andere kolloidale Körper. Zum Vergleich wurden 500 Hämolyseversuche mit zentrifugierten Hammelblutkörperchen angestellt; z. B. 0,5 gr Bromsaponin in 10 cm³ physiologischer Kochsalzlösung wirkte nach 14 Stunden noch nicht lösend.

Bromierung in wässriger oder in Eisessiglösung führt zu verschiedenen Produkten. Die Schaumkraft des Sapindus-Saponins betrug 1 : 50 000. Die gleiche Schaumkraft besass auch das daraus dargestellte Bromsaponin. Die Darstellung und Untersuchung des Bromsaponins wurde vom Referenten (E. W.) allein ausgeführt.

Das Rosskastaniensaponin unterscheidet sich von dem Sapindus-Saponin dadurch, dass es schon in der Kälte durch verdünnte Säuren unter Bildung von unlöslichem Saponin und Zucker gespalten wird. Wasserstoffsuperoxyd hingegen bewirkt nur eine geringe Ausscheidung.

¹⁾ Während des Schüttelns wurde von Zeit zu Zeit Wasser hinzugefügt.

Sapindus-Sapogenin $C_{18}H_{28}O_3$. Molekulargewicht im Phenol gefunden 280; Smp. 319°. Löslich in kochendem Alkohol, Pyridin und Eisessig. Nahezu unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine rote Lösung. Mit Resorcin und Zinkchlorid geschmolzen, entsteht ein fluorescierender Farbstoff. Es bildet ein Monoacetylderivat, welches in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. 100 gr gereinigtes Saponin liefern höchstens 6 gr analysenreines Sapogenin. Zur Ermittlung der Konstitution desselben benützten wir ein nahezu reines, wenig gefärbtes Sapogenin vom Smp. 309°. Verschiedene früher gemachte Beobachtungen deuteten darauf hin, dass die Endsapogenine mit den Harzen in Beziehung stehen. Diese Vermutung wird durch folgende Versuche bestätigt, wobei sich ergibt, dass dem Sapogenin von Sapindus und Rosskastanien ein Naphtalinkern zu Grunde liegt.

Oxydation mit Salpetersäure. 10 gr Sapindus-Sapogenin wurden mit 50 cm³ konzentrierter Salpetersäure $d = 1,38$ und 50 cm³ Wasser auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln 3 Stunden lang erhitzt. Ein Teil des Sapogenins geht dabei in Lösung über, ein anderer Teil bildet eine gelbe schwammige Masse, die auf der Oberfläche schwimmt. Es wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, vom gelben Nitroprodukt abfiltriert, tüchtig mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das Filtrat gab beim Eindampfen Krystalle von Oxalsäure (Smp. 101°). Die Nitroprodukte wurden successiv mit Aether, Alkohol und heissem Pyridin behandelt. Der im Aether lösliche Teil hinterlässt beim Verdunsten einen gelben Lack, welcher beim Zerreiben pulvrig wird und den Schmelzpunkt 165° besitzt. Aus Alkohol krystallisiert ein gelber Körper in kleinen Körnchen, der keinen festen Schmelzpunkt besitzt und wohl eine Mischung mehrerer Nitroderivate darstellt. Aus dem Pyridin krystallisiert beim Erkalten ein Nitroprodukt in feinen gelblichen Nadeln heraus, welche bei 216° schmelzen und in Aether und Alkohol fast unlöslich sind. Beim stärkeren Eindunsten des Pyridins oder beim Versetzen mit Wasser scheidet sich noch ein Nitrokörper aus, der den Schmelzpunkt 171° besitzt und in Alkohol oder Aceton leichter löslich ist, als das oben erwähnte Nitroprodukt. Das bei 216° schmelzende Produkt gab folgende Analysenwerte:

0,0321 gr Subst. gaben 0,0652 gr CO₂ und 0,0075 gr H₂O
 0,0454 gr Subst. gaben 4,9 cm³ N. b. = 723 t. = 16° g. = 1,1027
 Gef. C 55,29 H 2,59 N 12,14 %.

Das 1,5-Dinitronaphtalin, welches denselben Schmelzpunkt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt, verlangt C 55,0, H 2,8 und N 12,7%. Das 1,8-Dinitronaphtalin besitzt den Schmelzpunkt 170° und ist in Aceton und Alkohol leichter löslich als das isomere 1,5-Derivat.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. Ca. 10 gr Sapogenin wurden mit 150 cm³ Wasser umgerührt und unter Erwärmen am Rückflusskühler nach und nach mit einer Lösung von 3 gr Kaliumpermanganat versetzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Filtrat angesäuert; es entsteht eine weisse Fällung, welche nach dem Filtrieren und Trocknen einen beim raschen Erhitzen bei 167° schmelzenden Körper gibt. Aus verdünntem heissen Alkohol erhält man weisse Blättchen; diese lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe auf, in Wasser sind sie fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien und in Sodalösung. Mit Phenylhydrazin gibt dieser Körper ein in gelben Nadeln schmelzendes Phenylhydrazon. Beim Erhitzen einer Probe des Oxydationsproduktes mit konzentrierter Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein weisser Körper aus, der erst bei 268° schmilzt. Mit Resorcin und Zinkchlorid geschmolzen geben beide Produkte, sowohl das vom Smp. 167° als auch das vom Smp. 268°, einen fluorescierenden Farbstoff. Nach diesen Eigenschaften wäre das erste bei 167° schmelzende Produkt 1,8-Naphtaldehydsäure, welche bei der Oxydation über die Säure in das 1,8-Naphtoesäureanhydrid verwandelt wird. Analysen sollen dies noch bestätigen.

Beim Bromieren von Sapogenin in Chloroformsuspension wird ein ätherlösliches Produkt vom Schmelzpunkt 140° erhalten, das einen Bromgehalt von 55,4% besitzt. 2,7-Dibromnaphtalin schmilzt bei 140,5° und enthält 55,9% Brom.

Bei der Oxydation des Sapogenins mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht eine bei 230° schmelzende, dem Sapogenin nahe stehende Substanz, welche mit Schwefelsäure rot gefärbt wird und mit Resorcin einen fluorescierenden Farbstoff gibt. Ausserdem entstehen Ameisensäure und Essigsäure. Mit Chromsäure und Eisessig wurde ein ätherlöslicher Lack erhalten, der ammoniakalische Silberlösung reduziert, und daneben ein Naphtazarin-ähnlicher Chromlack. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen zwei Chlorderivate. Das eine schmilzt bei 123° und stimmt in den Eigenschaften mit 7-Chlor-1-Naphtol überein ¹⁾.

Mit Wasserstoff und Nickel oder Platinkatalyt konnte das Sapogenin nicht reduziert werden. Hingegen wurde ein bei 240° schmelzendes Produkt durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhalten.

Die zusammengedrückte Zusammenfassung der Ergebnisse mehrjähriger Untersuchungen über Saponine zeigt, dass das Sapindus-Sapogenin ein Gemisch verschiedener Glykoside ist. Sie gestatten noch nicht, eine Formel für das Sapogenin aufzustellen, aber es ist höchst wahrscheinlich, dass dem Sapogenin ein Naphtalinkern zu Grunde liegt; da aus diesem Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und wohl auch Valeriansäure erhalten werden, die sich möglicherweise von einer Seitenkette ableiten, so ist es nur erforderlich, noch Aufschluss über die anderen

¹⁾ Die gleichen Ergebnisse wurden mit einem Rohsapogenin erhalten.

Kohlenstoffatome zu verschaffen. Nach den Untersuchungen von *G. Schroeter*, *L. Lichtenstadt*, *D. Irineu*¹⁾ entsteht aus dem Guajakharz ein Kohlenwasserstoff, das Guajen, welches 2,3-Dimethylnaphtalin ist.

Durch weitere Forschungen sollen nun zunächst die Natur des Sapogenins, welches in den Pentosiden enthalten ist, festgestellt und andere Fragen gelöst werden.

Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule.



Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1918.



Août.

124. *Bonifazi (G.) et Rosenstiehl (E.)*. Méthode rapide de détermination de l'eau dans quelques denrées alimentaires. Lausanne. Lab. cantonal. — Travaux ch. alim. **9**, 155.
125. *Bürgi (Emil)*. Das Chlorophyll als blutbildendes und belebendes Agens. Bern. Pharmakol. Inst. der Univ. — Therap. Monatshefte **32**, 1, 33.
126. *Eder (R.)*. Ueber kolloide Arzneimittel. Zürich. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **56**, 369, 393, 408, 417.
127. *Fellenberg (Th. von)*. Prüfung von Würsten auf Wasserzusatz. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **9**, 150.
128. *Fellenberg (Th. von)* und *Schuppli (O.)*. Eine gravimetrische Bestimmungsmethode der höhern Alkohole in Spirituosen. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **9**, 141.
129. *Gränacher (Charles)*. Die Ketopiperazine. Dissert. Zürich (Dr. Dubsky).

¹⁾ B. **51**, 1587 (1918).

130. *Kauffungen (Friedrich)*. Zur weitem Kenntnis des Kalkstickstoffs, Cyanamids, Dicyandiamids und einiger daraus hergestellten Verbindungen. Prom.-Arbeit. Techn. Hochschule Zürich (Prof. Winterstein).
131. *Koestler (G.) und Brodrick (M.)*. Beziehungen des Fettgehaltes der Kessmilch zum Fettgehalt des aus ihr hergestellten Käses. Bern-Liebefeld, schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt, und Rütli-Zollikofen, Molkereischule. — Landw. Jahrbuch **1918**, Heft 2, und Schweiz. Milch-Zeitung **44**, Nr. 62 und 63.
132. *Meyer (L.)*. Ueber Kakaokeime. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **9**, 216.
133. *Müller (Jacob)*. Ueber elektrolytische Darstellung von Perphosphaten. Ueber elektrolytische Oxydation des Dimethylanilins. Dissert. Basel (Prof. Fichter).
134. *Olujic (Josef)*. Beiträge zur Messung der Radiumemanation in der Atmosphäre. Freiburg. Physikal. Inst. der Univ. — Jahrb. Radioakt. **15**, 158 und Dissert. Freiburg.
135. *Perret (Henri)*. Recherches sur la radioactivité des eaux neuchâteloises et seelandaises. Dissert. Neuchâtel (Prof. Jaquerod).
136. *Reverdin (Frédéric), Rilliet (Auguste) et Vernet (Camille)*. Sur quelques matières colorantes azoïques dérivées de la m-phénétidine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Arch. Gen. **46**, 74; Bl. **23**, 381; Monit. scient. **1918**, 265.
137. *Schindler (Robert)*. Zur Frage der fossilen Brennstoffe und der diesbezüglichen Dogmen der Geologie. Luzern.
138. *Schumacher (H.)*. Ueber Dampftensionskurven homologer Reihen optisch aktiver Körper. Dissert. Basel (Prof. Hagenbach).
139. *Schweizer (Charles)*. Les bières légères. Winterthur. — Technik und Industrie **1918**, 305.
140. *Seiberth (Max)*. Derivate des Amidomethylencamphers. Dissert. Basel (Prof. Rupe).
141. *Stahel (Hermann)*. Beiträge zur Kenntnis der Metallkomplexdicarbonsäuren, im Speziellen der Trimalonatochromate. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
142. *Tunmann (O.)*. Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. Der Piperinnachweis bei der Erkennung des Pfefferpulvers. Bern. — Apotheker-Zeitung. **33**, 353.
143. *Vautier (E.)*. Knochenfette. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **9**, 215.
144. *Weiss (Pierre)*. Sur l'équation caractéristique des fluides. Zurich. — C. R. **167**, 232. 293.
A. P.

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers

von

Hans Rupe.

Zweite Abhandlung:

Über den Mechanismus der Hydrierung des Oxymethylencamphers mit Wasserstoff und Nickel

von

Arthur Akermann.

(11. I. 19.)

Die Versuche von *H. Rupe* ¹⁾, *Rupe* und *K. Takagi* ²⁾, sowie von *Rupe* und *Akermann* ³⁾ ergaben, dass sich Oxymethylencampher mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator glatt reduzieren lässt. Es entsteht dabei ein primärer Alkohol, das Camphylcarbinol, welches starke optische Drehung aufweist und sich somit sehr wohl als Ausgangsmaterial eignet zur Darstellung von Campherderivaten, die zur Kenntnis vom Zusammenhang zwischen optischem Verhalten und Konstitution Neues beitragen können.

Die Arbeiten von *Rupe* und *Takagi* haben zu einer recht brauchbaren Hydrierungsmethode des Oxymethylencamphers geführt, die nur noch des weiteren Ausbaues bedurfte, um auch in theoretischer Hinsicht verwertbar zu sein.

Eine graphische Darstellung des Wasserstoffverbrauchs im Verlauf der Hydrierung ergab, dass sich die Hydrierungskurven in allen Teilen einer Hyperbel nähern, die durch die Formel

$$\frac{x_1^2}{a^2} - \frac{y_1^2}{b^2} = 1$$

ausgedrückt wird, wobei *a* und *b* durch die Richtung der Asymptoten gegeben sind und die Lage der Kurvenpunkte durch die in einem transformierten System gemessenen Koordinaten *x*₁ und

¹⁾ Verh. d. Naturf. Ges. Basel, **28**, II. 513—526 (1917).

²⁾ *K. Takagi*. Diss. Basel (1918) 9—26.

³⁾ *Rupe, Akermann und Takagi*, Helv. **1**, 452 (1918).

y_1 bezeichnet wird. Wollen wir die Kurven durch die gemessenen Werte ¹⁾

$$x \left(= \text{Zeit} \cdot \frac{\text{Gew. Katalysator}}{\text{Gew. Oxymethylenampher}} \right)$$

und y (= verbr. H_2 in % d. Th.) ausdrücken, so geschieht das durch Einsetzen der durch die Transformation des Koordinatensystems gegebenen Ausdrücke

$$\begin{aligned} x_1 &= (x - A) \cos \alpha - (y - B) \sin \alpha \quad \text{und} \\ y_1 &= (x - A) \sin \alpha + (y - B) \cos \alpha \end{aligned}$$

in die Hyperbelgleichung.

Versuchen wir den verbrauchten Wasserstoff explicite als Funktion der Zeit auszudrücken, so gelangen wir entsprechend der Komplexität der Reaktion zu einem komplizierten Ausdruck, der seiner Unübersichtlichkeit wegen nicht im Rahmen einer chemischen Arbeit erschöpfend diskutiert werden kann. Sein Differenzialquotient, der sich auf die einfachere Form

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{\alpha^1}{\beta^1} + \frac{2x_2\gamma + \delta}{\sqrt{x_1^2\gamma + x_1\delta + \varepsilon}}$$

bringen lässt, in welcher die griechischen Buchstaben Konstanten bedeuten, gestattet ebenfalls nicht, auf die Art der Reaktion zu schliessen.

Wesentlich einfacher und übersichtlicher können die Ausdrücke gestaltet werden, wenn wir folgende Annahmen machen, die, soweit wir die Vorgänge bei der Hydrierung beurteilen können, wohl kaum ohne weiteres von der Hand zu weisen sind und einer gewissen Berechtigung nicht entbehren.

I. Die Versuche ergeben, dass mit dem Fortschreiten der Hydrierung die Menge des Oxymethylenamphers abnimmt, um sich dem Grenzwerte Null zu nähern. Wir folgern daraus, dass nach genügend langer Zeit der Oxymethylenampher vollständig aufgebraucht sein wird.

II. Die abgelesenen Werte des verbrauchten Wasserstoffs sind sicher zu klein, und zwar:

1. Um den vollen Betrag des während der Verdrängung des Kohlendioxydes aufgenommenen Wasserstoffs.

¹⁾ Vergl. exp. Teil. In 5 Fällen ist der Faktor $\frac{\text{Gew. K}}{\text{Gew. O}} = 1$, so dass die folgenden Auslassungen auch allgemein gültig sind für sämtliche Hydrierungen.

2. Um die Menge des durch die Reaktion des pyrophoren Nickels mit der Lösung entwickelten Wasserstoffs.

III. Der auch von andern Forschern beobachtete, seinem Betrage nach grosse Mehrverbrauch von Wasserstoff muss in allen Fällen (z. B. Zimmtsäure, Methylenecampher), bei welchen die entstehenden Reduktionsprodukte (Hydrozimmtsäure, Methylcampher) einer weiteren Hydrierung nicht fähig sind, und wo, wie im experimentellen Teil festgestellt wurde, Versuchsfehler nicht einmal für einen relativ kleinen Teilbetrag verantwortlich gemacht werden können, Nebenreaktionen zugeschrieben werden.

Chemisch forschten wir weder nach den Ursachen, noch nach den Folgen solcher Nebenreaktionen, vermuten jedoch, dass Nickel oder Nickelverbindungen dabei eine wesentliche Rolle spielen. Diese Tatsache¹⁾ drängt uns den Schluss auf, dass solche Nebenreaktionen in erster Linie durch den Katalysator bedingt sind und bei unseren Hydrierungen nur unwesentlich von den verwendeten Ausgangsmaterialien abhängen²⁾.

IV. Die im experimentellen Teil unter Nebenreaktionen beschriebenen Vorgänge bedingen ebenfalls eine Veränderung der Kurven.

V. Wir setzen voraus, dass, da sich sämtliche Nebenreaktionen unter den gleichen Bedingungen abwickeln, wie die Hauptreaktion, der Verlauf derselben im grossen ganzen ein ähnlicher sein wird wie der der Hauptreaktion, d. h. ist die Hauptreaktion mono- resp. di-, oder trimolekular, so werden die Nebenreaktionen ebenfalls mono- resp. di- oder trimolekular sein.

VI. Wollen wir die Kurvengleichung zur Bestimmung der Art der Reaktion verwenden, oder mit andern Worten, soll die erste Ableitung die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Oxymethylenecamphers und des Wasserstoffs ausdrücken, so müssen wir als Abszisse die „Wirksamkeit des Katalysators“ einsetzen. Unter der „Wirksamkeit des Katalysators“ verstehen wir die in der Zeiteinheit vom Katalysator übertragene Menge Wasserstoffs, und zwar unter Berücksichtigung folgender Punkte:

¹⁾ *Meigen*. J. pr. [2] **92**, 390 (1915). *Erdmann*. J. pr. [2] **87**, 425 (1913).

²⁾ Wir werden bei der Besprechung der Korrektionskurve auf diesen Punkt zurückkommen müssen.

1. Wir arbeiten unter konstantem Druck und mit einem grossen Überschuss an Wasserstoff, d. h. der dem Nickel zur Verfügung stehende Wasserstoff ändert seine Konzentration nicht, und wenn sich aus der Diskussion ergibt, dass scheinbar der Wasserstoff seine Konzentration ändert, so ist die Erscheinung lediglich einer Abnahme der „Wirksamkeit des Katalysators“ zuzuschreiben. (Die sub III angeführten Nebenreaktionen scheinen auf eine solche Abnahme hinzuweisen.)

2. Die vom Katalysator in der Zeit t übertragene Wasserstoffmenge y setzt sich zusammen aus der Summe der einzelnen in je einer Minute übertragenen Mengen, somit, wenn δ_n die Wirksamkeit des Katalysators zur n^{ten} Minute darstellt

$$y = f(\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_n) = f(\sum \delta_n).$$

Unser y stellt somit eine Funktion dar sowohl der Konzentration des Oxymethylencamphers wie auch der Wirksamkeit des Katalysators. Es bleibt uns zur Charakteristik der Reaktion nur noch übrig zu bestimmen, ob sich die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend einer monomolekularen oder einer dimolekularen Reaktion vollzieht.

Verändert sich die Wirksamkeit des Katalysators nicht während der Reaktion, so müssen wir für die Reaktionsgeschwindigkeit einen Ausdruck von der Form ¹⁾ $\frac{dy}{dx} = k (B - y)$ erwarten; tritt jedoch während des Hydrierungsprozesses eine wesentliche Veränderung ein, so muss sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$\frac{dy}{dx} = k (A - x) (B - y)$$

oder eventuell auch durch

$$\frac{dy}{dx} = k (B - y)^2$$

ausdrücken lassen.

Schalten wir in der Rechnung den Einfluss sämtlicher Nebenreaktionen aus, so wird entsprechend den vorerwähnten Ausführungen die Form der Hydrierungskurven einer Hyperbel nahe kommen. Ferner schliessen wir aus I, dass sich der eine Ast der Hyperbel asymptotisch der y' -Achse, der andere der um 100 % erhöhten x' -Achse nähern wird.

¹⁾ Vergl. W. Nernst, Theor. Chemie (Chemische Kinetik).

Da wir den Verlauf der Reaktion zwischen dem pyrophoren Nickel und der Lösung nicht genau ermittelten, können wir vor-
derhand nichts über eine entsprechende Korrektur aussagen und
sehen uns deshalb veranlasst (nur näherungsweise), dafür einen
konstanten Wert einzusetzen. Der Betrag desselben schwankt
je nach der Darstellungsweise des Katalysators von Hydrierung
zu Hydrierung. Als Mittelwert dürfen wir für Hydrierungen, die
mit dem gleichen Gewicht Katalysator wie Oxymethylencampher
ausgeführt wurden, 20—25% des theoretisch erforderlichen Wasser-
stoffs einsetzen. Als Grundlage für die Rechnung dient folgendes:
Der von den Nebenreaktionen befreite Verlauf der Hydrierungs-
kurven nähert sich einer Hyperbel mit rechtwinkligen Asymp-
toten. Die Asymptoten bilden einen Winkel von 45° mit der
nach der Transformation erhaltenen x' -Achse. Der Verlauf der
Hyperbel ist durch den rasch aufsteigenden Ast der aus den Ver-
suchsdaten graphisch konstruierten Hyperbel gegeben.

Das transformierte Koordinatensystem ist aus dem uns zur
Grundlage dienenden durch Verschiebung (in Richtung der x -
Achse um A , in Richtung der y -Achse um B) und nachheriger
Drehung g ($\alpha = -45^\circ$) entstanden.

Es ist eine Hyperbel

$$\frac{x_1'^2}{a^2} - \frac{y_1'^2}{b^2} = 1 \quad \text{wird auf die einfachere Form}$$

$$y_1'^2 = x_1'^2 - a^2 \quad \text{gebracht.}$$

Die Transformationsgleichungen reduzieren sich in unserem
Fall auf

$$\begin{aligned} x_1' &= (x' - A) \frac{1}{\sqrt{2}} + (y' - B) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \\ y_1' &= (y' - B) \frac{1}{\sqrt{2}} - (x' - A) \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \text{woraus} \end{aligned} \tag{1}$$

$$\left(\frac{y' - B}{\sqrt{2}} - \frac{x' - A}{\sqrt{2}} \right)^2 = \left(\frac{x' - A}{\sqrt{2}} + \frac{y' - B}{\sqrt{2}} \right)^2 - a^2$$

$$2(x' - A)(y' - B) = -a^2 \quad \text{und} \tag{2}$$

$$y' = \frac{2Bx' - (2AB + a^2)}{2(x' - A)} \tag{3}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird ausgedrückt durch

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2(x' - A) \cdot 2B - 2(2Bx' - (2AB + a^2))}{4(x' - A)^2} = \frac{a^2}{2(x' - A)^2} \quad (4)$$

aus (2) $(x' - A) = -\frac{a^2}{2(y' - B)}$ eingesetzt, ergibt

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2}{a^2} \cdot (B - y')^2, \quad (5)$$

wo $\frac{2}{a^2}$ dem Geschwindigkeitskoeffizienten K entspricht.

Das $K = \frac{2}{a^2}$ kann, wenn eine genügende Anzahl von Hydrierungen unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführt worden sind, bestimmt werden aus

$$\frac{2}{a^2} = \frac{y'}{x'(B - y')B},$$

wo y' die dem verbrauchten Oxymethylencampher entsprechende Menge Wasserstoff, x' eine Funktion ¹⁾ der Zeit und B den theoretisch erforderlichen Wasserstoff bedeutet. Graphisch lässt sich K ebenfalls abschätzen, denn a ist der Abstand des Schnittpunktes der Hyperbel mit der x'_1 -Achse, vom Koordinatennullpunkt M' aus gemessen.

Die Rechnung ergibt, dass die von den störenden Nebenreaktionen befreite Hydrogenisation bimolekularer Art ist. Es müssen sich demnach im Verlauf der Reaktion die Konzentrationen von zwei Molekelgattungen wesentlich verändern. Neben dem Oxymethylencampher nimmt auch die Menge des übertragenen Wasserstoffs ab, d. h.

Der Katalysator verliert während der Hydrierung in erheblichem Masse seine katalytische Wirkung ²⁾.

Diese Tatsache zeigt, dass die unter VI erwähnte Vermutung sehr begründet ist, sie erklärt uns aber auch, warum eine so gewaltige Menge Nickel angewandt werden muss, um eine rasche und vollständige Hydrierung zu ermöglichen.

¹⁾ Vergl. S. 215.

²⁾ Diese Abnahme der Wirkung wird voraussichtlich so zu erklären sein, dass das fein verteilte Nickel von der „Säure“ Oxymethylencampher teilweise aufgelöst wird, unter Bildung des Nickelsalzes $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{C}(\text{CHO})\text{CO})_2$.

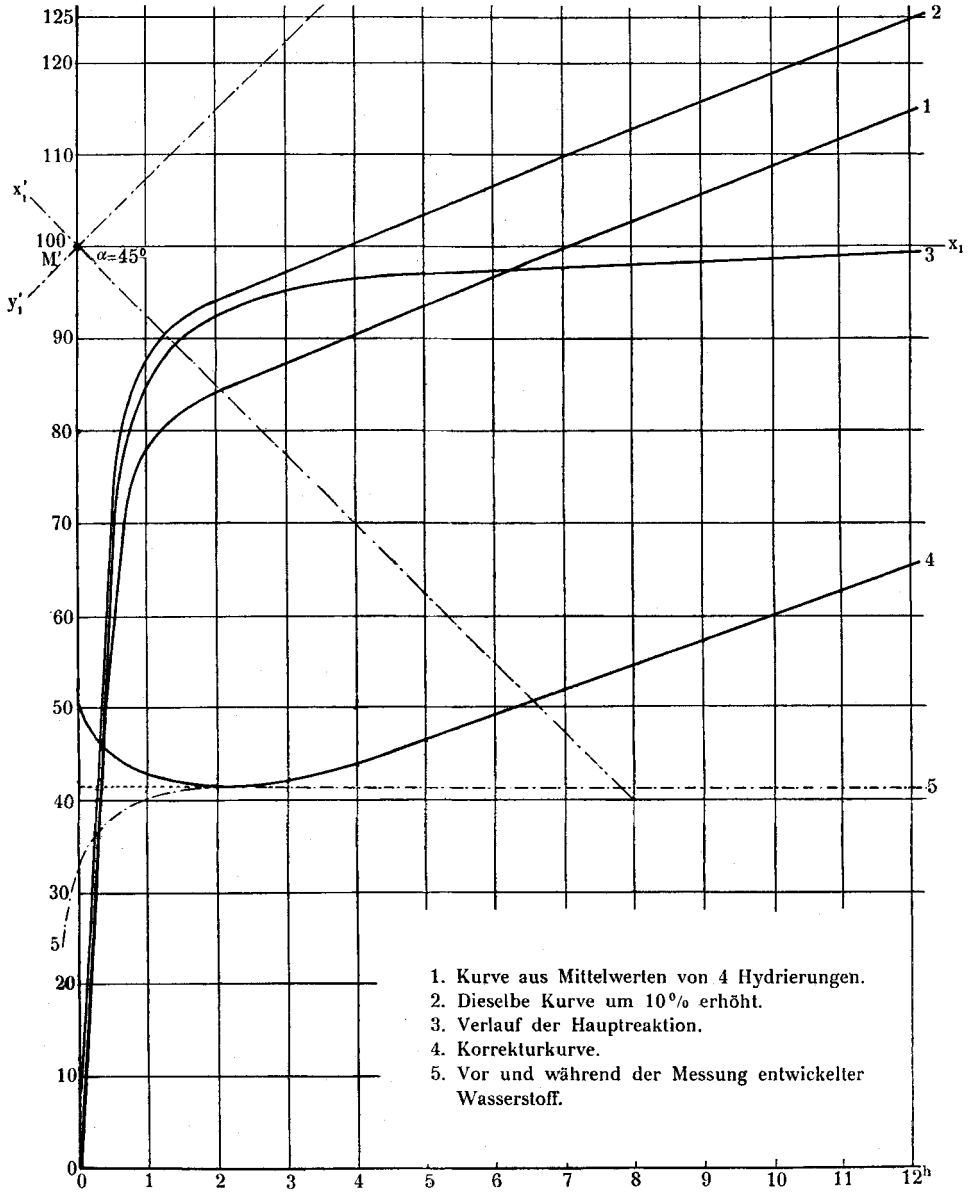


Fig. 1

Eine Abnahme ¹⁾ der katalytischen Wirkung ist schon von andern Forschern beobachtet worden, und es erscheint mir nicht ausgeschlossen, dass auch dort der katalytisch wirkende Bestandteil im Verlauf der Reaktion zum Teil zerstört wird.

Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand sind im Gang und wir hoffen, nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Beziehung Näheres berichten zu können.

Die Gesamtwirkung sämtlicher Nebenreaktionen wird graphisch durch die Korrektionskurve gegeben, deren Verlauf einige Schlüsse ziehen lässt über die Richtigkeit der gemachten Annahmen.

Die Korrektionskurve ²⁾ entsteht durch Subtraktion von y'_m von y_m . Aus ihrem Verlauf folgern wir:

1. Der als Mittelwert eingesetzte Betrag für den aus der Reaktion des pyrophoren Nickels mit der Lösung entstandene Wasserstoff wird erst nach 1—2 Stunden erreicht. Nach dieser Zeit findet in der Regel keine merkliche Wasserstoffentwicklung mehr statt.

2. Vermutlich erst während der Hydrogenisation entstehende Nickelverbindungen können unter Umständen wasserabspaltend wirken und so neu gebildete ungesättigte Verbindungen (Methylen-campher) einer weiteren Hydrogenisation zugänglich machen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des pyrophoren Nickels.

Zur Gewinnung des pyrophoren Nickels, das bei den folgenden Versuchen als Überträger verwendet wurde, benützen wir die früher schon beschriebene Apparatur. ³⁾

Zum Konstanthalten der Temperatur liessen wir uns vom Institutsmechaniker, Herrn A. Kohler, einen Apparat konstruieren (vergl. Fig. 2), dessen Prinzip folgendes ist:

Der Heizstrom ⁴⁾ passiert ein Solenoid, in dessen Achse ein Kern mit möglichst wenig Remanenz beweglich aufgehängt ist. Durch eine labile Stromverbindung gelangt der Strom in die

¹⁾ Bei der katalytischen Darstellung von Essigsäure.

²⁾ In Figur 1 sind die Hydrierungskurven und die Korrektionskurve eingetragen.

³⁾ Helv. 1, 453—454.

⁴⁾ Einphasenwechselstrom von 110 Volt.

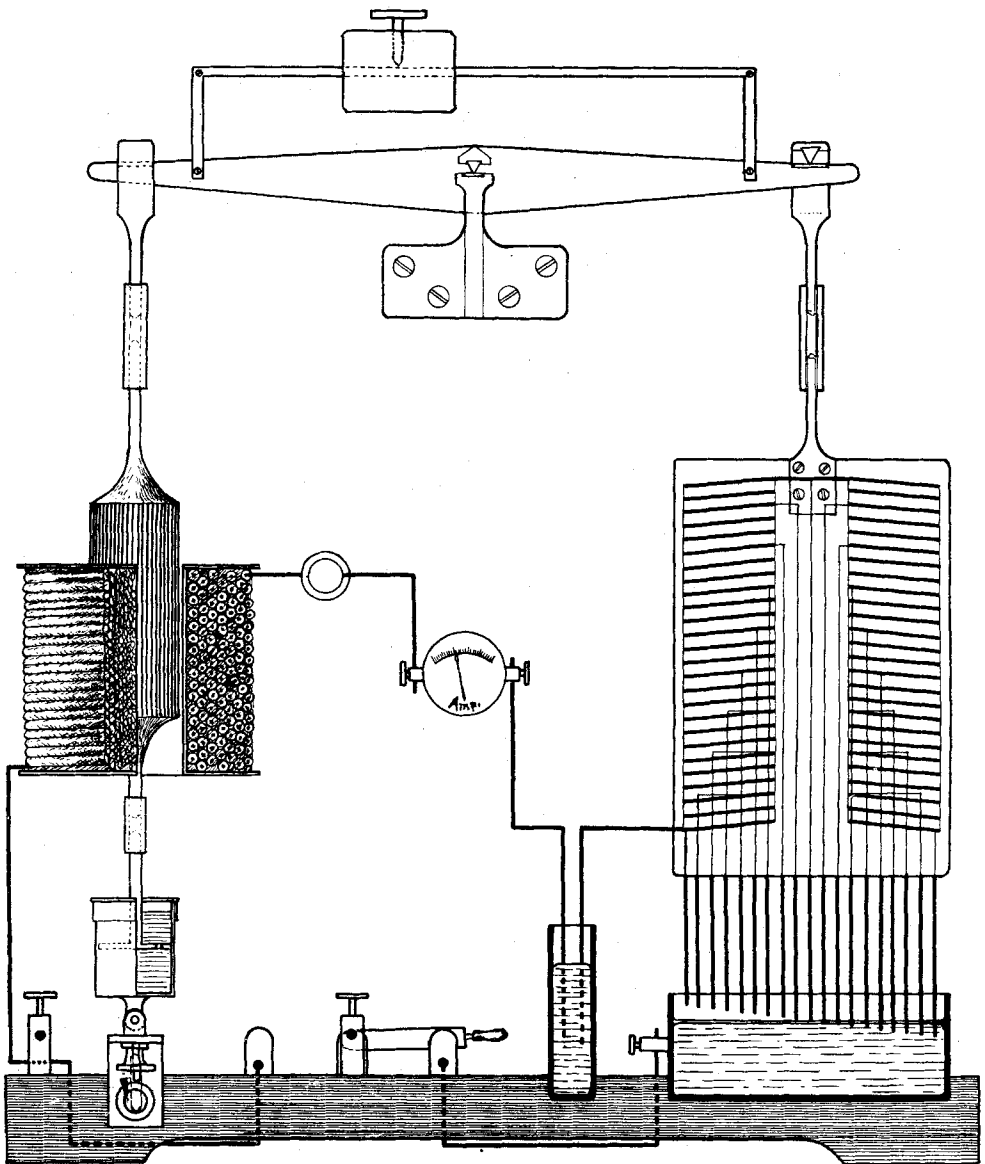


Fig. 2

Regulierwiderstände, von wo aus er in den Ofen geleitet wird. Kern und Regulierwiderstände sind an einem Wagebalken aufgehängt und halten einander bei bestimmter Stromstärke das Gleichgewicht. Nimmt die Intensität des Stromes zu, so wird der Eisenkern stärker angezogen; der Wagebalken links senkt sich. Dadurch, dass die Regulierwiderstände gehoben werden, taucht nur noch eine geringere Zahl von ihren Drahtenden ins leitende Quecksilber, der Widerstand nimmt zu und die Stromstärke entsprechend ab. Die einzelnen Elemente des Regulierwiderstandes sind so gewählt, dass jedes einzelne Glied eine Korrektur von ca. 0,07 Amp. bedingt. Jede Änderung der Stromstärke bewirkt Schwingungen um die Gleichgewichtslage. Um eine allzu starke Abnützung der Schneiden zu vermeiden und zugleich um die Stromstärke bequemer ablesen zu können, ist noch ein Schwingungsdämpfer (Ölpumpe) angebracht worden. Die maximale Abweichung, veranlasst durch die immer noch sprungweise Änderung der Stromstärke, beträgt $\pm 0,06$ Amp. Die Fehler des Stromregulators, vermehrt um die Abweichungen infolge geringen Spannungswechsels, bewirken eine maximale Inkonzanz von $\pm 8-10\%$. Im Mittel betragen sie $\pm 4-5\%$.

Das beliebig feststellbare Laufgewicht gestattet eine Vergrößerung und Verkleinerung der Stromstärke. Der Apparat wurde verwendet zur Regulierung von Strömen von 1—10 Amp. bei Spannungen von 110 ± 20 Volt.

Die Zeit, die erforderlich ist, um Nickelcarbonat oder -Oxyd zu pyrophorem Nickel zu reduzieren, ist bedingt durch:

1. Menge und wirksame Oberfläche des Träger-Nickelpulvers,
2. Prozentgehalt des Träger-Nickelpulvers an Metall-Nickel,
3. Reduktionstemperatur,
4. Druck und Windgeschwindigkeit des Wasserstoffs.
5. Die Reduktionsdauer kann wesentlich verkürzt werden durch beständiges Mischen und Aufwirbeln des Pulvers.

Das Gewicht des fertigen Katalysators beträgt rund 80 % des angewandten Träger-Nickelpulvers.

2. Hydrierung von Oxymethylenampher.

Der zur Hydrierung verwendete Wasserstoff steht unter einem Druck von 145 cm $\pm 13,6$ cm Wassersäule. Sobald die Schüttelmaschine in Betrieb gesetzt wird, entsteht ein kleiner

Gegendruck ¹⁾, der aber infolge der raschen Absorption in wenigen Sekunden verschwindet. Das Gas strömt in dem Masse zu, als die Hydrierung fortschreitet, so dass die Volumabnahme im Gasometer ²⁾ als Mass für die Güte des Katalysators dienen kann.

Von Zeit zu Zeit werden die verbrauchten cm³ Wasserstoff notiert und zur graphischen Darstellung von Hydrierungskurven verwendet. Um die Kurven mit einander vergleichen zu können, werden als Ordinaten die in Prozenten der Theorie ausgedrückten cm³ Wasserstoff aufgetragen. Als Abszisse dient die Zeit multipliziert mit dem Verhältnis

$$\frac{\text{Gewicht Katalysator}}{\text{Gewicht des angewandten Oxymethylenamphers.}^3)}$$

Mit der Wahl gerade dieser Koordinaten glauben wir die Wirksamkeit des Katalysators direkt durch das Steigungsmass der Kurve ausdrücken zu dürfen. Zudem können wir aus dem Verlauf der Kurve auch Rückschlüsse ziehen auf den durch das pyrophore Nickel bedingten Reaktionsvorgang ⁴⁾.

¹⁾ Dieser Gegendruck ist wahrscheinlich auf die Reaktion des pyrophoren Nickels mit der Lösung zurückzuführen (vergl. S. 207, 211, 212, 221).

²⁾ Da der Wasserstoff nicht unter 760 mm Quecksilber und bei 0° gemessen wird, musste die Ableseskala so gewählt werden, dass sie für den mittleren Barometerstand von 740 mm und eine mittlere Temperatur von 16° richtige Ablesungen gestattet.

Wasserdruck 145 cm \pm 13,8 cm	= 107 \pm 10 mm Hg
Mittlerer Barometerstand	= 740 mm Hg
Druck total	= 847 \pm 10 mm Hg
Niveaudifferenz im Gasometer für 2000 cm ³ Wasser	= 276 mm
Die Gesamtlänge der Skala von 0 bis 2000 cm ³ muss demnach betragen	

$$276 \cdot \frac{760}{847} (1 + 0,003663 \cdot 16) = 268,1 \text{ mm}$$

Wegen des konstant abnehmenden Wasserdruckes haben nicht alle Teilstriche gleichen Abstand;

Bei 0 cm ³ beträgt derselbe	1,29 mm
bei 1000 cm ³ „ „	1,31 mm und
bei 2000 cm ³ „ „	1,33 mm

Für jede von 16° verschiedene Temperatur sowie für jeden abweichenden Barometerstand müssen die abgelesenen Werte korrigiert werden. Die Korrekturen sind:

$$\Delta_t = 0,346\%; \quad \Delta_p = 0,12\%.$$

³⁾ Über die Zulässigkeit eines solchen Faktors vergl. S. 206.

⁴⁾ Vergl. S. 211—212.

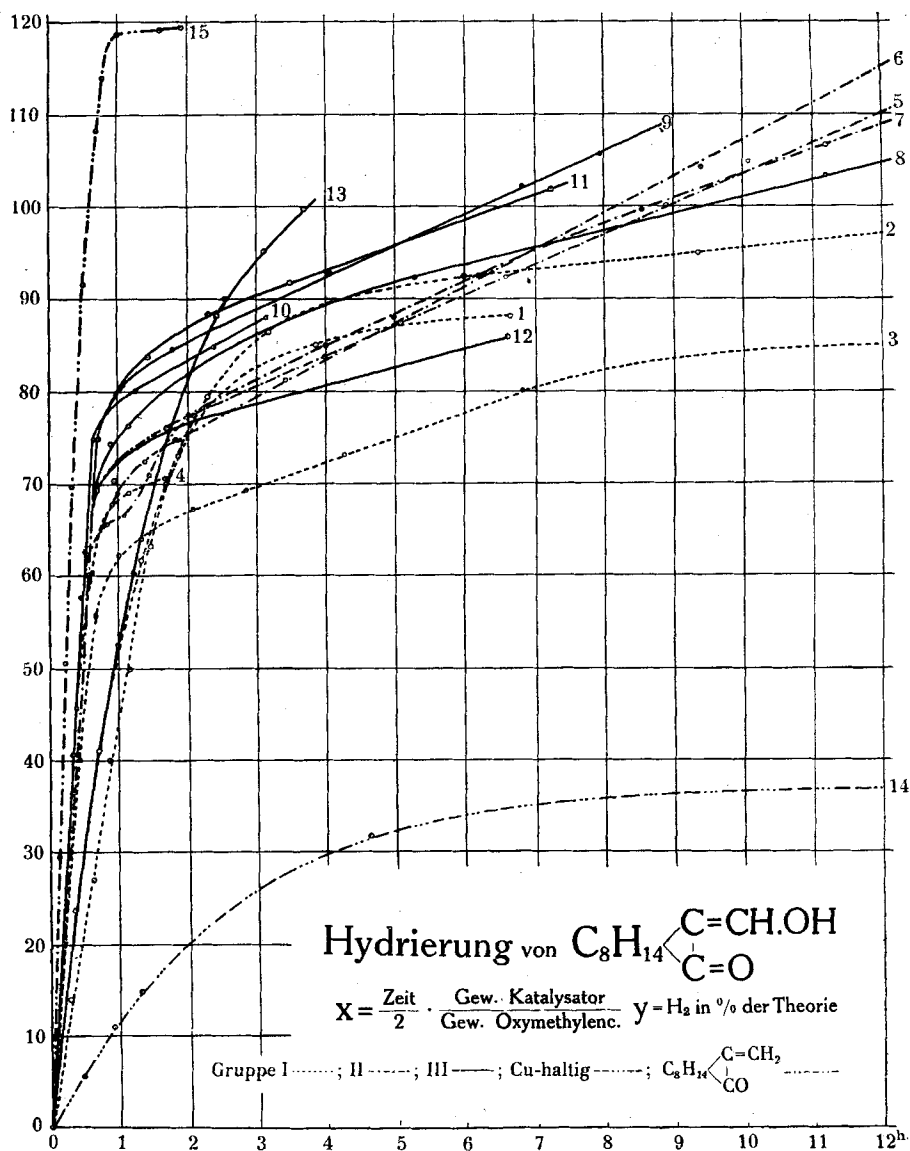


Fig. 3

Kurve No. 14 ist die graphische Darstellung der in letzter Abhandlung (Helv. 1, 456) (1918) erwähnten Hydrierung mit 1,5% Kupferzusatz.

Kurve No. 15 entspricht der Hydrierung von reinem Methylencampher zu Methylcampher (vergl. loc. cit. 469).

Gruppe I. Versuche mit 330/oigem Katalysator.¹⁾

100 gr Tontellerpulver,

250 gr Nickelsulfat.

- 1) 36 gr Oxymethylenecampher in 500 cm³ 50⁰/oigem Alkohol und
56 gr Katalysator bei 350—370⁰ reduziert.
Reduktionsdauer: 30 Stunden.
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 4480 cm³.
- 2) 35 gr Oxymethylenecampher in 700 cm³ 50⁰/oigem Alkohol und
70 gr Katalysator bei 360—370⁰ reduziert.
Reduktionsdauer: ca. 60 Stunden (nach 6monatigem Aufbewahren unter
Kohlensäure im zugeschmolzenen Rohr).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 4354 cm³.
- 3) 105 gr Oxymethylenecampher in 700 cm³ 50⁰/oigem Alkohol und
105 gr Katalysator bei 370—390⁰ reduziert.
Reduktionsdauer: 56 Stunden.
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 13062 cm³.
- 4) 130 gr Oxymethylenecampher in 1000 cm³ 50⁰/oigem Alkohol und
130 gr Katalysator bei 370—380⁰ reduziert.
Reduktionsdauer: 40 Stunden. (Mit Schüttelvorrichtung.)
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 16170 cm³.

Gruppe II. Versuche mit 70—80⁰/oigem Katalysator.

80 gr Tontellerpulver,

500 gr Nickelsulfat.

- 5) 44 gr Oxymethylenecampher in 80 cm³ 50⁰/oigem Alkohol und
12 gr Katalysator bei 370—390⁰ reduziert (24 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 547,4 cm³.
- 6) 6 gr Oxymethylenecampher in 390 cm³ 50⁰/oigem Alkohol und
12 gr Katalysator bei 375—385⁰ reduziert (30 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 746,5 cm³.
- 7) 39 gr Oxymethylenecampher in 390 cm³ 50⁰/oigem Alkohol und
52 gr Katalysator bei 360—370⁰ reduziert (40 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 4852 cm³.

Gruppe III. Versuche mit 40⁰/oigem Katalysator.

200 gr Tontellerpulver,

500 gr Nickelsulfat.

- 8) 41 gr Oxymethylenecampher in 410 cm³ 50⁰/oigem Alkohol und
54 gr Katalysator (Temperatur inkonstant, 48 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 5101 cm³.

¹⁾ In der ersten Abhandlung (Helv. 1, 455) sind die Zahlen über den Verbrauch des Wasserstoffs bei dieser Hydrierungsart nur annähernd genau, weil die oben angegebenen Korrekturen noch nicht berücksichtigt wurden. Die weiter unten folgende Tabelle enthält unter 14 und 15 die genauen, korrigierten Zahlen.

- 9) 17 gr Oxymethylencampher in 170 cm³ 50%igem Alkohol und 24 gr Katalysator in einem Gasofen reduziert (18 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 2120 cm³.
- 10) 100 gr Oxymethylencampher in 1000 cm³ 50%igem Alkohol und 100 gr Katalysator bei 370—380° reduziert (Schüttelvorrichtung 40 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 12440 cm³.
- 11) 100 gr Oxymethylencampher in 800 cm³ 50%igem Alkohol und 120 gr Katalysator bei 350—360° reduziert (Schüttelvorrichtung 60 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 12440 cm³.
- 12) 120 gr Oxymethylencampher in 800 cm³ 50%igem Alkohol und 120 gr Katalysator bei 350—370° reduziert (Schüttelvorrichtung 50 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 14929 cm³.
- 13) 110 gr Oxymethylencampher in 900 cm³ 50%igem Alkohol und 110 gr Katalysator bei 370—380° reduziert (Schüttelvorrichtung 40 Std.).
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff 13685 cm³.

Die an obigen Versuchen gemachten Messungen sind in Tabelle I und II zusammengestellt und in Figur 3 aufgezeichnet.

Es konnte beobachtet werden:

1. dass in der Regel weit mehr Wasserstoff, als theoretisch erforderlich ist, absorbiert wird, und
2. dass aber die Hydrierung praktisch beendet ist, sobald der Knickpunkt merklich überschritten wird, d. h. wenn ca. 80—90 % der berechneten Mengen aufgenommen worden sind.

Der Mehrverbrauch von Wasserstoff ist schon von andern Forschern ¹⁾ beobachtet worden, eine einwandfreie Erklärung dafür ist meines Wissens bis jetzt noch nicht gefunden worden.

Um die zweite Beobachtung sicher verbürgen zu können, haben wir nach einander verschiedene Hydrierungen abgebrochen als ca. 130 %, 97 %, 88 % und 71 % des berechneten Wasserstoffs absorbiert worden waren, und die Menge des unveränderten Oxymethylencamphers bestimmt.

Im ersten Fall (6) waren bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nur noch Spuren von unverändertem Oxymethylencampher (erkenntlich an der Eisenreaktion) vorhanden.

Im zweiten Fall (3) betrug die Menge des unveränderten Oxymethylencamphers 1,0 gr, somit weniger wie 1 %.

Im dritten Fall (10) konnten wir 2,5 gr unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewinnen (2,5 %).

Im vierten Fall (4) stieg die Menge des unveränderten Oxymethylencamphers auf 7 gr = 5,4 %.

¹⁾ s. S. 207 Fussnote.

Tabelle I.

Kurve No. 1			2			3			4			5			6				
α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
$\alpha = \text{Zeit in Minuten.}$ $\beta = \text{H}_2 \text{ in cm}^3.$			$\gamma = \alpha \cdot \frac{\text{Gew. Katalysator}}{\text{Gew. Oxymethylenampher}}$ $\delta = \text{H}_2 \text{ in Prozenten der Theorie}$																
8	369	12,4	8,2	5	569	10	13,1	0	0	0	0	0,5	31,6	1,4	5,8	1	32	2	4,3
11	611	17	13,6	10	1032	20	23,6	11	2612	11	20,0	2,5	95	6,8	17,3	2	69	4	9,2
18	1022	28	22,8	15	1401	30	32,2	15	3438	15	26,3	3,0	137	8,2	25,0	3	105	6	14,5
23	1264	36	27,2	20	1790	40	41,1	21	4634	21	35,5	4,0	169	10,9	33,8	4	137	8	18,3
28	1537	44	34,1	25	2011	50	46,0	25	5239	25	40,2	5,0	200	19,1	36,6	5	169	10	22,3
33	1780	51	39,7	30	2285	60	52,5	30	6160	30	47,3	7,25	263	19,8	48,1	6	200	12	26,3
38	2022	59	45,1	35	2496	70	57,4	35	6739	35	51,6	10,0	316	27,3	57,7	8	238	16	84,6
43	2243	67	50,1	40	2690	80	61,7	40	7266	40	55,7	12,0	326	32,8	59,7	10	305	20	40,8
48	2465	75	55,1	45	2859	90	65,5	45	7645	45	58,6	19,0	358	51,8	65,4	12	358	24	47,9
58	2833	90	63,2	51	3048	102	70,0	52	7919	52	60,7	24,0	363	65,4	66,2	18	442	36	59,1
63	3054	98	68,1	55	3159	110	72,5	58	8035	58	61,5	31,5	390	85,9	71,2	24	495	48	66,2
73	3275	114	73,1	59	3270	118	75,0	60	8098	60	62,0	109,5	458	298,6	83,7	30	516	60	69,1
88	3559	137	79,4	75	3443	150	79,1	65	8172	65	62,6	145,5	506	396,0	92,3	36	532	72	71,2
151	3823	265	85,3	95	3775	190	86,6	70	8230	70	63,1	176,5	522	481,4	95,3	42	542	84	72,5
168	3854	261	85,8	105	3848	210	88,4	80	8351	80	64,0	184,0	537	501,8	98,2	54	558	108	74,7
198	3907	308	87,2	110	3902	220	89,5	85	8424	85	64,5	191,5	542	522,5	99,1	66	564	132	75,4
243	3960	378	88,3	140	3975	280	91,1	105	8593	105	65,8	221,5	574	604,1	104,8	84	590	168	78,3
258	3981	401	88,5	180	4033	360	92,5	125	8761	125	67,2	229,0	579	624,5	105,9	102	606	204	81,2
				280	4143	560	95,1	150	8946	150	68,4	235,5	584	642,3	106,8	120	621	240	83,1
				380	4228	760	97,0	170	9077	170	69,5	243,5	590	664,1	107,6	138	642	276	85,9
				420	4249	840	97,6	190	9127	190	69,9	256,5	591	661,6	111,7	150	658	300	88,1
				570	4344	1140	99,6	213	9372	213	71,8	265,5	611	699,6	113,7	246	742	492	99,3
								258	9567	258	73,3	277,5	616	756,8	112,8	282	779	564	104,3
								278	9751	278	74,7	290,5	632	792,3	113,7	588	958	1176	128,2
								318	9941	318	76,2	300,5	642	819,5	117,2				
								338	10069	338	76,7								
								351	10214	351	78,2								
								373	10372	373	79,3								
								407	10510	407	80,5								
								470	10530	470	80,7								
								755	11172	755	85,5								
								1440	12636	1440	96,8								

Der Grund dafür, dass der Oxymethylencampher praktisch vollständig hydriert ist, wenn ca. 80–90 % des theoretisch erforderlichen Wasserstoffs aufgenommen worden sind, ist, wie wir uns wiederholt durch genaue Messungen überzeugten, nicht etwa Fehlern ¹⁾ zuzuschreiben, die bei der Messung unterlaufen wären, sondern zum grössten Teil der Reaktionsfähigkeit des fein verteilten Nickels dem Wasser gegenüber. Als weitere Ursache kommt dazu, dass beim Verdrängen des Kohlendioxyds durch Wasserstoff nicht vermieden werden kann, dass schon da partielle Hydrierung stattfindet.

Basel, Organische Abteilung der Chemischen Anstalt.

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers

VON

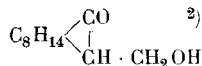
Hans Rupe und Arthur Akermann.

Dritte Abhandlung:

Neue Reduktionen des Methylencamphers.

(13. I. 19.)

Als Camphylcarbinol



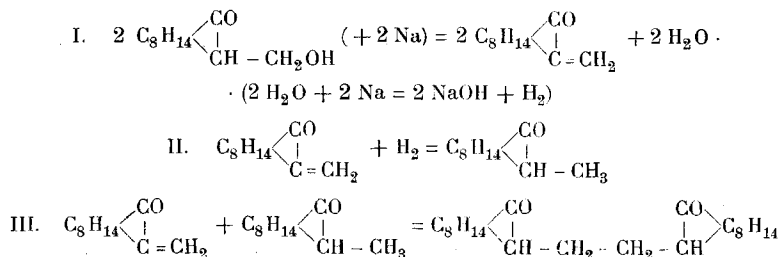
in Benzollösung mit Natrium erwärmt wurde, zwecks Darstellung einer Natriumverbindung, wurde in guter Ausbeute ein schöner Körper erhalten, von dem auf Grund von Analysen und einer Molekelgewichtsbestimmung angenommen werden musste, dass in ihm ein Kohlenwasserstoff vorliege, welcher aus 2 Mol. Methylcampher unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff entstanden sei. Wir befanden uns anfänglich einem Rätsel gegenüber, bis auf Grund zahlreicher, unter veränderten Bedingungen ausgeführter

¹⁾ Die Messfehler übersteigen nirgends 0,5%.

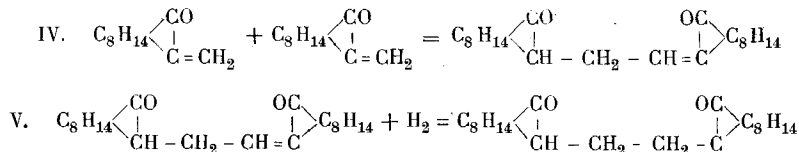
²⁾ Helv. 1, 452 (1918).

Versuche festgestellt werden konnte, dass häufig als Zwischenkörper Methylenecampher auftrat, und unter Berücksichtigung der uns jetzt hinlänglich bekannten grossen Reaktionsfähigkeit jenes Körpers gelang es, des Rätsels Lösung zu finden.

Die erste Phase der seltsamen Reaktion besteht darin, dass aus 2 Mol. Camphylcarbinol 2 Mol. Wasser abgespalten werden; das Natrium entwickelt mit dem Wasser Wasserstoff und dieser reduziert (II. Phase) 1 Mol. Methylenecampher zu Methylcampher. Dann lagert sich 1 Mol. Methylcampher (III. Phase) an 1 Mol. Methylenecampher an und es entsteht: Dicamphylaethan.

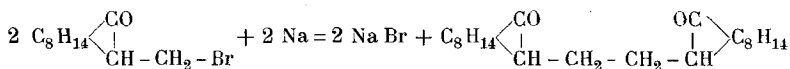


Es ist natürlich noch eine zweite Formulierung möglich, nach welcher zuerst 2 Mol. Methylenecampher sich aneinander anlagern (IV), worauf dann erst (V) Hydrierung der doppelten Bindung erfolgt:

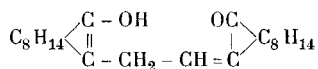


Welcher von beiden Auffassungen der Vorzug zu geben ist, ist schwer zu sagen, übrigens auch ziemlich gleichgiltig. Da, wie nachher gezeigt wird, Methylenecampher allein mit Natrium Dicamphylaethan liefert, ist die zweite Formulierung ebenso möglich wie die erste, denn der unter IV entstehende Zwischenkörper wird sich ebenso leicht reduzieren lassen, wie Methylenecampher.

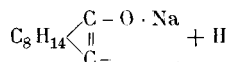
Die Konstitution des neuen Körpers konnte schliesslich leicht bewiesen werden, indem es gelang, ihn durch Einwirkung von Natrium auf Camphylbrommethan, nach der Synthese von *Wurtz-Fittig*, darzustellen (VI).



Wir erhielten das Dicamphylaethan durch Kochen von Camphylcarbinol in Benzol- oder Toluollösung; das reinste Produkt und die beste Ausbeute wurden erzielt, als feuchtes Benzol (sogar unter Zugabe von etwas Wasser) verwendet wurde, offenbar weil man dadurch der Reduktion entgegen kommt. Merkwürdigerweise entsteht die Verbindung auch, wenn Methylenecampher für sich allein mit Natrium erhitzt wird, unter sehr heftiger Reaktion. Damit eine Reduktion möglich ist, muss hierbei Wasserstoff entstehen. Für diese Entstehungsweise liesse sich folgendermassen eine Formulierung finden: Zuerst lagern sich 2 Mol. Methylenecampher an einander an, nach Gleichung IV, dann geht das Additionsprodukt in die Enolform über:

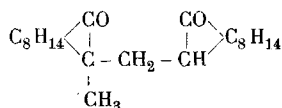


die so entstandene Hydroxylgruppe reagiert mit 1 Atom Natrium unter Bildung eines Natriumsalzes, wobei 1 Atom Wasserstoff entwickelt wird:



und letzterer bewirkt dann die Reduktion. Jetzt aber kann auch der unterdessen reduzierte Teil eine Enolform und unter Wasserstoffentwicklung ein zweites Natriumsalz geben usw., womit schliesslich vollkommene Reduktion erreicht wird. Durch Wasser wird darauf die Natriumverbindung zersetzt und die Ketoform zurückgebildet.

Viel besser werden jedoch die Ausbeuten, und das Produkt wird reiner, wenn Methylenecampher mit Natrium in feuchtem Benzol gekocht wird. Bei den meisten Versuchen, ausgenommen beim Arbeiten mit feuchtem Benzol, entstand in sehr kleiner Menge noch ein zweiter, isomerer Körper von höherem Schmelzpunkte. Er war, da sein Verhalten gegenüber den gebräuchlichen Lösungsmitteln von dem des niedrig schmelzenden Isomeren sich nur wenig unterschied, nicht leicht abzutrennen. Die Mengen, die wir gewinnen konnten, reichten bloss zur Analyse. Zuerst waren wir der Ansicht, es sei hier das zweite mögliche Strukturisomere entstanden:

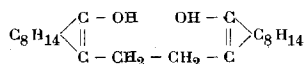


doch da der gleiche Körper in Spuren auch bei der Einwirkung von Natrium auf das Bromderivat sich bildet, so ziehen wir jetzt die Erklärung vor, nach welcher die Verbindung mit der ersten, niedriger schmelzenden stereoisomer ist, denn bei dieser Synthese wird ein neues, asymmetrisches Kohlenstoffatom in jeder Campher-molekel gebildet.¹⁾

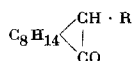
Darstellung des Dicamphylaethans aus Camphylcarbinol und aus Methylencampher.

1. 20 gr Camphylcarbinol, in der 8—10fachen Menge mit Wasser gesättigten Benzols gelöst, werden mit 2,8 gr in kleine Stücke geschnittenem Natrium auf dem Wasserbade erwärmt, von Zeit zu Zeit setzt man noch einige Tropfen Wasser dazu. Das Metall löst sich rasch auf, in die rotgelbe Lösung wird Wasserdampf geleitet, um das Benzol zu verjagen; das Reaktionsprodukt scheidet sich dann als weisslich-gelbe, krümelige Masse ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen wird getrocknet und aus kochendem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Man erhält glänzende, durchsichtige, feine weisse Prismen vom Smp. 209—211°. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, ebenso in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol und in kaltem Eisessig.

¹⁾ Eine andere Auffassung wäre die, dass in dem zweiten Isomeren eine Enolform vorliegt:



Brühl hat seinerzeit die Enolform des Camphers eingehend studiert und gezeigt (B. 24, 3382, 3709 (1891), dass besonders in der Camphocarbonsäure eine Verbindung von eminenter Tendenz zur Enolisation vorliegt. Diese Neigung zur Bildung der Enolform tritt aber bei den Körpern von der Formel:



(wo R = Alkyl) sehr zurück, so dass wir die oben gegebene Formel für wenig wahrscheinlich halten.

0,2011 gr Subst. gaben 0,5886 gr CO₂ und 0,1854 gr H₂O

C ₂₂ H ₃₄ O ₂	Ber. C	79,94%	H	11,37%
	Gef. „	79,85%	„	10,32%

Wir führten die Bestimmung des Molekulargewichtes in Naphtalin als Lösungsmittel aus; 0,3350 gr Subst., gelöst in 16,062 gr Naphtalin, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,423°.

C₂₂H₃₄O₂ Mol.-Gew. Ber. 333,3 Gef. 320,0.

Dicamphylaethan ist in Eisessiglösung sehr beständig gegen Brom sowohl als gegen Kaliumpermanganat.

2. 7,5 gr Camphylcarbinol werden in reinem, trockenem Benzol mit 0,9 gr Natrium gekocht, alsbald beginnt auch hier eine lebhaftete Reaktion, das Metall fängt an sich aufzulösen, und die Flüssigkeit trübt sich. Nach 10 Minuten hört diese spontane Reaktion auf, man kocht dann noch 3 Stunden bei 110—115° (Oelbadtemperatur); die Farbe der anfangs tiefroten Flüssigkeit ändert sich allmählich in gelb, weisse Krusten scheiden sich ab. Die weitere Verarbeitung ist wie bei Versuch 1). Die Ausbeute beträgt 5,5 gr, Smp. des mehrfach aus Alkohol umkrystallisierten Körpers: 209—211°. Das Natrium wird beim Arbeiten in trockenem Benzol nicht ganz verbraucht, auch nach 14stündigem Kochen blieben noch 0,35 gr zurück. Das Rohprodukt enthielt eine kleine Menge des höher schmelzenden Körpers, besonders wenn lange gekocht worden war, es schmolz dann von 209—230°. Um daraus jene Substanz zu gewinnen, wurden mehrere Portionen vereinigt und mit kaltem Benzin längere Zeit geschüttelt, dann wurde abgesogen und der Rückstand, wenn nötig, noch mehrmals auf solche Weise behandelt, um den Schmelzpunkt auf 230° und höher zu bringen. Dann wurde einmal aus Ligroin umkrystallisiert (Warzen) und nachher noch zweimal aus Eisessig, man erhielt dann hübsche weisse, glänzende, gekreuzte Prismen, vom Smp. 258—259°.

0,1780 gr Subst. gaben 0,5221 gr CO₂ und 0,1619 gr H₂O

0,1786 gr Subst. gaben 0,5224 gr CO₂ und 0,1625 gr H₂O

C ₂₂ H ₃₄ O ₂	Ber. C	79,94%	H	10,37%
	Gef. „	80,02, 79,80%	„	10,18, 10,18%

Die Substanz ist in Alkohol ungefähr ebenso löslich, wie die niedrig schmelzende; ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, schwer in Benzin und Benzol.

3. 10 gr Camphylcarbinol und 1,16 gr Natrium (erbsengrosse Stücke) werden langsam auf 70—80 ° erwärmt, dann beginnt eine kräftige Reaktion, die Temperatur steigt spontan und das Natrium schmilzt; ein fester Körper bildet sich, der zu Boden sinkt. Unterbricht man nach einer halben Stunde die Reaktion, so findet man neben 0,86 gr unverändertem Natrium zwei Körper, einen wachsartigen (Methylenecampher), mit Wasserdampf flüchtig, und einen harten weissen vom Smp. 208—210 °. Erwärmt man aber mehrere Stunden weiter auf ca. 80 °, so verschwindet das Natrium vollständig, ebenso wie der Methylenecampher. Steigert man aber die Temperatur, so setzt bei ungefähr 130 ° eine explosionsartige Reaktion ein, das Gemisch erstarrt darauf rasch zu einer harten Masse. Man zerreibt mit verdünnter Säure, die rote Farbe des Reaktionsproduktes schlägt in hell-gelb um und der Körper besitzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den scharfen Smp. des Dicumphyllaethanes von 209—211 °, nur bleibt er bei dieser Darstellungsweise immer gelblich gefärbt.

4. 5,2 gr Methylenecampher in 20 cm ³ nassem Benzol wurden mit 0,73 gr Natrium während 5 Stunden gekocht, dann war das Metall verbraucht. Aufarbeitung vermittelt Wasserdampfdestillation usw. wie oben. Ausbeute: 4,8 gr Rohprodukt (92 % der Theorie), Smp. 209—211 °.

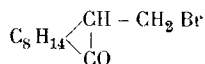
5. Wiederholt man den Versuch in trockenem Benzol, mit 6,3 gr Methylenecampher und 0,9 gr Natrium, so verläuft die Reaktion viel träger, nach 14stündigem Kochen bleiben noch 0,3 gr Natrium übrig, die Ausbeute beträgt 5,5 gr, aber das Rohprodukt, das sich sehr dispers-milchig abscheidet und schwer filtrierbar ist, schmilzt unscharf von 209—230 °; diesmal ist eine kleine Menge des höher schmelzenden Körpers entstanden, der nach dem vorhin mitgeteilten Verfahren, Schütteln des Gemisches mit Benzin usw., mühsam abgetrennt werden kann; immerhin ist diese Methode am geeignetsten zur Gewinnung des Körpers von Smp. 258—259 °.

6. Löst man Methylenecampher in trockenem Toluol unter Zusatz von Natrium, so geht die Reaktion nach dem Anwärmen auf 110 ° Oelbadtemperatur längere Zeit von selbst weiter, dann kocht man noch bei 120—130 ° (Badtemperatur) 3 Stunden. Nach dem Erkalten hat sich (neben wenig unverändertem Metall) eine weisse, dicke Masse ausgeschieden (7,0 gr). Der Smp. des aus Eisessig umkrystallisierten Körpers (weisse Prismen) lag bei

209—212°, nach dem Waschen mit kaltem Benzin und Umkrystallisieren aus Alkohol (Warzen): 208—210°. ¹⁾)

Darstellung des Dicapphylaethans aus Camphylbrommethan nach Wurtz-Fittig.

1. 20 gr Camphylbrommethan:



in absolutem Aether gelöst wurden mit 4,0 gr staubfein gekörntem Natrium versetzt. Nach wenigen Sekunden beginnt die Reaktion, das Natrium färbt sich goldgelb, überzieht sich mit einer gelben Schicht, und ein gelber Schlamm setzt sich ab, der Aether gerät ins Sieden, so dass gekühlt werden muss. Nach 2—3 Stunden ist die Hauptreaktion vorbei, worauf über Nacht auf der Maschine geschüttelt wird. Dann dekantiert man den Aether ab, gibt zum Rückstande etwas Alkohol, um kleine Mengen noch vorhandenen Natriums aufzulösen, vereinigt Alkohol und Aether und bläst diese Lösungsmittel mit Wasserdampf ab; dabei gehen auch die kleinen Mengen von unverändertem Bromid über. Der weisse Kolbenrückstand wird gut ausgewaschen, nach dem Trocknen wiegt er 12 gr (90 % der Theorie). Der Smp. des Rohproduktes liegt gewöhnlich zwischen 208—230°. Nach mehrmaligem Behandeln mit kaltem Benzin — die Substanz löst sich anfangs vollkommen darin auf, bis dann plötzlich die Ausscheidung eines feinen Pulvers beginnt — schmolzen die in diesem Lösungsmittel schwer löslichen Teile bei 225° und höher, bestanden also aus einem Gemisch der beiden Isomeren. Der leichter lösliche Teil besass den genauen Smp. des Dicapphylaethans von 209—211°.

0,1819 gr Subst. gaben 0,5334 gr CO₂ und 0,1701 gr H₂O

C₂₂H₃₄O₂ Ber. C 79,94% H 10,37%

Gef. „ 80,00% „ 10,46%

2. 5 gr Bromid in ätherischer Lösung kochte man 8 Stunden mit 1 gr Natrium. 2,8 gr Rohprodukt vom Smp. 228—231°, enthielt also etwas mehr hochschmelzenden Körper.

¹⁾ Die Identität aller Proben vom Smp. 208—212° mit Dicapphylaethan wurde jedesmal durch Mischschmelzpunkte sicher festgestellt.

3. Zu 1 gr fein gekörntem Natrium gab man portionenweise eine Aetherlösung von 5 gr Bromid und kochte 10 Stunden. Ausbeute: 2,7 gr, Smp. 209—220 °.

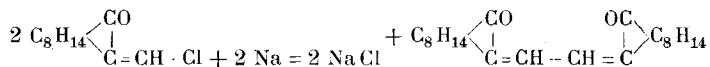
4. 19 gr Bromderivat und 2 gr Natrium in Benzol gekocht lieferten 10 gr eines bei 210—230 ° schmelzenden Körpers.

5. Als 15 gr Bromid mit der berechneten Menge Natrium in Toluol während 18 Stunden gekocht wurden, konnten 8 gr Substanz von Smp. 210—230 ° erhalten werden.

Bei allen Versuchen, die Synthese des Dicamphylaethans nach *Wurtz-Fittig* durchzuführen, entstehen also beide Isomere neben einander, doch bildet sich stets nur wenig von dem hochschmelzenden Körper, wenn auch der Smp. oft bis 230 ° geht. Denn in allen Fällen erhielt man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther und Alkohol leicht die Verbindung vom Smp. 209—211 °. Obgleich die Substanz, welche bei 258—259 ° schmilzt, in Alkohol eher schwerer löslich ist, so geht sie, wenn sie nur in Spuren vorhanden ist, beim Umkrystallisieren in die Mutterlaugen, daraus kann man dann den Körper vom Smp. 220—230 ° (und höher) isolieren.

Cis- und trans-Dicampho-aethan-diën.

Es war nun interessant zu untersuchen, ob auch das Chloratom im Methylenecampherchlorid so glatt mit Natrium nach der *Wurtz-Fittig*schen Methode herausgenommen werden würde, wie das beim gesättigten Camphylbrommethan der Fall war; nach der Gleichung



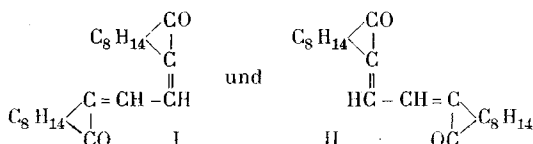
müsste hierbei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff des Camphers entstehen. Da dieses Chlorid, wie schon früher gezeigt, mit Natriumacetessigester¹⁾ und mit Magnesiumhalogen-Kohlenwasserstoffen²⁾ gut reagiert, so konnte man einen glatten Verlauf auch für die Reaktion mit Natrium voraussehen. Das ist in der Tat auch der Fall, aber auch hier entstehen zwei Körper, welche in-dessen wegen der grossen Unterschiede in der Löslichkeit in Petroläther oder Benzol leicht von einander getrennt werden konnten.

¹⁾ *Rupe und Burckhardt*, B. **49**, 2547 (1916).

²⁾ *Rupe und Iselin*, B. **49**, 25 (1916).

Beide sind gelb gefärbt, wie das bei ungesättigten Campherderivaten häufig gefunden wird; der Campherrest ist ein starkes Chromophor ¹⁾.

Was nun diese Isomerie betrifft, so kann sie nicht auf der Neubildung eines oder zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome beruhen, wie bei der Isomerie der beiden Dicumphylaethane. Sondern, da an der Isomerie der beiden nicht gezweifelt werden kann, ist es das Nächstliegende, geometrische, cis-trans-Isomerie anzunehmen; wir kommen dann zu den beiden Formeln:



Nach Analogie geben wir der höher schmelzenden Form die Formel II (trans), der leichter löslichen, niedriger schmelzenden die Formel I (cis), ohne dabei eine ganz bestimmte Ansicht äussern zu wollen.

Zu einer Lösung von 26 gr Methylencampherchlorid in reinem Äther fügt man 2,9 gr fein gekörntes Natrium, setzt einen mit Chlorcalciumrohr versehenen Kühler auf und sorgt durch Kühlung, dass die erste Reaktion nicht zu heftig verläuft. Das Metall überzieht sich mit einer orangeroten Schicht, welche sodann zum Teil in Lösung geht. Nach dem Abflauen der ersten starken Reaktion erwärmt man noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade, dann leitet man Wasserdampf ein, wodurch zuerst der Äther, dann etwas unverbrauchtes Chlorid übergetrieben wird. Der Kolbenrückstand ballt sich zu festen, gelben Körnern zusammen, nach dem Absaugen und Trocknen: 20,2 gr. Die pulverisierte Masse wird wiederholt mit kaltem Petroläther ausgeschüttelt, das Lösungsmittel färbt sich dabei gelb-braun. Die Petrolätherfiltrate werden vereinigt, dann wird abdestilliert und der Rückstand zur Krystallisation hingestellt. Bald scheiden sich orange gefärbte Tetraëder aus, welche, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther, den Smp. 238—239,5° zeigen: cis-Form.

Der in Petroläther unlösliche Rückstand wird zweckmässig aus Eisessig umkrystallisiert, er bildet dann feine, grünlich-gelbe Nadeln, welche bei 282—283° schmelzen: trans-Form.

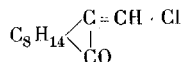
¹⁾ Rupe und Burckhardt, B. 49, 2549 (1916).

Die *cis*-Form des Dicumphoethandiäns ist in allen organischen Lösungsmitteln viel leichter löslich, als die *trans*-Form, welche letztere besonders schwer in Benzol und Petroläther löslich ist.

I. (<i>cis</i> -Form)	0,1538 gr Subst. gaben 0,4689 gr CO ₂ und 0,1321 gr H ₂ O
II. (<i>trans</i> -Form)	0,1805 gr Subst. gaben 0,5360 gr CO ₂ und 0,1500 gr H ₂ O
	C ₂₂ H ₃₀ O ₂ Ber. C 80,93% H 9,27%
	I. Gef. „ 80,81% „ 9,33%
	II. Gef. „ 81,01% „ 9,30%

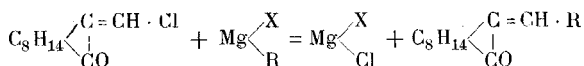
Einwirkung von Magnesium und Magnesiumhalogen-Kohlenwasserstoffen auf Camphylbrommethan.

Das ungesättigte Methylenampherchlorid:

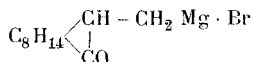


reagiert unter ganz bestimmten Bedingungen mit Magnesium, aber jedenfalls nicht unter Bildung eines normalen Additionsproduktes, denn bei der Zersetzung mit Wasser konnte nicht, was man sonst hätte erwarten müssen, Methylenampher aufgefunden werden¹⁾, sondern es waren feste, krystallisierende Körper entstanden, ein weisser und ein gelber, beide müssen noch näher untersucht werden.

Dagegen reagiert jenes Chlorid sehr glatt mit *Grignard*-schen Salzen nach der Gleichung:



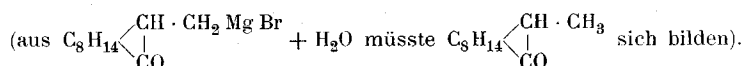
Wir glaubten nun, dass Camphylbrommethan, in welchem das Halogen an einem gesättigten Alkyl haftet, leicht und normal mit Magnesium im Sinne der Bildung eines Additionsproduktes



reagieren würde. In dieser Annahme sahen wir uns aber getäuscht; das Bromderivat lagert sich offenbar nur sehr schwierig an Magnesium an, denn trotz Variierung der Versuchsbedingungen

¹⁾ *Rupe und Iselin, B. 49, 25 (1916).*

konnten beim Zersetzen mit Wasser nur Spuren von Methylcampher nachgewiesen werden



Aber auch die Umsetzung mit Magnesiumhalogen-Kohlenwasserstoffen erfolgt nicht so glatt, wie mit Methylencampherchlorid, die entstandenen Produkte enthalten noch Halogen und müssen erst davon befreit werden. Es ist in der Tat auffallend, dass das am gesättigten Rest haftende Halogen Magnesium gegenüber nicht reaktionsfähiger ist.

Camphylbrommethan und Magnesium.

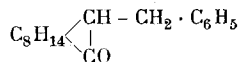
1. 0,5 gr Magnesiumspäne wurden unter Zusatz eines Körnchens Jod mit wenig Aether übergossen, dazu fügte man 5 gr Camphylbrommethan, in Aether gelöst, und erhitze unter langsamem Rühren 10 Stunden zum Sieden. Irgend eine Reaktion trat nicht ein, das Metall wurde nicht angegriffen.

2. Versuch 1) wird mit nach *Baeyer* aktiviertem Magnesium wiederholt, es scheidet sich eine kleine Menge eines grau-weißen sandigen Pulvers ab, bei der Zersetzung mit verd. Säure konnten Spuren von Methylcampher isoliert werden.

3. 12 gr Bromid in 20 cm³ Aether, 1,3 gr aktivierte Magnesiumspäne. Nach 2 stündigem Sieden destilliert man die Hälfte des Aethers ab und kocht weitere 5 Stunden. Das Metall ist nur wenig angegriffen, deshalb werden, zur Erhöhung des Siedepunktes, 10 cm³ reines Benzol hinzugefügt. Nach im ganzen 17 stündigem Kochen wird in gewohnter Weise aufgearbeitet, dabei konnten 0,5—0,6 gr eines Körpers isoliert werden, der seinen Eigenschaften nach Methylcampher war (Sdp. 9 mm = 87—90°), daneben war viel unverändertes Camphylbrommethan vorhanden neben einer hellbraunen, von wenig Krystallen durchsetzten Schmiere (5 gr), die nicht weiter untersucht wurde.

Camphylbrommethan und Magnesiumhalogen-Kohlenwasserstoffe.

Phenylmethylcampher (Benzylcampher).



Zu 50 gr Camphylbrommethan in Äther lässt man unter gutem Rühren in einem geeigneten Apparate eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid, aus 5 gr Magnesium, 31,5 gr Brombenzol und 100 cm³ Äther, die man über Nacht hatte stehen lassen, tropfenweise zufließen. Anfangs setzt eine heftige Reaktion ein, man leitet diese so, dass der Äther stets im schwachen

Sieden bleibt. Ist alles zugefügt, so destilliert man die Hälfte des Äthers ab und kocht auf dem Wasserbade während 6 Stunden unter anhaltendem Rühren. Man versetzt mit verdünnter Salzsäure, äthert aus und trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat.

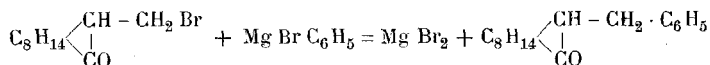
Die Destillation unter vermindertem Drucke ergibt neben einem beträchtlichen Vorlauf 13,2 gr eines gelblichen, noch halogenhaltigen Öles von Sdp. 167—188° (8 mm). Zwei- bis dreimaliges Kochen mit alkoholischem Kali liefert endlich ein halogenfreies Produkt, ein unter 10 mm konstant bei 180—181° siedendes, farbloses, dickes Öl, das auch im Kältgemisch nicht fest wird.

0,2065 gr Subst. gaben 0,6365 gr CO₂ und 0,1671 gr H₂O

C₁₇H₂₂O Ber. C 84,23% H 9,15%

Gef. „ 84,09% „ 9,06%

Der Körper entstand nach der Gleichung:



Hier ist zu bemerken, dass *Haller* und *Minguin*¹⁾ früher schon Benzylcampher durch Reduktion von Benzyliden-campher mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung dargestellt haben, sie beschreiben jene Verbindung als einen festen, weissen Körper vom Smp. 51—52°. Wir wiederholten den Versuch dieser beiden Forscher, die Reduktion mit 3%igem Amalgam verlief rasch und glatt, indessen zeigte der auf solche Weise dargestellte Körper ganz ähnliche Eigenschaften wie der aus Camphylbrommethan dargestellte: er bildete ein Öl, das nicht fest wurde.

0,1916 gr Subst. gaben 0,5912 gr CO₂ und 0,1584 gr H₂O

C₁₇H₂₂O Ber. C 84,23% H 9,19%

Gef. „ 84,18% „ 9,10%

Ob diese nach verschiedenen Darstellungsweisen erhaltenen Benzylcampher identisch sind oder nicht, war am sichersten durch die Bestimmung der Rotationsdispersion zu ermitteln. Waren sie identisch, so war damit eine sehr wichtige Frage beantwortet: entsteht bei der direkten Reduktion der Körper vom Typus des Benzyliden-camphers eine oder erhält man zwei neue optische

¹⁾ C. R. 130, 689, 1363 (1900).

Formen¹⁾? Denn bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Camphylbrommethan, also auf eine optisch einheitliche Verbindung, kann nur eine einzige neue Form sich bilden, und ist das die gleiche, wie sie bei der Reduktion des Benzalcamphers entsteht, so ist bei diesem Prozesse auch nur ein Körper aufgetreten.

Die bisher gewonnenen Resultate scheinen die Frage in diesem letzteren Sinne zu beantworten; zwar stimmen die Drehungen nicht ganz überein, doch dürfte dies auf eine noch verbesserungsfähige Methode der Darstellung des Benzylcamphers mit Phenylmagnesiumbromid zurückzuführen sein. Die Kurven, welche durch λ_α oder λ_o ² wiedergegeben werden, gleichen sich so sehr, dass kaum angenommen werden kann, dass in dem durch Reduktion des Benzalcamphers dargestellten Körper zwei verschiedene optische Formen vorhanden sind. Immerhin soll versucht werden, diese wichtige Frage noch genauer zu beantworten.

	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_o ²
I	123,35°	587,4	0,09643
II	103,08°	580,9	0,10132
III	112,22°	583,8	0,09922

I = Körper aus Camphylbrommethan mit Phenylmagnesiumbromid.

II = derselbe in Benzollösung.

III = Körper aus Benzalcampher mit Natriumamalgam.

Zu einem Teile der Kosten für diese Untersuchung wurde die uns von der *Van't Hoff*-Stiftung in Amsterdam freundlichst gewährte Unterstützung benützt.

Basel, Organische Abteilung der chemischen Anstalt.

¹⁾ Weil ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht.

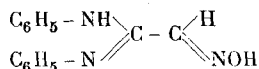
Über Isonitrosoacetanilide und deren Kondensation zu Isatinen

von

T. Sandmeyer.

(10. II. 19.)

Lässt man Chloralhydrat auf Anilin bei Gegenwart von salzsaurem Hydroxylamin einwirken, so reagieren diese drei Körper, wie ich früher¹⁾ nachgewiesen habe, in der Weise auf einander, dass neben andern Produkten Isonitrosoäthyldiphenylamidin (Diphenylisonitrosoäthanamidin) der Formel



sich bildet, ein Körper, der durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in α -Isatinanilid übergeht, das bekanntlich nicht nur in Isatin sowie in Indigo sich umwandeln lässt, sondern auch in der Fabrikation anderer Küpenfarbstoffe Verwendung findet.

Da zur Darstellung von α -Isatinanilid sich mir bald darauf noch ein zweiter, zur technischen Ausführung geeigneterer Weg bot, wurde der Reaktion, die zum Isonitrosokörper führte, damals keine weitere Beachtung geschenkt, hauptsächlich schon wegen der Kostspieligkeit des Hydroxylaminchlorhydrats.

Die hohen Preise für Indigo sowie die Erwägung, ob es nicht möglich wäre, das salzsaure Hydroxylamin durch die nach *F. Raschig*²⁾ leicht darstellbare Lösung von Glaubersalzhaltigem Hydroxylaminsulfat zu ersetzen, haben mich letztes Jahr veranlasst, durch entsprechende Abänderung der damaligen Versuche dieser Frage näher zu treten, wobei ich das mir gesteckte Ziel zwar nicht in befriedigendem Masse erreichte, dafür aber zu neuen unerwarteten Resultaten gelangte.

Wird die Lösung eines Mol. Natriumnitrit mit zwei Mol. Natriumbisulfat versetzt, so bildet sich nach den Untersuchungen

¹⁾ D. R. P. 113848 (1899); *Buntrock*, Z. f. Farben- und Textil-Chemie **2**, 129 (1903).

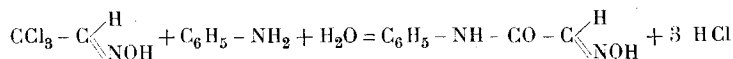
²⁾ A. **241**, 183 (1887).

von *Raschig* als Hauptprodukt hydroxylamindisulfosaures Natrium. Dieses spaltet nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur die eine und beim Kochen die zweite Sulfo-Gruppe als Schwefelsäure ab und geht in Hydroxylaminmonosulfosäure bezw. Hydroxylaminsulfat über, dessen Lösung somit ausser freier Schwefelsäure noch massenhaft Glaubersalz enthält.

Als nun einer solchen, bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung von Hydroxylaminmonosulfosäure Anilin und Chloralhydrat zugefügt und das Ganze einige Zeit zum Kochen erhitzt wurde, schieden sich beim Erkalten in reichlicher Menge glänzende Krystallblättchen einer neuen Verbindung aus, deren Löslichkeit in verdünnter Natronlauge bereits das Vorliegen einer Isonitrosoverbindung vermuten liess, wie auch ihr Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure dem von Isonitrosoäthyldiphenylamidin ungemein sich näherte. Während aber letzteres beim Erwärmen mit Schwefelsäure zuerst eine dunkelbraunviolette Lösung gibt, deren Farbe gegen 100° in ein intensives Gelbrot umschlägt und die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt, lieferte der neue Körper eine dunkelrote Lösung, deren Farbe auch bei 100° sich nicht änderte und nach Verdünnen mit Wasser schieden sich sofort gelbrote Nadelchen von Isatin aus. In der abfiltrierten, verdünnt schwefelsauren Lösung konnte kein Anilin, wohl aber Ammoniak nachgewiesen werden.

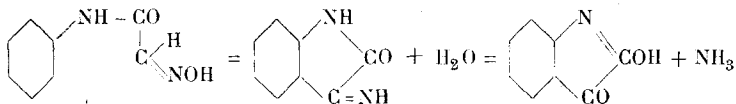
Aus diesem Verhalten des neuen Körpers, und da er sich als chlorfrei erwies, liess sich bereits dessen Bildungsweise und Konstitution erkennen, die dann auch durch die später zu erwähnenden Stickstoffbestimmungen voll bestätigt wurde.

Gleich wie beim Isonitrosoäthyldiphenylamidin war auch hier anzunehmen, dass sich in erster Linie das Chloralhydrat mit dem Hydroxylamin unter Wasseraustritt zu dem von *V. Meyer*¹⁾ beschriebenen Chloraloxim vereinigt, das jedoch wegen der Acidität der Lösung sich mit nur einem Mol. Anilin verbindet, während die restierenden zwei Chlor durch Sauerstoff ersetzt werden gemäss der Gleichung:



¹⁾ A. 264, 119 (1891).

Die so entstandene Verbindung stellt somit das bis dahin noch unbekannte Isonitroso- oder Oximidoacetanilid dar und dessen Uebergang in Isatin lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch die wasserabspaltende Wirkung der Schwefelsäure bildet sich also unter Ringschluss das β -Imin des Isatins, für dessen Beständigkeit in der konzentriert schwefelsauren Lösung deren dunkelrote Farbe spricht (Isatin selber löst sich in Schwefelsäure rotorange). Wie nun aber diese Lösung mit Wasser verdünnt wird, tritt sofort Spaltung des Imins in Isatin und Ammoniak ein.

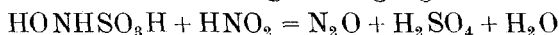
Analog dem Verhalten des Anilins lassen sich nun auch seine im Kern durch Halogene, Alkyl-, Alkoxy- und Carboxylgruppen substituierten Derivate, sowie am Stickstoff monoalkylierte oder araekylierte Amine der Benzolreihe in die zugehörigen Isonitrosoacetanilide überführen, während dagegen bei gewissen andern Monoaminen, wie auch Diaminen z. B. α - und β -Naphthylamin, m-Phenylendiamin etc. die Reaktion unter Bildung dunkelbrauner, nicht näher untersuchter Körper verläuft.

Die Mehrzahl der so erhaltenen Isonitrosokörper, sofern sie noch eine zum Stickstoff freie Orthostelle besitzen, gehen gleich dem Isonitrosoacetanilid durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls in die entsprechenden Isatine bzw. Pseudoisatine über, doch auch hier zeigen sich einzelne Ausnahmen. So tritt z. B. bei Isonitrosoacet-2,4-Dichlor- oder 2,4-Dibromanilid der Ringschluss nicht ein, während dann wieder Isonitrosoacet-2,5-Dichloranilid glatt 4,7-Dichlorisatin liefert. Eine nahezu völlige Aufhebung der Basizität der Aminogruppe durch negative Kernsubstituenten scheint somit die Isatinbildung zu verhindern. Eigentümlicherweise war es aber auch nicht möglich, Isonitrosoacet-o-Anisid und -p-Phenetid in Isatine überzuführen, in diesen beiden Fällen ist der Hinderungsgrund aber vermutlich in einer dem erwarteten Ringschluss vorangehenden Sulfuration der Isonitrosoacetverbindung zu suchen, da Isonitrosoacet-4-Chlor-2-Anisid sich normal zum betreffenden Isatin kondensiert.

1. Darstellung der Hydroxylaminsulfosäure.

84 gr Natriumnitrit werden in 500 gr Wasser gelöst und der kalten Lösung sofort 300 gr Eis zugefügt. (Im Sommer empfiehlt es sich, nur 400 gr Wasser, dafür aber 400 gr Eis zu nehmen.) Unter gutem Rühren gibt man nun rasch 627 gr Natriumbisulfidlösung von 24,5 % SO_2 -Gehalt (2 Mol.) hinzu, worauf die Temperatur innert kurzer Zeit von -5° auf $20-22^\circ \text{C}$. steigt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden lässt man ferner bei fortdauerndem Rühren eine gut gekühlte Mischung von 66 gr konzentrierter Schwefelsäure und 66 gr Wasser tropfenweise im Verlaufe zweier Stunden zufließen, bis die Lösung Kongopapier deutlich bläut. Die Spaltung des anfänglich gebildeten hydroxylamindisulfosauren Natriums in Hydroxylaminmonosulfosäure und Natriumsulfat geht nun rasch vor sich, ist jedoch bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa zwei Tagen ganz beendet, was sich durch Titration erkennen lässt. Von den Verunreinigungen des Nitrits wird zum Schluss noch abfiltriert und durch Zusatz von Wasser das Gewicht auf 1800 gr gestellt.

10 gr einer so dargestellten Lösung mit gleichviel Wasser noch verdünnt und mit n- NaNO_2 -Lösung titriert, wobei unter Aufbrausen Stickoxydul entweicht, brauchten $5,9 \text{ cm}^3$ n-Nitritlösung, bis Jodkaliumstärkepapiere sich bläute, was auf die Gesamtmenge berechnet unter Zugrundelegung der Umsetzung



120 gr Hydroxylaminsulfosäure entspricht.

2. Darstellung von Isonitrosoacetanilid.

450 gr der nach 1. dargestellten Lösung von Hydroxylamin-sulfosäure werden zur Ueberführung der letztern in schwefelsaures Hydroxylamin unter Rückfluss drei bis vier Stunden lang zum Kochen erhitzt, worauf man 10 gr Anilin, 350 gr Wasser und 16,5 gr Chloralhydrat hinzufügt und das Ganze noch eine weitere Stunde im Sieden erhält. Nun wird rasch gut abgekühlt, das in glänzenden, schwach gelblichen Krystallblättchen sich ausscheidende Isonitrosoacetanilid abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es schmilzt unter plötzlicher Gasentwicklung bei 175° , löst sich schwer in kaltem Wasser, ebenso in Benzol, ziemlich leicht dagegen in Aether und Alkohol. In verdünnten Alkalien löst es sich leicht und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Zwei Stickstoffbestimmungen eines so dargestellten, nicht weiter umkrystallisierten Präparates, die unter gütiger Erlaubnis von Herrn Professor Dr. *H. Rupe* durch Herrn stud. chem. *Breitung* † ¹⁾ im Laboratorium der Universität Basel ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

$C_8H_8O_2N_2$	Ber.	N 17,07%
	Gef.	„ 17,25, 17,19%

Vorstehendes Verfahren kann auch in der Weise zur Ausführung gelangen, dass ohne vorhergehendes Kochen die 450 gr Hydroxylaminsulfosäurelösung direkt mit den 350 gr Wasser, 10 gr Anilin und 16,5 gr Chloralhydrat gemischt und eine Stunde zum Kochen erhitzt werden, doch stellt sich die Ausbeute an Nitrosokörper etwas geringer als mit vorgebildetem Hydroxylaminsulfat, in welch letzterem Fall sie 11,5 gr aus 10 gr Anilin betrug.

3. Darstellung von Isonitrosoacet-p-Chloranilid.

450 gr der nach 1. dargestellten Lösung von Hydroxylaminsulfosäure werden einige Stunden unter Rückfluss im Sieden erhalten. 100 bis 150 gr dieser Lösung benützt man nun, um durch Zusammenreiben mit 12,75 gr p-Chloranilin dieses in eine feine Paste seines Sulfates überzuführen, die sodann mit der restierenden Hydroxylaminlösung wieder vereinigt und ausserdem mit noch 350 gr Wasser verdünnt wird. Nachdem man weiter 16,5 gr Chloralhydrat zugefügt hat, wird wiederum aufgewärmt und das Ganze dreiviertel Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Nun wird abgekühlt, das zum grössten Teil schon während des Kochens in blassrötlichen Krystallblättchen ausgeschiedene Isonitrosoacet-p-Chloranilid abfiltriert und in verdünnter Natronlauge gelöst. Der Ueberschuss an Natron wird durch stark verdünnte Salzsäure unter gutem Rühren annähernd neutralisiert und sodann die Lösung filtriert. Der beim Ansäuern des Filtrats als weisser, krystallinischer Niederschlag ausfallende Isonitrosokörper wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Er schmilzt bei 165°, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, dagegen etwas weniger gut in Aether. Ausbeute 14,3 gr.

Wie vorstehend beschrieben, wurden weiter noch Toluidine, Xylidine, o-Anisidin, Chloranisidin, p-Phenetidin, Monomethyl-äthyl- und -benzylanilin, o- und m-Chloranilin, Dichloraniline,

¹⁾ Seither leider an der Grippe verstorben.

Chlortoluidine, p-Bromanilin und Anthranilsäure in die betreffenden Isonitrosoacetverbindungen übergeführt und musste das Verfahren nur bei einigen dieser Amine insoweit noch ergänzt werden, als zur Abscheidung bräunlicher Nebenprodukte die alkalischen Lösungen der Isonitrosokörper nach Neutralisation, aber vor dem Filtrieren, auf 50—80° erwärmt und zur Klärung mit Kochsalz versetzt wurden. Aus ihren alkalischen Lösungen werden beim Ansäuern all diese Isonitrosoverbindungen in mehr oder weniger deutlich krystallinischen, häufig sehr voluminösen, gelblich-weissen bis weissen Flocken gefällt (die N-substituierten Derivate sind etwas stärker gelb gefärbt), und da sie in ihren Eigenschaften, ausser den Schmelzpunkten, wenig von einander differieren, so seien nur diese hier angeführt. Sie beziehen sich auf die direkt erhaltenen nicht weiter umkrystallisierten Substanzen.

Isonitrosoacet—	Smp.	Isonitrosoacet—	Smp.
—o—Toluid	121°	—3,4—Dichloranilid	158°
—m—Toluid	146°	—3,5—Dichloranilid	185°
—p—Toluid	162°	—5—Chlor—2—Toluid $\text{CH}_3:\text{N}:\text{Cl}=1:2:5$	167°
—m—Xylid	161°	—4—Chlor—2—Toluid $\text{CH}_3:\text{N}:\text{Cl}=1:2:4$	148°
—p—Xylid	151°	—6—Chlor—3—Toluid $\text{CH}_3:\text{N}:\text{Cl}=1:3:6$	187°
—o—Anisid	140°	—4—Chlor—3—Toluid $\text{CH}_3:\text{N}:\text{Cl}=1:3:4$	134°
—p—Phenetid	195°	—2—Chlor—4—Toluid $\text{CH}_3:\text{N}:\text{Cl}=1:4:2$	177°
—Methylanilid	145°	—3—Chlor—4—Toluid $\text{CH}_3:\text{N}:\text{Cl}=1:4:3$	188°
—Aethylanilid	160°	—4—Chlor—2—Anisid $\text{CH}_3\text{O}:\text{N}:\text{Cl}=1:2:4$	182°
—Benzylanilid	142°	—p—Bromanilid	167°
—o—Chloranilid	150°	—2,4—Dibromanilid	215°
—m—Chloranilid	154°	—Anthranilsäure	208°
—2,5—Dichloranilid	163°		

4. Darstellung von Isatin.

In 50 gr auf 60° erwärmte, konzentrierte Schwefelsäure trägt man unter Rühren allmählich 10 gr Isonitrosoacetanilid in kleinen Portionen ein, wobei man dafür Sorge trägt, dass die nach jeder Zugabe, besonders im Anfange, auftretende Selbsterwärmung 65° nicht überschreitet. Nachdem alles eingetragen und mit dunkelroter Farbe in Lösung gegangen ist, wird die Temperatur durch Aufwärmen für 10—15 Minuten noch auf 75°

erhöht, worauf man erkalten lässt und nun rasch mit 160 gr kaltem Wasser verdünnt. Das in feinen, gelbroten Kryställchen sich abscheidende Isatin wird nach völligem Erkalten der verdünnten Schwefelsäure abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ein so dargestelltes Produkt zeigte den Smp. von 197°, während der von Isatin bei 200—201° liegt; die Identität mit letzterem erwies sich aber durch die violettrote, schnell verblassende Farbe seiner Lösung in verdünnter Natronlauge, durch die Indopheninreaktion und die Bildung eines roten Küpenfarbstoffes beim Erwärmen mit einer sodaalkalischen Lösung von Oxythionaphthencarbonsäure.

Nach dem beschriebenen Verfahren, jedoch mit Variation der Kondensationstemperatur, konnten all die erwähnten Isonitrosoacetverbindungen mit Ausnahme des o-Anisids, p-Phenetids und 2,4-Dibromanilids in die betreffenden Isatine übergeführt werden. Die erforderlichen Temperaturen der Schwefelsäure beim Eintragen der Isonitrosokörper waren für:

Isonitrosoacet -	Während des Eintragens	Zum Schluss
-Methylanilid	55—60°	65—70°
-Aethylanilid	55—60°	65—70°
-o-Toluid	60—65°	70—75°
-m-Toluid	60—65°	70—75°
-p-Toluid	60—65°	70—75°
-m-Xylid	60—65°	70—75°
-p-Xylid	60—65°	70—75°
-o-Chloranilid	80—85°	95°
-m-Chloranilid	80—85°	95°
-4-Chlor-2-Toluid	80—85°	95°
-4-Chlor-3-Toluid	80—85°	95°
-2-Chlor-4-Toluid	80—85°	95°
-4-Chlor-2-Anisid	80—85°	95°
-3-Chlor-4-Toluid	90—95°	105°
-5-Chlor-2-Toluid	90—95°	105°
-6-Chlor-3-Toluid	90—95°	105°
-p-Chloranilid	90—95°	105°
-2,5-Dichloranilid	90—95°	105°
-3,5-Dichloranilid	90—95°	105°
-3,4-Dichloranilid	95—100°	110°
-p-Bromanilid	95—100°	110°
-Anthranilsäure	95—100°	110°

Je nach dem zur Verwendung gelangenden Isonitrosokörper kann die Farbe der schwefelsauren Lösung nach beendeter Kondensation von dunkelrot bis dunkelbraunviolett, dunkelviolet und schwärzlich blauviolett variieren. Beim Verdünnen der erkalteten schwefelsauren Lösungen mit Wasser fallen in der Regel die entstandenen Isatine sofort als krystallinische Niederschläge aus, nur Pseudomethyl- und -äthylisatin schieden sich in öligen Massen ab, die aber schnell krystallinisch erstarrten.

Sind die beiden freien Orthostellen nicht gleichwertig, wie bei gewissen substituierten Isonitrosoacetverbindungen, z. B. dem m-Toluid, 3,4-Dichloranilid etc., so erhält man, da der Ringschluss nach der einen oder der andern Seite stattfinden kann, Gemische von zwei isomeren Isatinen.

Von neuen, nach vorstehendem Verfahren dargestellten Isatinen seien folgende mit ihren Farben und Schmelzpunkten erwähnt, die sich auf die nicht umkrystallisierten direkt erhaltenen Produkte beziehen.

	Farbe der Kryställchen	Smp.
Gemisch von 4- und 6-Methylisatin	orangegebl	143°
4,7-Dimethylisatin	orangegebl	250°
7-Chlorisatin	rotbraun	175°
Gemisch von 4- und 6-Chlorisatin	orangegebl	212°
Gemisch von 4,5- und 5,6-Dichlorisatin	gelblich rot	200°
4,6-Dichlorisatin	citronengelb	250°
4-Chlor-7-Methylisatin	orangegebl	273°
5-Chlor-7-Methylisatin	gelbbraun	265°
Gemisch von 4-Chlor-5-Methyl- und 5-Methyl-6-Chlorisatin . .	lebhaft rot	205°
4-Methyl-7-Chlorisatin	orangegebl	252°
4-Chlor-7-Methoxyisatin	dunkelrot	240°
Isatin-7-Carbonsäure	bräunlichgelb	235°

Interessant ist es, aus dieser Tabelle zu ersehen, wie der Eintritt von Chlor in o- und p-Stellung zur Carbonylgruppe die rote Farbe des Isatins bis nach Zitronengelb verschiebt. Dass trotz der auffälligen Farbe eine wirkliche Isatinverbindung vor-

liegt, ergibt sich aus der dunkelbraunvioletten Färbung beim Übergiessen mit verdünnter Natronlauge, die nach Lösung der gebildeten Natriumverbindung wieder verschwindet, aus der Indopheninreaktion und aus der Bildung eines Küpenfarbstoffes mit Oxythionaphthen.

Was die Ausbeute an Isatinen, bezogen auf die Isonitrosokörper, anbetrifft, so kann sie in vielen Fällen als quantitativ bezeichnet werden. So lieferten 20 gr Isonitrosoacet-4-Chlor-2-Toluid, -4-Chlor-3-Toluid, -6-Chlor-3-Toluid, -2-Chlor-4-Toluid, -m-Chloranilid, -3,5-Dichloranilid je 18—18,2 gr Isatinkörper. Bei jenen Isatinen aber, die sich leicht sulfurieren, wird die Ausbeute, obwohl der Ringschluss ebenfalls ganz glatt verläuft, durch Bildung von Isatinsulfosäuren etwas geschmälert, sodass z. B. 20 gr Isonitrosoacetanilid nur etwa 14 gr Isatin ergeben.

Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

Laboratorium der Anilinfarbenfabrik der Firma
J. R. Geigy A.-G. in Basel.

Synthetische Glucoside¹⁾ (III) und ein Beitrag zur Konstitution innerer Komplexsalze

von

P. Karrer, C. Nägeli und H. Weidmann.

(25. II. 19.)

I. Konstitution der innern Komplexsalze.

Die Konstitution der innern Komplexsalze darf heute als aufgeklärt betrachtet werden. Durch die grundlegenden Unter-

¹⁾ Frühere Arbeiten des einen von uns (*P. Karrer*) über Glucoside vergl. B. **49**, 1644 (1916); **50**, 833 (1917). Wir hätten mit der Veröffentlichung vorliegender Arbeit zur weiteren Abrundung des Ganzen gerne noch etwas zugewartet. Mit Rücksicht auf die von *E. Fischer* im letzten Heft der „Berichte“ angekündigte Publikation über Glucosido-d-mandelsäure (B. **52**, 200, Anmerk. 1919) teilen wir die Ergebnisse unserer Versuche heute schon mit. Einige Ergänzungen dazu werden wir später nachholen.

suchungen von *G. Bruni* und *C. Fornaro* ¹⁾, *H. Ley* ²⁾, *A. Werner* ³⁾, *W. Diltthey* ⁴⁾ u. a. ist gezeigt worden, dass in innern Komplexsalzen das Metallatom gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenz an zwei zur Salzbildung befähigte Atomgruppen gebunden sein muss, wie dies folgende Formeln veranschaulichen:



Da der Fünfering die grösste Tendenz zur Bildung zeigt, so treten die innern Komplexsalze fast ausschliesslich bei solchen Verbindungen auf, bei denen die salzbildenden Gruppen in 1,4-Stellung stehen.

Dass in den innern Komplexsalzen das Metall tatsächlich durch „Nebenvalenzbindung“ auch an der α -ständigen Aminogruppe bzw. Hydroxylgruppe haftet, haben die eingangs zitierten Autoren wahrscheinlich gemacht, indem sie zeigten, dass innere Komplexsalze eine abnorm kleine, manchmal fast unmerkliche elektrolitische Dissociation zeigen, dass sie keine Ionenreaktion des gebundenen Metalls aufweisen, und dass ihre Farben auffallend intensiv sind. Wenn auch alle diese Argumente durchaus stichhaltig sind und vollkommen genügen, um uns von der angenommenen Konstitution der innern Komplexsalze zu überzeugen, so fehlt u. E. doch immer noch ein absolut strenger Beweis dafür, dass das Metall doppelt gebunden gerade an diesen Gruppen sitzt ⁵⁾.

Wir glauben nun diese Lücke ausfüllen zu können.

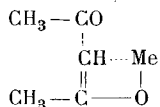
1) Atti R. Accad. dei Lincei Roma **13**, II. 26 (1904).

2) Z. El. Ch. **10**, 954 (1904).

3) Neuere Anschauungen in der anorganischen Chemie, III. Aufl. p. 237 u. ff.

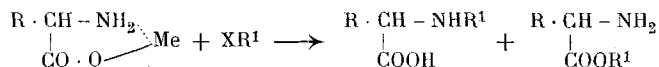
4) B. **38**, 569 (1905); A. **322**, 280 (1902); **344**, 300 (1906).

5) Man könnte z. B. auf den Gedanken kommen, in den Metallsalzen des Acetylacetons sei das Metallatom durch Nebenvalenz nicht an der CO-Gruppe verankert, sondern an dem ungesättigten Kohlenstoffatom:

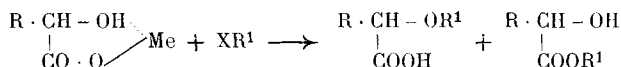


Eine solche Behauptung dürfte gar nicht so ohne weiteres zu widerlegen sein und könnte sich sogar auf analoge Erscheinungen stützen, geben doch auch Olefine mit Metallsalzen Doppelverbindungen, in welchen Nebenvalenzen der ungesättigten Kohlenstoffatome die Bindung des Metalls durchführen.

Wenn z. B. im innern Komplexsalz einer α -Aminocarbon-
säure das Metall gleichzeitig an der Carboxyl- und an der Amino-
gruppe gebunden ist, dann sollte man bei durchsichtigen, ein-
deutig verlaufenden Umsatzreaktionen, durch welche das Metall
gegen einen andern Atomkomplex ausgetauscht wird, zu Ge-
mischen von zwei Isomeren gelangen, von denen das eine Iso-
mere die neu eintretende Gruppe am Carboxyl, das andere am
Stickstoff trägt:

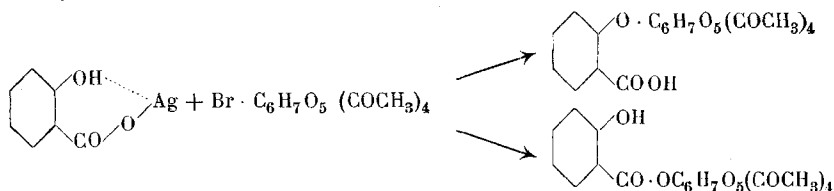


Ganz ebenso liegen die Verhältnisse bei α -Oxycarbonsäuren:



Wir haben zur Untersuchung dieser Frage die trockenen
Silbersalze von α -Aminocarbonsäuren und α -Oxycarbonsäuren mit
organischen Halogenverbindungen in indifferenten Lösungsmitteln
(Toluol, Benzol, Äther) umgesetzt und sind nun in der Tat in
sehr vielen Fällen zu den beiden erwarteten Isomeren gelangt.

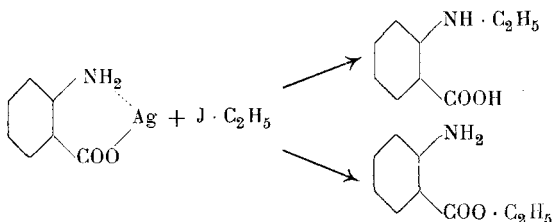
Ein Beispiel für einen solchen Umsatz hat der Eine von
uns schon früher beschrieben ¹⁾. Damals wurde das Silbersalz
der Salicylsäure mit Acetobromglucose umgesetzt. Dabei sind in
ausserordentlich glatt verlaufender Reaktion Tetracetylglucose-
ester und Tetracetylglucosid der Salicylsäure neben einander er-
halten worden:



Dieser Reaktionsverlauf ist nun aber keineswegs auf das
salicylsäure Silber beschränkt. Wir haben gefunden, dass sich
die Silbersalze aller bisher untersuchten α -Oxycarbonsäuren mit
geeigneten Halogenverbindungen in der angedeuteten Richtung
umsetzen können, und dass auch α -Aminocarbonsäuren in ganz
entsprechender Weise reagieren. Die Anthranilsäure, als Beispiel

¹⁾ P. Karrer. B. 50, 833 (1917).

einer α -Aminocarbonsäure, liefert beim Umsatz ihres trockenen Silbersalzes mit Jodäthyl ein Gemenge von Anthranilsäureester und N-Äthylanthranilsäure.



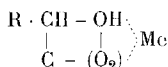
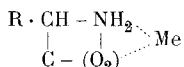
Wenn also der Reaktionsverlauf in weitem Masse unabhängig ist von der Wahl der α -Oxycarbonsäure oder α -Aminocarbonsäure¹⁾, so ist das keineswegs der Fall bei der Auswahl der organischen Halogenverbindung. Während sich z. B. salicylsaures Silber und anthranilsaures Silber leicht mit Acetobromglucose in der doppelten Weise, unter Bildung von Ester und Tetracetylglucosid, umsetzen, während anthranilsaures Silber auch mit Halogenalkylen in der gewünschten Weise reagiert, ist es uns bisher nicht geglückt, aus salicylsaurem Silber und Halogenalkyl Salicylsäureäther zu gewinnen: wir erhielten stets Salicylsäureester und freie Salicylsäure. Einen ähnlichen Unterschied bemerkten wir bei der Mandelsäure. Diese liefert, in Form des Silbersalzes mit Acetobromglucose erwärmt, Tetracetylesther und Tetracetylglucosid. Versucht man aber den entsprechenden Umsatz mit Jodmethyl, so erhält man als Reaktionsprodukt in der Hauptsache Mandelsäure neben etwas Mandelsäureester.

Überhaupt scheint die Acetobromglucose eine der geeignetsten organischen Halogenverbindungen zu sein, um die Umsetzung in der gewünschten Weise vor sich gehen zu lassen. Dieser Umstand war für uns der Anlass, die Synthese verschiedener Glucoside von α -Oxy- und α -Aminocarbonsäuren durchzuführen, wörtüber wir im Folgenden berichten werden.

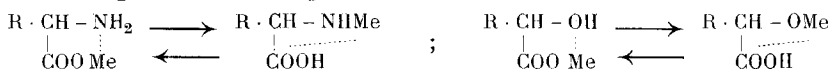
Durch die angedeuteten Versuche ist ein neuer Beweis erbracht, dass in Salzen von α -Oxy- und α -Aminocarbonsäuren das Metall an zwei verschiedenen Atomgruppen verankert ist. Nur so können wir uns das Entstehen von Ester und Äther neben einander erklären. Es lässt sich theoretisch ferner voraussehen,

¹⁾ Bei mehreren α -Aminocarbonsäuren hatten wir indessen bei ersten Versuchen negative Resultate.

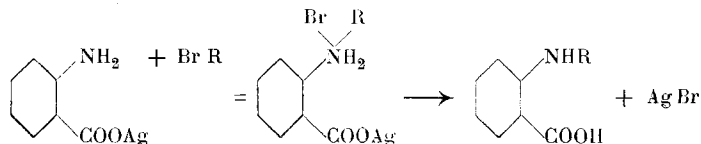
dass mehr Äther oder mehr Ester sich bilden muss, je nachdem das Metallatom im innern Komplexsalz stärker am Carboxyl oder an der Hydroxylgruppe (resp. Aminogruppe) haftet. In vorzüglicher Übereinstimmung mit der Erwartung erhielten wir in den meisten Fällen mehr Ester, weniger Äther; ein Beweis, dass die Bindung des Metalls am Carboxyl viel fester ist als an der OH- (bezw. NH₂-) Gruppe. Die alte Auffassung über die Konstitution der innern Komplexsalze, welche die Hauptvalenz des Metalls nach der Carboxylgruppe richtet, findet sich dadurch bestätigt. Irgend ein qualitativer Unterschied kann indessen zwischen Haupt- und Nebenvalenz nicht existieren; die beiden salzbildenden Gruppen betätigen lediglich einen quantitativ verschiedenen Affinitätsbetrag gegenüber dem Metall. Vielleicht geben darüber die beiden folgenden Formeln ein anschauliches Bild, denen jedenfalls der Vorzug zukommt, dass die salzbildenden Gruppen durchaus gleichartig behandelt sind:



Ebenfalls diskutabel scheint uns die Auffassung zu sein, dass die innern Komplexsalze einen Gleichgewichtszustand von zwei desmotropen Formen repräsentieren:



Der Umsatz eines trockenen Silbersalzes in indifferentem Lösungsmittel mit der äquivalenten Menge einer organischen Halogenverbindung ist wohl eine der durchsichtigsten Reaktionen, welche die Chemie kennt, eine Reaktion, bei der eine störende Umlagerung oder dergleichen ausgeschlossen sein dürfte. Deshalb sind wir gewiss berechtigt, sie zur Konstitutionsermittlung zu verwenden. Trotzdem könnte vielleicht noch die Einwendung erhoben werden, dass sich die organische Halogenverbindung möglicherweise primär an den Stickstoff oder an das Hydroxylsauerstoffatom addiert und erst sekundär die Abspaltung von Halogensilber erfolgt, etwa in folgendem Sinn:



Auf diese Weise liesse sich die Bildung von N-Alkylverbindungen bezw. Äthern erklären auch ohne Annahme von innern Komplexsalzen. Zur Beurteilung dieser Frage, die nach der ganzen von uns eingeschlagenen Arbeitsweise zum vornherein nicht auf grosse Wahrscheinlichkeit Anspruch erheben kann, ist es wichtig, wenn wir uns erinnern, dass den doppelten Reaktionsverlauf am glattesten und schönsten die Acetobromglucose gibt, also eine Substanz, die ausserordentlich wenig Neigung zeigt, sich an Aminogruppen unter Bildung von quaternären Ammoniumsalzen anzulagern.

Ein einziger Fall ist uns bisher begegnet, wo wir eine solche primäre Anlagerung der Halogenverbindung an den Stickstoff nicht ganz ausschliessen möchten: der Umsatz von anthranilsaurem Silber mit Jodäthyl. Wir erhielten dabei mehr N-Äthylanthranilsäure als Anthranilsäureäthylester. Doch könnte diese auffallende Verschiebung in den Mengenverhältnissen auch auf anderen Ursachen beruhen.

Besonders interessant wäre eine vergleichende Untersuchung darüber, wie sich innere Komplexsalze des Kupfers, Nickels und anderer Metalle bei einer analogen Ringöffnung verhalten würden. Daraus müssten sich wichtige Schlüsse auf die Affinitätsverteilung in verschiedenen Metallkomplexsalzen derselben Grundsubstanz ableiten lassen. Leider stehen uns jedoch bei anderen Metallsalzen nicht so bequeme Methoden zur Verfügung, das Metall durch fremde Reste zu ersetzen, wie dies bei den Silbersalzen der Fall ist.

Endlich erwähnen wir noch, dass die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze von α -Oxycarbonsäuren schon vor Jahren von anderer Seite studiert worden ist ¹⁾, jedoch mit dem Unterschied, dass dort Halogenalkyl im Überschuss zur Anwendung gelangte. Infolgedessen entstanden, wie zu erwarten war, die Alkoxysäureester $\text{Alkyl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{Alkyl}$.

Experimentelles.

(Bearbeitet von L. Wilbuschewich.)

Anthranilsaures Silber und Jodäthyl.

7 gr Silbersalz der Anthranilsäure werden mit 50 gr Toluol und 5 cm³ Jodäthyl übergossen und die Mischung auf dem Wasser-

¹⁾ Purdie, Lander, Soc. **73**, 287, 296 (1898); Purdie, Pitkeathly, Soc. **75**, 153 (1899).

bad während 5—10 Minuten angewärmt. Der Umsatz vollzieht sich sehr rasch, was am Auftreten der gelben Jodsilberfarbe erkannt werden kann.

Man nutsch hierauf von dem abgeschiedenen Jodsilber ab und zieht das erkaltete Filtrat mit sehr verdünntem Ammoniak aus. Dabei geht die entstandene N-Äthylanthranilsäure in die wässrige Ammoniaklösung, der gebildete Anthranilsäureäthylester bleibt im Toluol zurück.

Aus dem wässrigen Auszug krystallisiert nach dem Neutralisieren mit Salzsäure die N-Äthylanthranilsäure in langen Nadeln aus. Smp. 153—154° (Literatur 152—153°).

0,0858 gr Subst. gaben 0,693 cm³ N₂
C₉H₁₁O₂N. Ber. N = 8,48%. Gef. N = 8,70%.

Die Toluollösung wurde getrocknet und hierauf mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat des Anthranilsäureäthylesters in Nadeln aus. Zur Reinigung haben wir die Substanz in wenig absolutem Alkohol gelöst, Äther zugefügt und wieder Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei krystallisierte das Esterchlorhydrat wieder aus. Smp. gegen 170° (Literatur 168—169°).

II. Glucoside von α -Oxycarbonsäuren.

(Experimentell bearbeitet von C. Nägeli.)

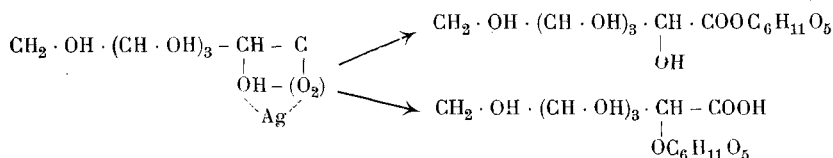
Die Silbersalze aller bisher untersuchten α -Oxycarbonsäuren setzen sich, wie wir fanden, mit Acetobromglucose in der oben besprochenen Richtung um, so dass Tetracetylglucoseester und Tetracetylglucosid sich nebeneinander bilden. Wir haben nach dieser Methode bisher aus den Silbersalzen der Glykolsäure, d,l-Milchsäure, d,l-Mandelsäure, d-Mandelsäure und l-Mandelsäure die Tetracetylglucoseester und Tetracetylglucosidosäuren dargestellt und die letzteren auch zu den Glucosidosäuren selbst verseift. (d-Glucosido-d,l-Mandelsäure = Prulaurasinsäure; d-Glucosido-d-Mandelsäure = Sambunigrinsäure; d-Glucosido-l-Mandelsäure = Prunasinsäure).

Die gewonnenen Tetracetylverbindungen sind alle neu. Von den Glucosidosäuren ist die Glucosido-Glykolsäure bereits von E. Fischer und Helferich ¹⁾ auf anderem Wege dargestellt worden.

¹⁾ A. 383, 68 (1911).

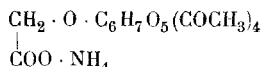
Über einige der von uns dargestellten Glucosidosäuren werden wir später noch ergänzende Mitteilungen nachtragen.

Wir sind auch damit beschäftigt, Polyoxycarbonsäuren (Glycerinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure) nach unserem Verfahren in Glucoside zu verwandeln und hoffen endlich durch Anwendung unserer Methode auf die Silbersalze von On-Säuren zu einheitlichen Glucosidogluconsäuren von bekannter Konstitution zu gelangen, die nach anderen Methoden schwerlich in einheitlicher Form zugänglich wären.



Experimentelles.

β-Tetracetyl-d-glucosido-glykolsaures Ammonium.



Das zum Umsatz notwendige Silbersalz der Glykolsäure stellten wir uns folgenderweise dar:

10 gr Glykolsäure werden in 10 cm³ Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 22,4 gr Silbernitrat in 20 cm³ Wasser gegeben. Hierauf lässt man unter Umrühren 12,44 cm³ einer 18 %igen Ammoniakflüssigkeit zutropfen, wobei das rein weisse Silbersalz der Glykolsäure auskrystallisiert. Dieses wird, vor Licht geschützt, möglichst rasch abgenutscht, mit kaltem Wasser, Alkohol und schliesslich Äther ausgewaschen. Ausbeute theoretisch: 24 gr.

22,2 gr glykolsaures Silber und 50 gr Acetobromglucose werden im Mörtel innig vermengt und mit 300 gr Toluol im Rundkolben auf dem Sandbad unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Man lässt 1—2 Minuten kochen und nutscht heiss vom ausgeschiedenen Silberbromid ab. Das Filtrat wird abgekühlt und im Scheidetrichter mit 30 cm³ 1 %igem Ammoniak ausgezogen. Dann extrahiert man in gleicher Weise mit 50 cm³ 1/3 %igem und schliesslich mit 30 cm³ 1/4 %igem Ammoniak. Die filtrierten ammoniakalischen Auszüge werden sofort im Vakuum-

exsikkator über Schwefelsäure vom überschüssigen Ammoniak befreit und eingedunstet. Es hinterbleibt ein glasiger Rückstand, der nach dem völligen Trocknen dreimal mit absolutem Äther ausgekocht wird und dabei in ein fast farbloses Pulver übergeht. Wird dieses mit wenig heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, so krystallisieren beim Erkalten weisse, filzige Nadeln aus, die konzentrisch zu Krystallgruppen vereinigt sind. Sie sind das Ammoniumsalz der β -Tetracetyl-d-glucosido-glykolsäure. Man nutsch ab, wäscht mit kaltem, absolutem Alkohol und schliesslich mit Äther aus und trocknet im Vakuum. Ausbeute 1 gr.

In Wasser und heissem Alkohol löst sich die Verbindung sehr leicht auf. In Essigäther, Benzol und kaltem Alkohol ist die Löslichkeit gering. Äther nimmt kaum etwas auf. Smp. 157°.

Das vakuumtrockene Ammonsalz der Tetracetyl-glucosido-glykolsäure enthält Krystallalkohol, vielleicht teilweise ersetzt durch Krystallwasser. Mehrere Analysen ergaben Werte, die ungefähr auf 2 Mol. Krystallalkohol stimmten. Durch vorsichtiges Trocknen der Substanz bei 95—100° während einer halben Stunde bekommt man sie alkoholfrei. Die so vorbereitete Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0,01550 gr Subst. gaben 0,02580 gr CO₂ und 0,00845 gr H₂O

0,01151 gr Subst. gaben 0,01921 gr CO₂ und 0,00618 gr H₂O

0,01620 gr Subst. gaben 0,493 cm³ N₂ (18,5°, 725 mm)

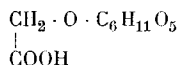
C₁₆H₂₅O₁₂N (423) Ber. C = 45,39 H = 5,91 N = 3,31%

Gef. „ = 45,39, 45,41 „ = 6,10, 6,01 „ = 3,40%

Bestimmung des Drehungsvermögens: 0,2416 gr Subst. in 20,7488 gr Wasser gelöst (d = 1,0029) ergab: $\alpha = -0,416^\circ$ (D-Linic)

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{100 \cdot (-0,416)}{1 \cdot 1,0029 \cdot 1,164} = -35,6^\circ.$$

β -d-Glucosido-glykolsäure.



Diese, bereits von *Fischer* und *Helferich* gewonnene Verbindung¹⁾ haben wir aus unserm Tetracetyl-glucosido-glykolsauren Ammonium durch Verseifen mit Ammoniak oder Barytwasser hergestellt. Unser Präparat stimmte mit demjenigen von *Fischer* und *Helferich* in allen Eigenschaften überein.

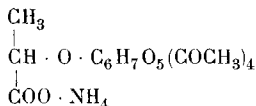
¹⁾ A. 383, 68 (1911).

Drehungsvermögen in Wasser: 0,1093 gr Subst. in 14,3771 gr H₂O (d = 1,0123). Drehung $\alpha = -0,3383^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \cdot (-0,3383)}{1 \cdot 1,0123 \cdot 0,7604} = -43,96^\circ.$$

Fischer und *Helferich* fanden $-43,79^\circ$, $-44,11^\circ$.

β -Tetracetyl-d-glucosido-d,l-milchsaures Ammonium.



Das Silbersalz der Milchsäure haben wir uns auf folgendem Weg bereitet: 22,6 gr d,l-Milchsäure werden in dem vierfachen Volumen Alkohol gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 41,6 gr Silbernitrat in 30 cm³ Wasser versetzt. Darauf lässt man wiederum tropfenweise und unter Umrühren 23 cm³ einer 18 %igen Ammoniakflüssigkeit aus einer Bürette zufließen und stellt die gelbe, trübe Lösung in Kältemischung. Sie erstarrt vollständig zum rein weissen Silbersalz der Milchsäure. Dieses wird nach dem Abnutschen mit Alkohol und Äther trocken gewaschen. Ausbeute 25 gr.

Das milchsaure Silber lässt sich bei der Siedetemperatur des Toluols mit Acetobromglucose nicht in der gewünschten Weise umsetzen. Es erfolgt Reduktion des Silbersalzes, ein Silberspiegel scheidet sich ab, und tiefgreifende Zersetzung macht sich bemerkbar. Ebenso versagte ein Versuch, Acetobromglucose mit milchsaurem Kupfer zur Reaktion zu bringen.

Mehr Glück hatten wir erst, als wir sehr vorsichtig zu Werke gingen: 28,8 gr milchsaures Silber und 50 gr Acetobromglucose wurden im Mörser innig verrieben und in 300 cm³ Benzol aufgeschlämmt unter Lichtausschluss so lange auf der Schüttelmaschine gehalten, bis sich reines, gelbes Silberbromid am Boden der Schüttelflasche gesammelt hatte. Das dauerte zwei Tage. Zur Vollendung der Reaktion wurde der ganze Flascheninhalt noch während einer halben Stunde unter häufigem Umrühren auf 50° erwärmt. Nach dem Abtrennen des ausgeschiedenen Bromsilbers durch Filtration haben wir die Benzollösung gekühlt und viermal mit je 20 cm³ 1 %igem Ammoniak extrahiert. Die ersten beiden Auszüge reagierten sauer und wurden daher mit wenigen

Tropfen Ammoniak sehr schwach alkalisch gemacht. Alle vier Ammoniakauszüge brachten wir im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure möglichst rasch zur Trockene. Die festen Rückstände wurden nach zweimaligem Auskochen mit Essigäther und Nachwaschen mit absolutem Äther in warmem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte das Ammonsalz der β -Tetracetyl-d-glucosido-milchsäure in Form farbloser Nadelchen aus. Abnutschen, mit absolutem Alkohol und absolutem Äther auswaschen. Ausbeute: 2,5 gr.

Auch hier hat uns also das schön krystallisierende Ammonsalz ermöglicht, das Tetracetyl-milchsäure-glucosid in reinem Zustande zu isolieren.

Smp. 165° . Für die Analyse trockneten wir $\frac{1}{2}$ Stunde bei $95-100^{\circ}$. (Diese Temperatur ist unbedingt innezuhalten.)

0,01395 gr Subst. gaben 0,02379 gr CO_2 und 0,00773 gr H_2O

0,01638 gr Subst. gaben 0,4395 cm^3 N_2 ($80,723$ mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{N}$ (437) Ber. C 46,68 H 6,18 N 3,20%

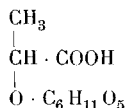
Gef. „ 46,51 „ 6,20 „ 3,10%

Bestimmung des Drehungswertes:

0,1614 gr Subst. in 13,9892 gr H_2O ($d = 1,00286$) $\alpha = -0,404^{\circ}$.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{100 \cdot (-0,404)}{1 \cdot 1,00286 \cdot 1,11537} = -34,92^{\circ}.$$

d-Glucosido-d,l-milchsäure.

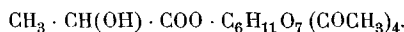


Die Verseifung der Tetracetyl-glucosido-milchsäure wurde in ganz gleicher Weise durchgeführt wie diejenige der Tetracetyl-glucosido-glykolsäure. Die d-Glucosido-d,l-milchsäure, über deren weitere Eigenschaften wir später Ausführliches mitteilen werden, zeigte folgenden Drehungswert:

0,1120 gr Subst. in 14,2126 gr Wasser ($d = 1,00557$) $\alpha = -0,290^{\circ}$.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{100 \cdot (-0,290)}{1 \cdot 1,00557 \cdot 0,78835} = -36,58^{\circ}.$$

d,l-Milchsäure-tetracetyl-d-glucoseester.



Die mit Ammoniak extrahierte Benzollösung von der Darstellung der Tetracetyl-glucosido-milchsäure her wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen und der ölige Rückstand hierauf mit Wasser verrieben. Dabei fällt ein weisser, erst noch schmieriger Niederschlag aus. Er wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dabei in weissen, filzigen Nadeln gewonnen. Diese sind der reine d,l-Milchsäure-tetracetyl-d-glucoseester. Smp. 174°.

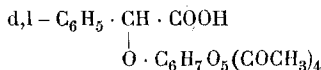
0,01225 gr Subst. gaben 0,02190 gr CO₂ und 0,006295 gr H₂O

C ₁₇ H ₂₈ O ₁₄	Ber. C 48,57	H 5,72%
	Gef. „ 48,75	„ 5,75%

Bestimmung des Drehungsvermögens (in 1 Vol. Chloroform + 1 Vol. Alkohol):

$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{100 \cdot (-0,067)}{1 \cdot 1,789 \cdot 1,76175} = -3,23^{\circ}.$$

β-Tetracetyl-d-glucosido-d,l-Mandelsäure.



Das Silbersalz der inaktiven Mandelsäure wurde gewonnen, indem man 50 gr Mandelsäure in 200 cm³ Alkohol auflöste, hierzu eine Lösung von 55 gr Silbernitrat in 50 cm³ Wasser tropfenweise und unter Umrühren zufügte, und schliesslich eine Lösung von 5,5 gr Ammoniak zutropfte. Das ausgefallene Silbersalz wurde an der Pumpe abgesaugt und mit Alkohol und Äther trocken gewaschen. Ausbeute 86 gr.

25 gr mandelsaures Silber und 44 gr Acetobromglucose werden innig vermengt, mit 250 gr Toluol übergossen und das Gemenge unter häufigem Umschütteln während 1½ Minuten auf dem Sandbad im Sieden gehalten. Hierauf nutscht man heiss von dem ausgefallenen Silberbromid ab und kühlt das Filtrat ab. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des Tetracetyl-glucose-mandelsäureesters ab, der durch Absaugen an der Pumpe von der Toluolflüssigkeit befreit wird. Die Toluolmutterlauge enthält die Tetracetyl-glucosido-mandelsäure. Sie wird mit 100 cm³ 0,5%igem Ammoniak ausgezogen, dieser ammoniakalische Auszug schnell filtriert und sofort mit verdünnter Salzsäure schwach kongosauer

eingestellt. Dabei fällt ein zuerst harzig aussehender Niederschlag aus, der aber im Verlauf von wenigen Minuten, besonders in der Kältemischung, fest und krystallinisch wird. Er stellt die noch unreine β -Tetracetyl-d-glucosido-d,l-mandelsäure dar. Die Toluollösung wird schliesslich in ganz gleicher Weise noch zwei Mal mit 50 cm³ 0,5 %igem Ammoniak extrahiert; auch diese Auszüge geben beim Ansäuern noch etwas Tetracetyl-glucosido-mandelsäure. Schliesslich lässt sich auch noch aus dem abgenutzten Tetracetyl-glucoseester der Mandelsäure durch Extraktion mit sehr verdünntem Ammoniak etwas Tetracetyl-glucosido-mandelsäure gewinnen.

Die ganze Menge der so gewonnenen unreinen Tetracetyl-glucosido-mandelsäure wird abgenutzt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man bekommt so prachtvolle, weisse, verfilzte Nadeln. Ausbeute: 6 gr.

Zur Analyse wurde bei 95—100° getrocknet.

0,01110 gr Subst. gaben 0,02242 gr CO₂ und 0,00568 gr H₂O

0,15510 gr Subst. gaben 0,3094 gr CO₂ und 0,0813 gr H₂O.

C₂₂H₂₆O₁₂ (Mol. Gew. 482) Ber. C 54,75 H 5,44 %
Gef. „ 55,08, 54,40 „ 5,72, 5,87 %.

Bestimmung des Drehungsvermögens: Da die Substanz ein Derivat der d,l-Mandelsäure ist, so kann sie ein Gemisch (resp. ein Mischkrystall oder eine partiell racemische Verbindung) der d-Glucoside von d- und l-Mandelsäure sein, also ein Gemisch zweier Isomere ohne Enantiostereomerie. Es ist daher möglich, dass die Drehungswerte je nach den Darstellungsbedingungen des Präparates etwas variieren. Wir fanden bei verschiedenen Präparaten:

0,2496 gr Subst. in 13,6116 gr Alkohol (d = 0,8258) $\alpha = -0,622^\circ$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{100 (-0,622)}{1 \cdot 0,8258 \cdot 1,833} = -41,07^\circ.$$

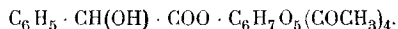
0,2983 gr Subst. in 13,3717 gr Alkohol (d = 0,82722) $\alpha = -0,802^\circ$.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{100 (-0,802)}{1 \cdot 0,82722 \cdot 2,2308} = -43,46^\circ.$$

Bei einem dritten und vierten Präparat war $[\alpha]_D^{15} = -42,56^\circ$ und $-36,97^\circ$.

Auch der Schmelzpunkt ist unscharf: sintert bei ca. 130°, bei 150° geschmolzen.

d,l-Mandelsäure- β -tetracetyl-d-glucoseester.

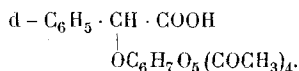


Bei dem Umsatz von mandelsaurem Silber mit Acetobromglucose scheidet sich, wie oben erwähnt wurde, beim Abkühlen

der Toluollösung ein weisser Krystallbrei ab. Er wird zur Entfernung allfällig anhaftender Tetracetyl-glucosido-mandelsäure mit kaltem $\frac{1}{2}$ %igem Ammoniak schnell ausgewaschen und hierauf mit Alkohol ausgekocht.

Ein Teil ist in heissem Alkohol unlöslich: diesen Körper werden wir später beschreiben. Der andere Teil löst sich in heissem Alkohol auf: er besteht aus dem Tetracetyl-d-glucoseester der d,l-Mandelsäure. Dieser aber ist keine einheitliche Substanz, sondern eine Mischung der isomeren Tetracetyl-d-glucoseester der d-Mandelsäure und l-Mandelsäure. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol lassen sich diese beiden Ester sehr leicht trennen. Der Tetracetyl-d-glucose-d-mandelsäureester ist in Alkohol schwerer, der Ester der l-Mandelsäure leichter löslich. Die Eigenschaften der beider Körper sind unten näher beschrieben.

β -Tetracetyl-d-glucosido-d-mandelsäure.



Inaktive Mandelsäure wurde nach *Rimbach*¹⁾ mittelst des Cinchoninsalzes in die optisch aktiven Formen gespalten.

Aus den aktiven Mandelsäuren haben wir die Silbersalze in ganz entsprechender Weise wie bei der inaktiven Mandelsäure hergestellt.

18 gr d-mandelsaures Silber und 32 gr Acetobromglucose werden, innig vermengt mit 200 cm³ Toluol, unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Man hält 1—2 Minuten im Kochen und nutscht hierauf vom ausgeschiedenen Silberbromid heiss ab. Beim Erkalten der Toluollösung krystallisiert der Tetracetyl-glucoseester der d-Mandelsäure aus. Dieser wird auf dem Filter gesammelt, getrocknet und zweimal mit je 20 cm³ 0,5 %igem Ammoniak gewaschen. Ebenso wird die Toluollösung mit 100 cm³, hierauf mit 50 cm³ 0,5 %igem Ammoniak ausgezogen. Die filtrierten, wässerig-ammoniakalischen Auszüge werden sofort mit soviel Salzsäure versetzt, dass Kongopapier eben freie Säure anzeigt. Es fällt dann beim Abkühlen in Kältemischung das Glucosid zunächst amorph aus; nach kurzem Stehen wird es krystallinisch. Man nutscht ab, wäscht mit Wasser aus und krystalli-

¹⁾ B. 32, 2385 (1899).

siert aus verdünntem Alkohol um. Schöne farblose, stark lichtbrechende Nadelchen, welche die reine β -Tetracetyl-d-glucosido-d-mandelsäure darstellen. Smp. 166°.

Zur Analyse haben wir bei 95—100° getrocknet.

0,01067 gr Subst. gaben 0,02147 gr CO₂ und 0,00521 gr H₂O

C₂₂H₂₆O₁₂ (482) Ber. C 54,75 H 5,44%

Gef. „ 54,88 „ 5,46%.

Bestimmung des Drehungsvermögens:

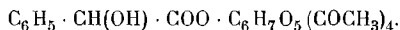
0,1598 gr Subst. in 13,4119 gr Alkohol (d = 0,8220) $\alpha = -0,049^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100(-0,049)}{1 \cdot 1,191 \cdot 0,8220} = -5,0^{\circ}.$$

0,1558 gr Subst. in 13,1887 gr Alkohol (d = 0,8233) $\alpha = -0,052^{\circ}$.

$$[\alpha]_D = \frac{100(-0,052)}{1 \cdot 1,1813 \cdot 0,8233} = -5,34^{\circ}.$$

d-Mandelsäure- β -tetracetyl-*d*-glucoseester.



Die Darstellung aus dem Silbersalz der *d*-Mandelsäure wurde eben beschrieben. Der Tetracetylesther bildet sich neben dem Tetracetylglucosid; das Verhältnis von Ester und Glucosid ist ca. 4:1, d. h. die Ausbeute an Ester übertrifft diejenige an Glucosid um das Vierfache.

Aus Alkohol krystallisiert der *d*-Mandelsäure- β -tetracetyl-*d*-glucoseester in schneeweissen Nadeln. Smp. 163°.

Zur Analyse trockneten wir bei 90°.

0,01284 gr Subst. gaben 0,02585 gr CO₂ und 0,006335 gr H₂O

0,01391 gr Subst. gaben 0,027935 gr CO₂ und 0,00671 gr H₂O.

C₂₂H₂₆O₁₂ Ber. C 54,75 H 5,44%

Gef. „ 54,90, 54,77 „ 5,52, 5,40%.

Bestimmung des Drehungswertes (in einer Mischung von 1 Vol. Alkohol + 1 Vol. Chloroform):

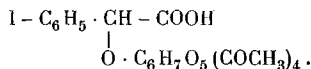
0,2158 gr Subst. in 16,0177 gr Lösungsm. (d = 1,156) $\alpha = +0,080^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100 \cdot (0,080)}{1 \cdot 1,156 \cdot 1,3473} = +5,13^{\circ}.$$

0,2711 gr Subst. in 16,0052 gr Lösungsm. (d = 1,1602) $\alpha = +0,101^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100 \cdot (0,101)}{1 \cdot 1,1602 \cdot 1,6938} = +5,14^{\circ}.$$

β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure.



Dieser Körper wurde aus dem Silbersalz der l-Mandelsäure in ganz entsprechender Weise dargestellt wie dies bei der β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure beschrieben ist.

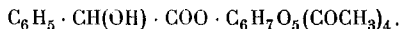
Weisse Nadeln. Smp. 132°.

Drehungsbestimmung:

0,1563 gr Subst. in 11,8327 gr Alkohol (d = 0,8241) $\alpha = -0,897$.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{100 \cdot (-0,897)}{1 \cdot 0,82413 \cdot 1,3209} = -82,40^\circ.$$

l-Mandelsäure-β-tetracetyl-d-glucoseester.



Entsteht neben der β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure beim Umsatz von l-mandelsaurem Silber mit Acetobromglucose. Die Isolierung entspricht vollkommen derjenigen beim d-Mandelsäure-β-tetracetyl-d-glucoseester, die wir oben beschrieben haben. Smp. 134°.

Analyse:

0,01205 gr Subst. gaben 0,024325 gr CO₂ und 0,006070 gr H₂O

C₂₂H₂₆O₁₂ Ber. C 54,75 H 5,44%

Gef. „ 55,05 „ 5,63%

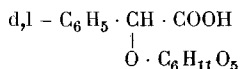
Polarisation (in einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 1 Vol. Chloroform)

0,3078 gr Subst. in 15,8277 gr Lösungsm. (d = 1,15748) $\alpha = -1,42^\circ$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{12} = \frac{100 \cdot (-1,420)}{1 \cdot 1,15748 \cdot 1,9447} = -63,09^\circ.$$

Der Tetracetyl-glucoseester der l-Mandelsäure ist in Alkohol viel leichter löslich als der Ester der d-Mandelsäure. Darauf gründet sich die Trennung dieser beiden Körper, auf die oben hingewiesen wurde.

d-Glucosido-d,l-mandelsäure = Prulaurasinsäure.



2,8 gr β-Tetracetyl-d-glucosido-d,l-mandelsäure werden in 25 cm³ 5-n. methylalkoholischem Ammoniak bei 0° gelöst und die

Lösung 4 Stunden bei dieser Temperatur stehen gelassen. Ammoniak und Methylalkohol werden dann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure abgedunstet, wobei ein zäher Sirup zurückbleibt. Dieser wird viermal mit 15 cm³ Essigester ausgekocht, um entstandenes Acetamid zu entfernen. Dabei wird das Produkt fest und kann, nachdem es über Nacht im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd gestanden hat, pulverisiert werden. Das so gewonnene Ammonsalz der Glucosido-d,l-mandelsäure ist sehr hygroskopisch und fast rein weiss. Ausbeute 1,8 gr.

0,01218 gr Subst. gaben 0,02187 gr CO₂ und 0,00738 gr H₂O

0,01250 gr Subst. gaben 0,02252 gr CO₂ und 0,00771 gr H₂O

0,01283 gr Subst. gaben 0,49196 cm³ N₂ (17° 721 mm)

C₁₄H₂₁O₈N + 1/2 H₂O Ber. C 49,1 H 6,6 N 4,13%

Gef. „ 48,97, 49,13 „ 6,78, 6,90 „ 4,28%

Bestimmung des Drehungswinkels: 0,1482 gr Subst. in 13,7752 gr H₂O gelöst
(d = 1,00356) α = - 0,390

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{100 (-0,390)}{1 \cdot 1,00356 \cdot 1,07586} = -36,12^\circ$$

Die freie d-Glucosido-d,l-mandelsäure haben wir auf verschiedenen Wegen hergestellt, z. B. durch Verseifung der Tetracetylverbindung mit kalt gesättigter Barytlösung bei 20°. Nach 24-stündiger Einwirkung wird der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat im Vakuum bei 40° zur Trockene gebracht. Man nimmt in wenig absolutem Alkohol auf, filtriert, dunstet den Alkohol ab und kocht den Rückstand mehrmals mit absolutem Äther aus. Dabei zerfällt er zu einem weissen Krystallpulver, das die reine d-Glucosido-d,l-mandelsäure darstellt. Wir erhielten sie mit 1 Mol. Krystallalkohol (nachgewiesen durch die Jodoform-Reaktion). Die Glucosidomandelsäure ist hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Pyridin leicht löslich, dagegen nur unmerklich löslich in Äther oder Ligroin. *Fehling'sche* Lösung wird auch in der Hitze nicht reduziert, wohl aber kann Emulsin das Glucosid leicht spalten.

Analyse:

0,015635 gr Subst. gaben 0,030485 gr CO₂ und 0,009405 gr H₂O

0,01761 gr Subst. gaben 0,03440 gr CO₂ und 0,01053 gr H₂O

C₁₄H₁₈O₈ · C₂H₆O Ber. C 53,33 H 6,66%

Gef. „ 53,19, 53,29 „ 6,73, 6,68%

Polarisation (in Wasser):

$$[\alpha]_{\text{D}}^{11} = \frac{100 \cdot (-0,308)}{1 \cdot 1,0028 \cdot 1,1034} = -27,83^{\circ}$$

Auf alkoholfreie Substanz berechnet ist $[\alpha]_{\text{D}}^{11} = -31,87^{\circ}$.

Andere Präparate gaben spez. Drehungen von $-33,18^{\circ}$ und $-28,17^{\circ}$. Wir haben es also auch hier mit einer Mischung der beiden Isomeren d-Glucosido-d-mandelsäure und d-Glucosido-l-mandelsäure zu tun, und nicht mit einem einheitlichen chemischen Individuum.

Die d-Glucosido-d,l-mandelsäure steht zum Prulaurasin, dem β -Glucosid des inaktiven Mandelsäurenitrils, im gleichen Verhältnis wie die Amygdalinsäure zum Amygdalin. Daher möchten wir die d-Glucosido-d,l-mandelsäure Prulaurasinsäure nennen.

d-Glucosido-l-mandelsäure (Säure des l-Mandelnitrilglucosids) und d-Glucosido-d-mandelsäure (Sambunigrinsäure).

Diese beiden Glucoside haben wir durch Verseifung der beiden, oben beschriebenen Tetracetylverbindungen dargestellt. Zur Verseifung kann methylalkoholisches Ammoniak benutzt werden; die Isolierung der Glucosidomandelsäuren erfolgt dann über das Ammonium- und Silbersalz. Oder man verwendet Barytwasser und fällt den überschüssigen Baryt mit Schwefelsäure aus.

Die beiden Glucoside zeigten folgende Drehungswerte:

d-Glucosido-d-Mandelsäure:

0,07694 gr Subst. in 13,4766 gr H_2O ($d = 1,00506$) $\alpha = +0,295^{\circ}$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = \frac{100 \cdot (+0,295)}{1 \cdot 1,00506 \cdot 0,57101} = +51,39^{\circ}.$$

d-Glucosido-l-Mandelsäure:

0,152865 gr Subst. in 14,76446 gr H_2O ($d = 1,0062$) $\alpha = -1,444^{\circ}$

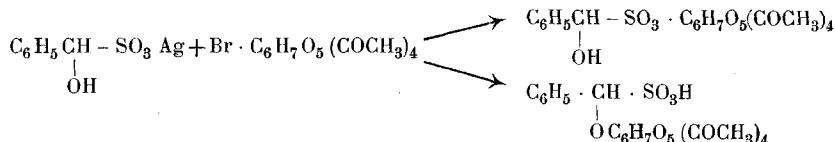
$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{100 \cdot (-1,444)}{1 \cdot 1,00623 \cdot 1,03536} = -138,60^{\circ}.$$

Beide sind in Wasser äusserst leicht löslich.

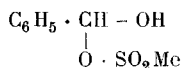
Die d-Glucosido-d-mandelsäure belegen wir mit dem Namen Sambunigrinsäure, weil ihr Nitril das in der Natur vorkommende Sambunigrin ist, die d-Glucosido-l-mandelsäure möge aus dem entsprechenden Grund Prunasinsäure heissen.

Acetobromglucose und Silbersalz des Benzaldehyd-bisulfits.

Aus verschiedenen Gründen wäre es uns willkommen gewesen, auch aus dem Silbersalz des Benzaldehyd-bisulfits Ester und Glucosid zu erhalten, also die folgende Reaktion zu verwirklichen:



Das Glucosid wäre für weitere Synthesen sehr wertvoll gewesen. Leider ist es uns aber bisher nicht geglückt, die Reaktion zu verwirklichen. Dieser Befund wird immerhin erklärlich, wenn man bedenkt, dass die Bisulfitadditionsverbindungen der Aldehyde neuerdings als Alkalisalze von sauren Schwefligsäure-O-estern betrachtet werden¹⁾, also in folgendem Sinn:



Die Bildung von innern Komplexsalzen erscheint in diesem Fall (wegen der 1,5-Stellung der salzbildenden Gruppen) sehr unwahrscheinlich.

III. Glucoside der Anthranilsäure.

(Experimentell bearbeitet von H. Weidmann.)

Stickstoffhaltige Glucoside, in welchen der Zuckerrest an der Aminogruppe sitzt, sind bisher in sehr geringer Zahl bekannt. Abgesehen von der Gruppe des Glucosamins kennen wir nur die Puringlucoside, in denen am Stickstoff ein Zuckerrest haftet, und auch da können wir heute die desmotrope Form (mit dem Zuckerrest am Nachbarsauerstoffatom) nicht in allen Fällen vollkommen ausschliessen. Ausserdem besitzen die Stickstoffatome in diesen Glucosiden kaum basische Funktion.

Und doch scheinen uns solche N-Glucoside ein erhebliches Interesse zu beanspruchen; es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie im Pflanzenreich vorkommen und wir glauben sogar aus verschiedenen Gründen die Vermutung äussern zu dürfen, dass einzelne Enzyme dazu gehören könnten, welche vielleicht als glucosidähnliche Derivate von Eiweisskörpern aufzufassen wären.

Es ist uns nach der oben beschriebenen Methode geglückt, Zuckerderivate der Anthranilsäure zu gewinnen und an ihnen

¹⁾ Glimm. Diss. Freiburg i. B. 1902. — Reinking, Dehnel, Labhardt, B. 38, 1069 (1905); M. Müller, B. 6, 1031 (1873); Knoevenagel, B. 37, 4039, 4060 (1904).

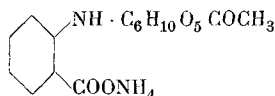
die Eigenschaften solcher Körper zu studieren. Diese Körper beanspruchen schon deswegen ein gewisses Interesse, weil Anthranilsäurederivate bekanntlich in Pflanzen vorkommen.

Den Tetracetyl-glucoseester der Anthranilsäure und die N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure haben wir in ganz reinem, schön krystallisiertem Zustand als relativ beständiger Körper kennen gelernt:



Immerhin reduziert die N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure *Fehling'sche* Lösung beim Kochen, und schon beim längern Erhitzen in verdünntem Alkohol wird sie verändert und zersetzt. Mit den Sauerstoff-glucosiden kann sie sich also in der Beständigkeit nicht messen.

Durch Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak konnten wir einmal ein prachtvoll krystallisierendes Zwischenprodukt fassen, das durch die Analyse als Ammonsalz der N-Monoacetyl-glucosido-anthranilsäure erkannt wurde:



Bei vollkommener Verseifung erhielten wir das Ammonsalz der N-Glucosidoanthranilsäure. Dieses war leider nicht zur Krystallisation zu bringen; es ist äusserst hygroskopisch. Dagegen konnten wir daraus in analysenreinem Zustand das Silbersalz gewinnen.

Zu ganz merkwürdigen Beobachtungen wurden wir geführt, als wir aus den Salzen der N-Glucosidoanthranilsäure die freie Säure gewinnen wollten. Bei der Zerlegung des Silbersalzes in wässriger Aufschlämmung mit Schwefelwasserstoff erhielten wir aus dem Filtrat beim Eindunsten eine nicht einheitliche Masse, die neben unlöslichen Produkten Zucker enthielt. Als wir die Lösung des Ammonsalzes mit Säure eben neutralisierten, trat in wenigen Stunden tiefgreifende Zersetzung ein unter Abscheidung brauner Flocken. Auch die Neutralisation des Bariumsalzes mit Schwefelsäure führte zu gleichartigen Resultaten. Wir müssen

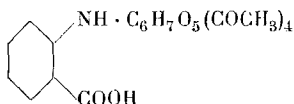
daher daraus den Schluss ziehen, dass die freie N-Glucosido-anthranilsäure überhaupt nicht beständig ist und sich sofort tiefgreifend zersetzt. Nur ihre Salze sind zu fassen.

Daraus erhellt der tiefgreifende Unterschied in den Eigenschaften der Sauerstoffglucoside und der Anthranilsäureglucoside.

Auch der Versuch, das Silbersalz der Glucosidoanthranilsäure durch Jodmethyl in den Glucosidoanthranilsäuremethylester zu verwandeln, missglückte. Der Zuckerrest wurde dabei abgespalten und wir bekamen N-Methylanthranilsäure.

Experimentelles.

N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure.



Anthranilsaures Silber wurde erhalten durch Vereinigung einer heissen, verdünnt-alkoholischen Lösung von 1 Mol. Anthranilsäure mit einem Mol. einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Silbernitrat und nachherigem Zufügen von 1 Mol. Ammoniak. Das sofort ausfallende Silbersalz wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

20,5 gr anthranilsaures Silber und 34,5 gr Acetobromglucose werden im Mörtel innig verrieben, mit 150 cm³ Toluol übergossen und die Aufschlammung 1—2 Minuten zum Sieden erhitzt. Der Umsatz vollzieht sich schnell, gelbes Bromsilber scheidet sich ab. Man nutsch heiss davon ab, kühlt die Toluollösung gut ab und extrahiert sie erst mit 100 cm³, dann noch dreimal mit je 50 cm³ gut gekühltem, 1/20/igem Ammoniak. Die ammoniakalischen Auszüge werden filtriert und sogleich mit Salzsäure schwach kongo-sauer gestellt. Dabei fällt die Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure aus, manchmal erst amorph und schmierig, manchmal direkt krystallinisch. Beim kurzen Stehen und Kühlen wird das Präparat immer krystallinisch. Es wird dann abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Das Umkrystallisieren erfolgte in 50 cm³ heissem Alkohol. Diese Operation soll möglichst rasch ausgeführt werden, weil sich die Verbindung beim längern Kochen der alkoholischen Lösung teilweise zersetzt. Ausbeute 3,5 gr reine Substanz.

Die N-Tetracetyl-glucosidoanthranilsäure krystallisiert in weissen Nadeln. In Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Smp. 181°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0,1767 gr Subst. gaben 0,3469 gr CO₂ und 0,0887 gr H₂O.

0,1982 gr Subst. nach Kjeldahl verbrannt erforderten 2,3 cm³ 0,2-n. Säure

0,00792 gr Subst. gaben 0,217 cm³ N₂ (17°, 725 mm).

C₂₁H₂₅O₁₁N Ber. C 53,91 H 5,44 N 3,00%

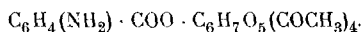
Gef. „ 53,54 „ 5,62 „ 3,25, 3,08%.

Bestimmung des Drehungsvermögens (in Essigester):

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{100 \cdot (-0,416) \cdot 10,6574}{1 \cdot 0,0769 \cdot 0,9024} = -63,89^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{100 \cdot (-0,446) \cdot 11,1270}{1 \cdot 0,0873 \cdot 0,9025} = -62,99^\circ.$$

Tetracetylglucoseester der Anthranilsäure.



Bei der eben beschriebenen Darstellung der N-Tetracetyl-glucosidoanthranilsäure fällt beim Ausziehen der Toluollösung mit Ammoniak ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der durch Abnutschen von der Lösung getrennt wurde. Durch Eindunsten der Toluollösung (nach der Extraktion mit Ammoniak) scheidet sich ebenfalls ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Beide Niederschläge bestehen aus dem Tetracetylglucoseester der Anthranilsäure. Um die Verbindung von allfällig noch anhaftender N-Tetracetyl-glucosido-anthranilsäure zu befreien, wird sie noch einmal mit $\frac{1}{2}$ 0/igem, eiskalten Ammoniak ausgewaschen, dann mit Wasser ausgespült und aus viel heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert.

Anthranilsäure-tetracetylglucoseester ist unlöslich in Wasser, Natronlauge, Ammoniak und Äther, leichter löslich in heissem Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform. Smp. 177°.

Analyse: 0,01158 gr Subst. gaben 0,299 cm³ N₂ (13°, 726 mm).

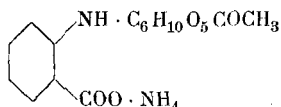
C₂₁H₂₅O₁₁N Ber. N 3,00%

Gef. „ 2,94%.

Bestimmung des Drehungswertes (in Chloroform).

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{(-0,715) \cdot 22,2193}{1 \cdot 1,480 \cdot 0,1847} = -58,12^\circ.$$

N-Acetyl-d-glucosido-anthranilsaures Ammon.



2,5 gr N-Tetracetyl-d-glucosido-anthranilsäure wurden mit 20 cm³ 5-n. methylalkoholischen Ammoniak übergossen und diese Mischung gut verkorkt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 15°) aufbewahrt. Die Substanz ging innert einigen Stunden in Lösung. Nach 24stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator eingedunstet. Als die Lösung auf ca. $\frac{1}{3}$ eingeengt war, krystallisierten bei einem Versuch prachtvolle, wasserklare, derbe Krystalle aus, die abgenutscht, mit Methylalkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Nach der Analyse lag das Ammonsalz der N-Acetyl-d-glucosido-anthranilsäure vor:

0,012995 gr Subst. gaben 0,024050 gr CO₂ und 0,006845 gr H₂O

0,01610 gr Subst. gaben 1,099 cm³ N₂ (13°, 726 mm)

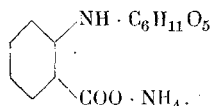
0,01399 gr Subst. gaben 0,918 cm³ N₂ (13°, 726 mm).

C ₁₆ H ₂₂ O ₈ N ₂	Ber. C 50,27	H 6,19	N 7,82%
Gef. „	50,48	„ 5,92	„ 7,78, 7,48%

Unsere Verbindung ist hygroskopisch. Schmilzt bei 80—85° (unter Braunfärbung). *Fehling'sche* Lösung wird durch sie reduziert.

Bei andern Verseifungsversuchen konnte dieses interessante Zwischenprodukt leider nicht mehr gefasst werden. Die Verseifung führte gleich weiter bis zum

N-d-Glucosido-anthranilsauren Ammon.



Die Verseifung wurde also in der eben beschriebenen Weise mit methylalkoholischem Ammoniak ausgeführt. Nachher brachten wir die Flüssigkeit im Vakuumexsikkator zur Trockene und erhielten so einen zähen Rückstand. Dieser wurde mehrere Male mit Essigester, schliesslich mit Äther ausgekocht, wobei er fest wurde. Er stellt jedenfalls das ziemlich reine Ammonsalz der

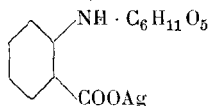
N-d-Glucosido-anthranilsäure dar, ist sehr hygroskopisch und in Wasser äusserst löslich. Auch in Alkohol löst sich dieses Ammonsalz leicht auf. *Fehling'sche* Lösung wird reduziert.

Bestimmung des Drehungswertes (in Wasser).

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{100 \cdot (-1,213) \cdot 10,5433}{0,1487 \cdot 1,004} = -85,66^\circ.$$

Wird die Lösung unseres Ammoniumsalmes ganz schwach angesäuert, so sinkt die Drehung momentan auf $[\alpha]_D^{14} = -44,78^\circ$, und in wenigen Stunden haben sich braune Flocken ausgeschieden, ein Zeichen der tiefgreifenden Zersetzung. Andere Versuche, die Glucosidoanthranilsäure zu isolieren, haben wir im theoretischen Teil erwähnt; sie scheiterten alle an der Zersetzlichkeit der Verbindung.

N-d-Glucosido-anthranilsaures Silber.



Diese Verbindung gewannen wir, indem wir das Ammoniumsalz der N-d-Glucosido-anthranilsäure in ca. 70 %igem Alkohol lösten und dazu tropfenweise eine alkoholische Lösung von Silbernitrat unter gutem Röhren fliessen liessen (etwas weniger als die berechnete Menge Silbernitrat). Dabei fiel das Silbersalz in weissen Flocken aus. Es wurde abgenutscht, mit 90 %igem Alkohol und schliesslich mit Äther ausgewaschen. In Wasser ist es löslich, scheint sich aber in Berührung mit Wasser allmählich zu zersetzen (Schwarzfärbung).

Analyse:

0,0101 gr Subst. gaben 0,311 cm³ N₂ (13°, 715 mm)

0,01669 gr Subst. gaben 0,00685 gr AgCl

C₁₃H₁₆O₇NAg Ber. N 3,44 Ag 26,50 %

Gef. „ 3,43 „ 26,19 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Regelmässigkeiten in der Grösse der Molekularvolumina

von

Fritz Ephraim und Eduard Michel.

(28. II. 19.)

Unter den zahlreichen Arbeiten über die Molekularvolumina chemischer Verbindungen haben besonders zwei die Kenntnis dieser physikalischen Eigenschaft chemischer Körper gefördert, diejenigen von *Kopp* und von *Richards*. *Kopp* betrachtet kompliziertere Verbindungsreihen, hauptsächlich homologe Reihen organischer Körper, und findet, dass eine Vergrösserung des Moleküls um ein Atom oder Radikal eine für dieses Atom spezifische Vergrösserung des Molekularvolumens bewirkt. Gleichzeitig beobachtet er bereits, dass die Struktur der Bindung — einfache, doppelte, ringförmige — das Radikalvolumen in verschiedener, *ceteris paribus* aber gleicher Weise beeinflusst. — *Richards* betrachtete im Gegensatz zu *Kopp* möglichst einfache chemische Verbindungen und vergleicht das Molekularvolumen derselben mit der Summe der Atomvolumina ihrer Komponenten. Er erörtert ausführlich die übrigens schon von *Müller-Erzbach* aufgefundene Tatsache, dass ein Parallelismus zwischen der Bildungswärme und der Kontraktion besteht, die beim Entstehen der Verbindung aus ihren Komponenten auftritt.

Zwischen den Resultaten von *Kopp* und von *Richards* scheint auf den ersten Blick ein Widerspruch zu bestehen. *Kopp* findet die Atomgrösse, ähnliche Bindung vorausgesetzt, als eine Konstante, *Richards* als eine Variable, da das Atom unter Kontraktion, und zwar unter verschiedenartiger Kontraktion in den Molekülverband eintritt. Im folgenden wird u. a. gezeigt werden, dass dieser Widerspruch nur scheinbar ist.

Gelegentlich der Untersuchungen über die Natur der Nebenvalenzen haben *F. Ephraim* und *P. Wagner*¹⁾ die Frage aufgeworfen, ob nicht Beziehungen zwischen der Zerfallstemperatur reversibel spaltbarer Nebenvalenzverbindungen (z. B. Krystallwasserverbindungen) und ihrer Volumkontraktion bei der Bildung aus den Komponenten bestehen. Sie fanden dabei, dass

¹⁾ B. 50, 1097 (1917).

sich auch für sehr komplizierte Verbindungen wie z. B. die Doppelsulfate vom Typus $\text{MeSO}_4, \text{Me}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ sehr übersichtliche Volumverhältnisse ergeben, wenn man nicht, wie *Richards* dies getan hatte, die Differenzen der Volumina der fertigen Verbindungen mit der Volumensumme ihrer Einzelbestandteile vergleicht, sondern wenn man die bei der Bindung sich vollziehende Kontraktion prozentual berechnet. *Es zeigte sich nämlich, dass die Kontraktion, prozentual gemessen, bei den in Frage kommenden Körpern sehr ähnlich, ja sogar fast gleichartig ist.*

Prozentuale Kontraktion hatte, soweit wir finden können, bisher nur *Stephenson*¹⁾ berechnet und auch diesem war bereits die vielfache Gleichartigkeit dieser Kontraktion aufgefallen. Er hält folgendes Gesetz für möglich:

„Metalloxyde und Salze erleiden bei ihrer Bildung als feste Körper eine „(prozentuale) Molekularkondensation, welche gleich ist für jede Gruppe „des periodischen Systems, aber von Gruppe zu Gruppe und für jede „besondere Verbindungsklasse verschieden ist.

Die Existenz eines solchen Gesetzes wäre von höchstem Interesse. Es muss gleich vorausgeschickt werden, dass, wie unsere Berechnungen ergaben, das Gesetz in dieser Allgemeinheit nicht besteht; aber wenn es nur in gewissen Fällen zutreffen sollte, so wäre dies wichtig genug, um der Erscheinung ein ausführlicheres Studium zu widmen.

Der Erkenntnis der Volumveränderungen bei chemischen Reaktionen und ihrer Deutung sind leider experimentell gewisse Grenzen gezogen. Eine Unsicherheit der spezifischen Gewichte selbst in der dritten Dezimale bedingt bereits, dass die berechneten Werte für die Molekularvolumina Verwischung etwaiger Gesetzmässigkeiten zeigen können. Nun sind aber einerseits überhaupt nur wenige Substanzen mit genügender Sicherheit auf ihre Dichte geprüft, andererseits bezieht sich die ermittelte Dichte nicht auf übereinstimmende Zustände. Die Ausdehnungskoeffizienten der Körper sind nicht genügend bekannt, um geeignete Extrapolationen vorzunehmen und wenn wir daher zwei Salze, deren Dichte bei Zimmertemperatur bestimmt ist, ihrem Molekularvolumen nach vergleichen, so begehen wir einen Fehler, der sicherlich erheblich sein kann, da wir die Salze nicht im „übereinstimmenden Zustand“ vergleichen. Sehr gross muss der Fehler

¹⁾ Ch. N. 102, 178, 187 (1910).

sein, wenn wir zwei Salze vergleichen, deren Krystalle nicht dem gleichen System angehören. Selbst für die Elemente liegen die Daten für einen völlig vergleichbaren Zustand nicht vor. In den unten folgenden Berechnungen wurde nach Möglichkeit für die Metalloide die Dichte bei der Siedetemperatur eingesetzt; für die Metalle existieren jedoch keine Werte eines vergleichbaren Zustandes¹⁾. Auch ist darauf aufmerksam zu machen, dass die Atomvolumina der (eiatomigen) Metalle sich ja ermitteln lassen, die der (polyatomaren) Metalloide aber nicht und dass somit eine Unrichtigkeit in die Rechnung hineingebracht wird, wenn z. B. als Atomvolumen des Wasserstoffs die Hälfte seines Molekularvolumens gesetzt wird. Ist doch die Molekülbildung bereits unter Kontraktion eingetreten. Wenn trotz dieser und noch vieler anderer Unkorrektheiten sich dennoch gewisse Gesetzmässigkeiten bei der Bildung auffinden lassen, so spricht dies umsomehr dafür, dass die Erscheinung eine gewisse Bedeutung hat.

Wir beschränken uns im folgenden auf die Diskussion der Molekularvolumina der Alkaliverbindungen, für die besonders sorgfältige Dichtebestimmungen vorliegen. Die folgende Tabelle zeigt nun, um wieviel Prozent sich das Volumen kontrahiert, wenn die Verbindung aus ihren Einzelbestandteilen gebildet wird. Die Berechnung geschah nach folgender, wohl ohne weiteres verständlichen Formel

$$c = 100 - \frac{\text{Mol. Vol.} \cdot 100}{\Sigma \text{ At. Vol.}}$$

Prozentuale Kontraktion bei der Bildung der Alkalisalze aus den Elementen.

	F	Cl	Br	J	O	OH	SO ₄	SeO ₄
Li	62,5	42,7	37,5	30,2	—	—	48,7	—
Na	62,8	41,9	36,7	29,4	55,0	63,5	55,1	—
K	62,5	45,0	40,2	33,0	61,0	62,4	59,5	55,6
Rb	—	45,0	40,4	31,2	59,8	61,7	59,5	56,1
Cs	—	54,9!	51,1!	45,3!	58,4	62,2	60,0	57,1

¹⁾ Auf rechnerische Ermittlung der Atomvolumina in übereinstimmenden Zuständen haben wir vorläufig verzichtet.

	NO_3	ClO_3	ClO_4	JO_3	JO_4	MnO_4
Li	59,0	—	50,8	—	—	—
Na	53,7	50,5	—	52,7	50,3	—
K	53,3	51,6	54,8	54,0	52,2	44,9
Rb	58,4	—	—	56,1	55,1	47,0
Cs	58,8	—	—	56,2	52,1	46,9

In Anbetracht der Ungleichwertigkeit des vorliegenden Beobachtungsmaterials ist es nötig, diese Zahlen im Einzelnen zu besprechen. Die zu ihrer Ausrechnung benutzten Werte und die Literaturangaben finden sich am Schlusse dieser Arbeit vereinigt.

Fluoride. — Die prozentualen Kontraktionen der drei Fluoride sind praktisch identisch. Es muss jedoch bemerkt werden, dass neben dem hier benutzten Wert für das Lithiumfluorid von *Clarke* ein solcher von *Schröder* existiert, der eine prozentuale Kontraktion von 69,8 ergeben würde. Bei der Unsicherheit, die den Bestimmungen *Schröders* häufig anhaftet, glauben wir, diesen Wert vernachlässigen zu dürfen. Die Werte für Rubidium- und Cäsiumfluorid sind nicht ermittelt.

Chloride, Bromide und Jodide. — Diese drei Körperklassen sind bezüglich ihrer Kontraktion durchaus vergleichbar. Da die vorliegenden Messungen auch sorgfältig ausgeführt sind, so sind die zu ziehenden Schlüsse recht wertvoll. Zunächst zeigt sich, dass die prozentualen Kontraktionen bei jeder der drei Salzklassen für die Lithium-, Natrium-, Kalium-, und Rubidiumverbindung nur um wenige Einheiten variieren, während die Cäsiumverbindungen vollkommen aus der Reihe fallen. Da für die Cäsiumverbindungen ausser den hier benutzten Werten noch andere, jedoch ganz ähnlich lautende vorliegen, so handelt es sich keinesfalls um Versuchsfehler bei der Dichtebestimmung. Die Abweichung ist auch so gross, dass sie nicht etwa durch einen mangelhaften Atomvolumwert für das Cäsiummetall verursacht sein kann. Zu Resultaten, die mit denen der übrigen Salze übereinstimmen, würde man erst kommen, wenn man das Atomvolumen des Cäsiums, statt zu 71, zu 50 annehmen würde. *F. Ephraim* und *A. Jahnsen*¹⁾ haben nun bei früherer Gelegenheit gezeigt, dass auch das Cadmium in seinen Verbindungen ein Volumen einnimmt, das einer durchaus andersartigen Kontraktion seine Grösse verdankt, als sie bei dem ihm verwandten Metallen eintritt. Es dürfte hier beim Cäsium ein ganz ähnlicher Fall vorliegen. Bemerkenswert ist, dass in beiden Fällen das Atomvolumen um den gleichen Betrag, nämlich um $\frac{2}{7}$ zusammengeschwunden ist.

Die Kontraktionen der übrigen vier Salze sind in allen drei Fällen ganz ähnlich. Stets ist diejenige des Natriumsalzes die geringste, etwas stärker ist

¹⁾ B. 48, 44 (1915).

die des Lithiumsalzes, wieder stärker, aber untereinander fast gleich, die des Kalium- und Rubidiumsalses. Die Zunahme der prozentualen Kontraktion in der Reihenfolge Jodid, Bromid, Chlorid, (Oxyd), Fluorid ist ganz deutlich. Die Differenzen in den senkrechten Reihen sind, ganz abgesehen von den Cäsiumverbindungen, grösser, als dass Versuchsfehler dafür haftbar gemacht werden könnten. Ein Teil derselben mag auf die Benutzung von Werten für nicht übereinstimmende Zustände zurückzuführen sein. Einen den sonstigen physikalischen Eigenschaften folgenden Gang zeigen die Werte nicht.

Oxyde. — Die Alkalimetalloxyde von der Formel Me_2O waren bekanntlich trotz vieler Bemühungen, sie darzustellen, lange unbekannt. Sie wurden erst 1907 von *Rengade* durch unvollständige Oxydation der Metalle und Abdestillieren des Metallüberschusses rein gewonnen. Die frühern vergeblichen Versuche zur Darstellung dieser Körper liessen Zweifel auftauchen, ob es sich bei diesen Verbindungen *Rengades* wirklich um die Monoxyde und nicht um Gemische handle: die Untersuchung der Bildungskontraktion beseitigt diese Zweifel vollkommen und bestätigt den Charakter der Verbindungen als Me_2O . Es zeigt sich nämlich, dass die Grössenreihenfolge der prozentualen Kontraktionen beim Natrium-, Kalium- und Rubidiumoxyd genau den gleichen Gang zeigt wie die der Halogenverbindungen: wieder ist die prozentuale Kontraktion der Natriumverbindung die relativ kleinste, die der Kaliumverbindung die relativ grösste, die der Rubidiumverbindung um ein geringes kleiner als die der Kaliumverbindung, aber wesentlich grösser als die der Natriumverbindung. Von besonderem Interesse ist aber, dass sich hier, im Gegensatz zu den Halogenverbindungen, auch bei der Cäsiumverbindung die prozentuale Kontraktion als direkte Fortsetzung der Reihe darstellt, indem sie gegen das Rubidium nur um ein Geringes anwächst. Hier erweist sich also im Gegensatz zu den Halogenverbindungen, die die einzigen Ausnahmen bilden, das Atomvolumen des Cäsiums als der Berechnung aus dem metallischen Zustand entsprechend.

Hydroxyde. — Für das Lithiumhydroxyd liegen keine zuverlässigen Dichtebestimmungen vor. Die andern Hydroxyde zeigen eine ziemlich gleichartige Kontraktion. Dass hier die für das Natrium etwas grösser ist, als für das Kalium, ist wohl ein Beobachtungsfehler. Die betreffende Beobachtung ist mehr als 70 Jahre alt und die Darstellung sehr reiner Hydroxyde gewiss nicht leicht.

Sulfate. — Die prozentuale Kontraktion beim Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz ist sehr gleichartig; die Maximaldifferenz beträgt nur ein halbes Prozent. Wiederum ist die Natriumverbindung merklich weniger kontrahiert, nämlich um etwa 50%. Die Kontraktion der Lithiumverbindung ist viel geringer und mit der andern Sulfate gar nicht vergleichbar.

Selenate. — Es liegen nur Beobachtungen über die Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindung vor. Diese, von *Tutton* mit grösster Genauigkeit ausgeführt, sind von grossem Werte. Man sieht die Aehnlichkeit der prozentualen Kontraktion, *bemerkt aber hier einen kleinen Gang: die prozentuale Kontraktion nimmt vom Kalium zum Cäsium ein wenig zu und diese Zunahme, so gering sie ist, ist charakteristisch und tritt überall da auf, wo die Ausführung der Dichtebestimmung genügend fein war.* (Vgl. unten die Doppelsalze).

Nitrate. — Die prozentuale Kontraktion des Kaliumnitrates ist auffallend gering, von gleicher Grösse wie die des Natriumnitrates. Die Differenz zwischen diesem und der Rubidium- und Cäsiumverbindung beträgt wieder rund 5%. Das Lithiumnitrat schliesst sich der Kontraktion nach sehr eng dem Rubidium- und Cäsiumnitrat an, doch dürfte der betreffende Wert, der sehr alt ist, nicht ganz zuverlässig sein.

Chlorate, Perchlorate. — Die Zahl der vorliegenden Werte ist so gering, dass sich eine Diskussion erübrigt.

Jodate, Perjodate. — In der Jodatreihe ist die Zunahme der prozentualen Kontraktion regelmässig, der Kaliumwert ist nicht sicher. — In der Perjodatreihe fällt auf, dass der Natriumwert nur wenig kleiner ist als der der andern Perjodate.

Permanganate. — Auch hier ist die typische Zunahme der Kontraktion beim Cäsiumpermanganat gegenüber der Kaliumverbindung zu beobachten. Der Rubidiumwert ist um ein Weniges zu hoch, was wohl auf eine Ungenauigkeit in der Dichtebestimmung zurückzuführen sein dürfte. —

Im Vorhergehenden wurden sämtliche krystallwasserfreien Alkalisalze besprochen, über die in der Literatur zuverlässige Dichteangaben vorliegen. Was die krystallwasserhaltigen anbetrifft, so existieren von vergleichbaren Reihen nur die Doppelsulfate und -selenate, die zu der Auffindung dieser Gesetzmässigkeit geführt hatten¹⁾ und bei denen sie, da besonders genaue Messungen vorliegen, hervorragend deutlich hervortritt. Der Vollständigkeit halber seien sie hier noch einmal tabellarisch zusammengestellt.

Prozentuale Kontraktion der Doppelsulfate vom Typus
Me₂SO₄, MeSO₄, 6H₂O.

	Mg	Ni	Co	Fe	Cu	Mn	Zn	Cd
K	44,9	44,1	43,9	43,3	43,6	—	44,2	42,8
Rb	45,3	44,2	44,4	43,9	44,4	43,4	44,8	—
Cs	46,1	46,0	45,4	44,8	45,4	43,8	45,9	43,4

Prozentuale Kontraktion der
Doppelselenate vom
Typus Me₂SeO₄, MeSeO₄, 6H₂O. *Alaune.*

	Mg	Zn	Al	Cr	Fe	V
K	41,3	40,6	36,0	35,5	34,3	33,3
Rb	42,1	41,8	36,4	35,6	—	33,9
Cs	43,2	42,8	36,6	—	—	34,5
Tl			30,2	28,4	26,2	—

Bei diesen Verbindungen ist die Zunahme der Kontraktion vom Kalium- zum Cäsiumsalz, so gering sie ist, besonders deutlich. Im übrigen tritt die grosse Aehnlichkeit der prozentualen Kontraktion in vergleichbaren Körperklassen geradezu frappant hervor. Die Einzelheiten der Tabelle wurden schon früher¹⁾ besprochen. —

Fassen wir diese Einzelbetrachtungen nunmehr zusammen, so ergibt sich folgendes: Die prozentuale Kontraktion bei der Bildung entsprechender Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindungen ist durchgehends ausserordentlich gleichartig; bei den feinsten Messungen bemerkt man einen Gang, derart, dass die Cäsiumverbindung die stärkste, die Kaliumverbindung die geringste Kontraktion besitzt. Die Differenzen betragen aber selten mehr als zwei Prozent, gerade bei den feinsten Messungen bedeutend weniger. Es ist möglich, dass dieser Gang nur deshalb auftritt, weil die Salze nicht in übereinstimmenden Zuständen zur Beobachtung gekommen sind. Eine Ausnahme zeigen die Cäsiumverbindungen der Halogenide. Ihre Kontraktion ist abnorm gross und zwar in allen Fällen um den gleichen Betrag zu gross. Sie wäre normal, wenn für das Cäsium $\frac{5}{7}$ des aus dem metallischen Zustand zu errechnenden Atomvolumens angenommen würde. Die Kontraktion der Natrium- und Lithiumverbindungen ist nicht sehr verschieden von der der Kaliumverbindungen, aber doch um einige Prozente geringer. Zu ganz deutlicher Erkenntnis der Verhältnisse reicht das vorhandene Zahlenmaterial nicht aus.

Bei gleichbleibendem Säurebestandteil und wechselndem Alkalimetall sind die prozentualen Kontraktionen sehr ähnlich; bei gleichbleibendem Metall und wechselndem Säurerest aber sind sie vollkommen unähnlich, so dass der Säurerest es zu sein scheint, der hauptsächlich den Grad der Volumenveränderung bei der Bildung bestimmt. Die stärksten Kontraktionen haben wir bei den Fluoriden, bei denen die Molekularvolumina noch kleiner sind, als das Atomvolumen des Fluors und erst recht des Alkalimetalls. Die geringste Kondensation liegt bei den Jodiden vor. Da wir aber nur die Molekularvolumina und nicht die Atomvolumina der Metalloide kennen, so kann man die Abhängigkeit der Volumkontraktion auch durch die Annahme erklären, dass das Fluormolekül bei der Bildung aus seinen Atomen die geringste, das

¹⁾ F. Ephraim und P. Wagner, B. 50, 1100 und 1101 (1917).

Jodmolekül die stärkste Kontraktion erfährt, so dass das Fluoratom nur wenig grösser, das Jodatom aber viel grösser ist als die Hälfte des Moleküls. Wenn die Atome dann mit den Alkalimetallen zusammentreten, wobei sie vielleicht fast gleichartige Kontraktion erleiden, eine ebenso gleichartige wie die verschiedenen Alkalimetalle beim Zusammentritt mit dem gleichen Halogen, so erscheint diese beim Jod, verglichen mit dem stark komprimierten Jodmolekül, geringer als die beim Fluor, verglichen mit dem schwach kontrahierten Fluormolekül. —

Die Tatsache, dass bei vergleichbaren Verbindungen die prozentuale Kontraktion nahezu identisch ist, bedeutet, dass bei ihnen die Kompression nicht abhängig ist von der Natur der Stoffe, sondern von ihrem Primärvolumen. Je grösser das Volumen des Stoffes vor der Verbindungsbildung ist, um so stärker wird es, absolut gemessen, bei der Reaktion komprimiert. Relativ werden dagegen Kalium, Rubidium und Cäsium gleichstark kontrahiert, wenn sie sich der gleichen Reaktion unterziehen.

Richards hat bekanntlich gefunden, dass die Reaktionswärmen den absoluten Kontraktionen parallel gehen. Die absoluten Kontraktionen werden durch die Grösse der Einzelbestandteile beeinflusst, die prozentualen sind hiervon unabhängig. Bei gleicher absoluter Kontraktion wird die prozentuale um so grösser sein, je kleiner das Volumen der Einzelbestandteile ist. Dass die Reaktionswärmen den absoluten und nicht den prozentualen Kontraktionen parallel gehen, ist ein Zeichen dafür, dass sie dem rein körperlichen Grössenzustand der Bausteine des Moleküls ihre Grösse verdankt, aber der „Affinität“, d. h. der rein chemisch wirkenden Verwandtschaft jedoch nur soweit, als diese ihrerseits eine Funktion des Raumes ist, oder die Raumänderung eine Funktion der Affinität. —

Zum Schluss ist noch der scheinbare Widerspruch aufzuklären, der darin besteht, dass nach *Kopp* den Atomen beim Eintritt in die Verbindung eine konstante Volumgrösse zukommt, während nach obigem das absolute Volumen von Fall zu Fall

wechselt. Wenn die *Kopp'sche* Regel so vielfach zutrifft, so liegt das daran, dass die *Kopp'schen* Faktoren für die Atomgrößen der Zahlenausdruck für die bereits kontrahierten Atomvolumen sind. Nimmt nach *Kopp* das Molekularvolumen in homologen Reihen z. B. um 22 Einheiten für eine CH_2 -Gruppe zu, so ist das dadurch ermöglicht, dass die prozentuale Kontraktion der hinzutretenden C- und H-Atome in allen Verbindungen der homologen Reihe in gleichem Verhältnis erfolgt ist, sodass der immer wieder auftretende Summand für das CH_2 -Volumen auch immer die gleiche Zahleneinheit darstellt.

Das wirkliche Volumen der Atome bleibt uns dabei selbstverständlich unbekannt, denn der *Kopp'sche* Grössenfaktor für die Atome oder Radikale entspricht nicht nur dem Raum, den diese im Molekül einnehmen, sondern schliesst noch die Volumverminderung in sich, die der übrige Molekülrest bei ihrer Aufnahme erlitten hat. Wo infolge andersartiger Bindung auch eine andersartige Kontraktion dieses Restes erfolgt, wird die *Kopp'sche* Regel versagen, wie dies auch in Wirklichkeit geschieht. Sie wird besonders gut zutreffen bei der Volumberechnung ganzer Radikale, da diese die relativ geringste und gleichartigste Kontraktion beim Eintritt in die Verbindung erleiden werden, insofern bei ihnen der Hauptteil der Kontraktion schon eingetreten war, als sich ihre Elemente zu dem Gebäude des Radikals vereinigten.

Zusammenstellung der Dichten und der daraus berechneten Molekularvolumina.

Die meisten der benutzten Werte finden sich im *Landolt-Börnstein*, (4. Auflage), in welchem Fall zwecks Raumersparnis in der folgenden Tabelle auf Angabe der Literaturstelle verzichtet und nur die Jahreszahl der Ermittlung wiedergegeben wird. Für die Schwermetalle wurden die bereits¹⁾ verwendeten Werte benutzt. Für die Dichten der Salze wurde Wert darauf gelegt, Serien des gleichen Autors zu verwenden, da dessen Versuchsfehler bei den verschiedenen Substanzen auch gleichartig sind, was für die vorliegende Berechnung von Wert ist.

¹⁾ B. 50, 1097 (1917).

Benutzte Atomvolumina.

	Autor	Temp.	Dichte	Atomvol.
Fluor . . .	<i>Drugman und Ramsay, 1900</i>	- 187°	1,108	17,15
Chlor . . .	<i>Knietsch, 1890</i>	- 33,6°	1,557	22,77
Brom . . .	<i>Ramsay, 1880</i>	Sdp.	2,948	27,11
Jod . . .	<i>Drugman und Ramsay, 1900</i>	184,35°	3,706	34,25
Sauerstoff .	<i>Inglis und Coates, 1906</i>	- 193,96°	1,203	13,33
Wasserstoff .	<i>Dewar, 1904</i>	- 252,5°	0,070	14,40
Stickstoff .	<i>Inglis und Coates, 1906</i>	- 193,93°	0,8084	17,34
Schwefel .	<i>Vincentini und Omodei, 1888</i>	113°	1,811	17,71
Selen . . .	<i>Krøyt, 1909</i>	(flüss.) 25°	4,27	18,55
Lithium . .	<i>Richards und Brink, 1907</i>	20°/4°	0,534	13,00
Natrium . .	do. do. "	"	0,9712	23,68
Kalium . . .	do. do. "	"	0,8621	45,35
Rubidium .	do. do. "	"	1,532	55,78
Cäsium . . .	do. do. "	"	1,87	71,02

Benutzte Molekularvolumina.

		Autor	Temp.	Dichte	Mol.-Vol.
Fluoride . .	Li	<i>Clarke¹⁾</i>	21°	2,295	11,30
	Na	<i>Schröder, 1873</i>	m/4°	2,766	15,18
	K	do. "	m/4°	2,481	23,42
Chloride . .	Li	<i>Baxter, 1904</i>	25°/4°	2,068	20,50
	Na	<i>Retgers, 1889</i>	17°	2,176	26,98
	K	do. "	16°	1,989	37,49
	Rb	<i>Baxter und Wallace²⁾</i>	25°	2,798	43,21
	Cs	do.	25°	3,974	42,34
Bromide . .	Li	<i>Baxter, 1904</i>	25°/4°	3,464	25,08
	Na	<i>Baxter und Wallace²⁾</i>	25°	3,203	32,13
	K	do.	25°	2,749	43,30
	Rb	do.	25°	3,349	49,38
	Cs	do.	25°	4,433	47,99
Jodide . . .	Li	<i>Baxter, 1904</i>	25°/4°	4,061	32,96
	Na	<i>Baxter und Brink, 1908</i>	25°/4°	3,665	40,91
	K	do. "	25°/4°	3,115	53,30
	Rb	<i>Buchanan, 1905</i>	24,3°	3,428	61,95
	Cs	do. "	22,8°	4,508	57,62

¹⁾ Am. J. Sci. (Sill.) [3] 13, 292 (1877).

²⁾ Am. Soc. 38, 259 (1916).

		Autor	Temp.	Dichte	Mol.-Vol.
Oxyde . . .	Na	<i>Rengade, 1907</i>	0°/0°	2,27	27,3
	K	do. "	0°/0°	2,32	40,6
	Rb	do. "	0°/0°	3,72	50,2
	Cs	do. "	0°/0°	4,36	64,6
Hydroxyde . .	Na	<i>Filhol, 1847</i>		2,130	18,78
	K	do. "		2,044	27,45
	Rb	<i>v. Hevesy, 1910</i>	11°	3,203	31,99
	Cs	<i>Gmelin-Kraut, Handb. 1906</i>		4,018	37,29
Sulfate	Li	<i>Kremers, 1857</i>		2,210	49,75
	Na	<i>Retgers, 1890</i>	15°	2,673	53,15
	K	<i>Tutton, 1894</i>	20°/4°	2,6633	65,44
	Rb	do. "	20°/4°	3,6113	73,93
	Cs	do. "	20°/4°	4,2434	85,24
Selenate . . .	K	<i>Tutton, 1897</i>	20°/4°	3,066	72,21
	Rb	do. "	20°/4°	3,8995	80,55
	Cs	do. "	20°/4°	4,4528	91,81
Nitrate	Li	<i>Clarke, 1888</i>		2,39	28,85
	Na	<i>Retgers, 1889</i>	15°	2,265	37,53
	K	" "	16°	2,109	47,94
	Rb	" "	16°	3,131	47,10
	Cs	<i>Richards u. Archibald, 1903</i>	20°/4°	3,684	52,88
Chlorate . . .	Na	<i>Retgers, 1890</i>	15°	2,490	42,76
	K	do. "	17°	2,344	52,29
Perchlorate . .	Li	<i>Richards u. Willard, 1910</i>	20°/4°	2,429	43,80
	K	<i>Muthmann, 1894</i>	10,8°/4°	2,524	54,90
Jodate	Na	<i>Kremers, 1857</i>		4,277	46,28
	K	<i>Clarke, 1877</i>		3,89	55,02
	Rb	<i>Barker, 1908</i>	14°/4°	4,559	57,11
	Cs	do. "	16°/4°	4,831	63,70
Perjodate . . .	Na	<i>Barker, 1908</i>	16°/4°	3,865	55,35
	K	do. "	15°/4°	3,618	63,58
	Rb	do. "	16°/4°	3,918	70,54
	Cs	do. "	15°/4°	4,259	76,01
Permanganate	K	<i>Muthmann, 1894</i>	9,9°/4°	2,7032	58,46
	Rb	do. "	10,4°	3,235	61,73
	Cs	do. "	10,3°	3,597	69,99

Bern, Anorganisches Laboratorium
der Universität.

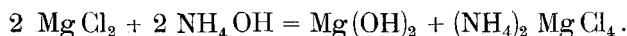
Einfluss verschiedener Ammoniumsalze auf die Fällung von Magnesiumhydroxyd

von

E. Brunner.

(29. III. 19.)

Die Eigenschaft der Ammoniumsalze, das Ausfallen von Magnesiumhydroxyd zu verhindern, wird in der analytischen Chemie recht häufig benutzt, und zwar wird, alter Tradition gemäss, stets Ammoniumchlorid zugesetzt. In den Lehrbüchern der analytischen Chemie von *Fresenius*, *Rose*, *Classen*, *Treadwell* ist keine Angabe darüber zu finden, ob andere Ammoniumsalze besser oder weniger günstig wirken. In den älteren Lehrbüchern wurde die Wirkung der Ammoniumsalze durch Doppelsalzbildung erklärt:



*Löven*¹⁾ führte die Erscheinung auf die Massenwirkung des NH_4 -ions zurück, das die Dissoziation des Ammoniaks in $\text{NH}_4 + \text{OH}'$ hemmt und damit auch die Bildung von Magnesiumhydroxyd erschwert. Je grösser der Dissoziationsgrad eines Ammoniumsalzes, umso günstiger sollte demnach seine Wirkung sein.

Vergleicht man Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid, so findet man für den Dissoziationsgrad bei 18° (nach den Tabellen von *Landolt-Börnstein-Roth* berechnet)

Val./Lit.	0,500	0,571	0,286
Chlorid	79,2	—	—
Sulfat	—	52,2	58,6

Im hiesigen Unterrichtslaboratorium wurde nun gelegentlich die auffallende Beobachtung gemacht, dass gerade im Gegenteil Ammoniumsulfat wirksamer ist als das Chlorid. Auf Anregung von Herrn Prof. *Fichter* habe ich dann die folgenden quantitativen Versuche angestellt.

Lösungen von Magnesiumsalz, Ammonsalz und Ammoniak wurden vermischt und bestimmte Zeit im verschlossenen Kölbchen der Ruhe überlassen; dann wurde der Niederschlag abfiltriert, mit

¹⁾ Z. an. Ch. 11, 404 (1896); F. P. *Treadwell*, Z. an. Ch. 37, 326 (1903).

kaltem Wasser ausgewaschen, bis 20 Tropfen des Filtrats keinen deutlich sichtbaren Glührückstand mehr hinterliessen, hierauf getrocknet, verbrannt und gewogen. Das Gesamtvolumen betrug in allen Fällen 40 cm³; diese enthielten 0,01 Mol Magnesiumsalz und die äquivalente Menge Ammoniak sowie eine wechselnde Menge Ammonsalz, die in cm³ zweifach normaler Lösung angegeben ist; zum Auswaschen waren ca. 200 cm³ Wasser nötig.

Bei quantitativer Fällung müssten 0,4032 gr Magnesiumoxyd erhalten werden; die gefundenen Werte sind in Prozenten dieser maximalen Menge angegeben.

Mg SO₄ + 5,0 NH₄Cl nach 24 Stunden 29,3%

Mg SO₄ + 5,0 (NH₄)₂SO₄ nach 24 Stunden 22,6%.

Noch deutlicher tritt der Unterschied hervor, wenn nur die Chloride einerseits, nur die Sulfate andererseits gemischt werden.

Zeit	24	12	9	6	3,5	2	1 St.
Mg Cl ₂ + 5,0 NH ₄ Cl . .	46,6	40,2	37,6	34,7	29,6	3,3	1,9%
Mg SO ₄ + 5,0 (NH ₄) ₂ SO ₄ .	22,6	1,0	0,2	0,2	0,2	bleibt klar.	

Mit wechselnden Mengen Ammonsalz, Zeit 24 Stunden.

Ammonsalz	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5
Chloride	39,5	45,0	50,2	54,3	57,3	59,7
Sulfate	0,5	23,1	34,2	41,0	43,2	50,0

Auch ohne Anwendung von Ammonsalz tritt ein Unterschied im gleichen Sinne zu Tage.

Zeit	50	24	12	9	6	3,5 St.
Chlorid	73,0	71,6	73,4	70,8	71,5	69,8
Sulfat	65,7	65,2	66,4	65,5	63,8	62,0

Was die erhaltenen Zahlen betrifft, so dürfen nicht allzu hohe Erwartungen an ihre Genauigkeit geknüpft werden. Zwei Bestimmungen werden nie genau denselben Wert ergeben. Besonders wenn die gefällte Hydroxydmenge gering ist, kann der Wert durch Übersättigung erheblich beeinflusst werden. Gleichzeitig angestellte Parallelversuche ergaben aber nie ein widersprechendes Resultat.

Die Erklärung ist wohl in den Dissoziationsverhältnissen der Magnesiumsalze zu suchen.

Nach *Kohlrausch* und *Holborn*¹⁾ ist das Aeq.-Leitvermögen bei 18°

¹⁾ Leitvermögen der Elektrolyte S. 160 (1898).

	für MgCl_2	für MgSO_4
in 1-n. Lösung	63	28,9
in 0,5-n. Lösung	71	35,4

Den maximalen Wert erreicht die Leitfähigkeit beim Sulfat erst in bedeutend stärkerer Verdünnung wie beim Chlorid.

Damit stehen in Übereinstimmung die Gefrierpunktsbestimmungen¹⁾.

Eine 1,07-n. MgCl_2 -Lösung gefriert bei $-3,06^\circ$

Eine 1,32-n. MgSO_4 " " " $-1,30^\circ$

Die geringere Fällung bei Anwendung der Sulfate ist demnach auf eine geringere Konzentration an Mg^{++} -Ionen zurückzuführen, die eine Folge von Auto-Komplexionen-Bildung wäre:



eine Annahme die *Bredig* schon gemacht hat²⁾ zur Erklärung der Tatsache, dass die Überführungs-Zahlen von MgSO_4 , CuSO_4 , CdSO_4 sich so stark mit der Verdünnung ändern. Die komplexen Ionen zerfallen erst in starker Verdünnung in die einfachen Ionen. Der Zusatz von Ammoniumsulfat drängt die normale Dissoziation des Magnesiumsulfats³⁾ noch mehr zurück und verstärkt dadurch den Unterschied gegenüber dem Chlorid.

Man könnte daran denken, die wirksamere Fällungsverhinderung des Ammoniumsulfats auch bei der Trennung von Calciumion und Magnesiumion nach der Oxalatmethode auszunützen. Aber abgesehen davon, dass bei einigermaßen erheblicher Konzentration der Calciumionen der Zusatz von Sulfaten zu starker Verdünnung nötigt, ist es mir auch bis jetzt nicht gelungen, die Fällungsverhinderung durch Ammoniumsulfat beim Ausfällen von Magnesiumoxalat sicher und regelmässig festzustellen. Denn das letztere Salz zeigt wegen der grossen Neigung zur Übersättigung auch in zahlreichen Parallelversuchen wild herumspringende Werte.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt
März 1919.

¹⁾ Z. ph. Ch. **2**, 496 (1888).

²⁾ Z. ph. Ch. **13**, 202 (1894).

³⁾ Daraus erklärt sich auch die grosse Beständigkeit des Cerbolits, $\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. *H. C. Jones* und *R. P. Caldwell*, C. **1901**, II. 11.

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1918.

Septembre.

145. *Baturcas (T.)*. Contribution à la revision du poids atomique du carbone; détermination de la densité normale du gaz éthylène. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. Ch. phys. **16**, 322.
146. *Berthoud (A.)*. Considérations sur les causes des points d'ébullition anormaux. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. — J. Ch. phys. **16**, 245.
147. *Bettschart (Anton)*. Ueber die Addition von Benzhydrol und Benzilsäure an Senföle. Dissert. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
148. *Beyer (Oscar)*. Ueber die Kontrolle und Herstellung von Saccharin (Benzoösäuresulfimid). Zürich.
149. *Briner (E.)* et *Fridöri (E.)*. Contribution à l'étude de la vitesse d'oxydation du gaz oxyde d'azote. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — J. Ch. phys. **16**, 279.
150. *Donath (Willem Frederik)*. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile. Dissert. Zürich (Dr. Lifschitz).
151. *Jablonski (Wladimir Stephan von)*. Die Kondensation der Anisilsäure mit Phenolen und Phenoläthern. Dissert. Freiburg. (Prof. Bistrzycki).
152. *Kägi (Hans)*. Ueber die Menthylester einiger Ketosäuren und ihre Rotationsdispersion. Dissert. Basel (Prof. Rupe).
153. *Klaus (F.)* und *Baudisch (O.)*. Ueber die Umlagerung von Aryl-hydroxylaminen zu Amino-phenolen. Zürich. — B. **51**, 1228.
154. *Koechlin (Hartmann)*. Untersuchungen auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe und eine neue Bildungsweise des 4,4'-Diamidobenzophenons. Prom.-Arbeit. Zürich. Techn. Hochschule (Prof. Fierz).
155. *Kreis (Hans)*. Zur Kenntnis des Oeles der Ulmensamen. Basel. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **56**, 483.
156. *Krummenacher (Eduard)*. Ueber die Kolbesche Reaktion bei der Elektrolyse der Salze einbasischer Fettsäuren. Dissert. Basel (Prof. Fichter).
157. *Ratnowski (S.)*. Zur Theorie molekularer und inneratomarer Vorgänge. Küssnacht bei Zürich. — W. **56**, 529.
158. *Schuppli (O.)*. Die Verwendung von unreinem Asbest zum Filtrieren bei quantitativen Bestimmungen. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **9**, 274.
159. *Simeon (Anton)*. Ueber die peptische und tryptische Verdauung einzelner Eiweisskörper. Dissert. Zürich (Dr. Herzfeld).
160. *Tschirch (A.)* und *Wolter (F.)*. Die chemische Wertbestimmung der Digitalis. Bern. Pharm. Inst. der Univ. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **56**, 469, 495, 512.

A. P.

Procès-verbal de la Séance commune du Comité de la Société suisse de Chimie et du Comité de Rédaction des *Helvetica Chimica Acta*

tenue à l'Hôtel Schweizerhof à Berne, le 15 mars 1919,
le matin de 9¹/₄ à 11 heures.

Présidence de M. Ph.-A. Guye
Président.

Sont présents: MM. O. Billeter, E. Briner, G. Engi, F. Fichter, Ph.-A. Guye, A. Pictet, MM. Bernoulli, Bosshard et Rupe se sont fait excuser.

A l'ordre du jour figurent les objets suivants qui ont été traités successivement:

1. Rapport de M. le Prof. F. Fichter, président du comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*.

Ce rapport traite les points suivants: Comptes pour 1918, budget pour 1919, service d'échanges de périodiques, mesures à prendre pour la diffusion du journal et questions diverses relatives à la rédaction.

2. Mesures diverses à prendre concernant les *Helvetica Chimica Acta*.

Pour recueillir de nouveaux abonnements en Suisse et à l'étranger, il est décidé d'entreprendre les démarches nécessaires et d'acquérir ainsi des moyens plus étendus pour l'exploitation du journal. Il est décidé de plus que la bibliothèque, constituée grâce au service d'échanges, restera encore à Bâle pendant 1—2 ans, jusqu'à ce que les échanges soient organisés dans de meilleures conditions.

3. Rapport du trésorier.

M. le Dr Engi donne lecture d'un rapport détaillé sur l'état des finances de la Société; ce rapport est approuvé et sera soumis à l'approbation de l'Assemblée générale.

4. Publication des comptes, rapports, etc. de la Société.

Il est décidé que ces comptes, rapports, etc. seront publiés dans les *Helvetica Chimica Acta* sous forme de courts extraits.

5. Divers.

Admission des nouveaux membres. Pour les formalités d'admission, le comité délègue ses pouvoirs au président et au trésorier pour statuer sur les demandes d'admission de nouveaux membres; le comité ne sera nanti que des cas douteux. Les nouveaux membres recevront, une fois pour toutes, une carte de sociétaire signée par le trésorier les avisant de leur admission.

Projet de statuts. Quelques corrections de forme sont adoptées.

Le Secrétaire: E. Briner.

Procès-verbal de l'assemblée générale d'hiver de la Société suisse de Chimie

tenue, le 15 mars 1919, à l'auditoire de Zoologie de l'Université
de Berne.

1. M. le Professeur *Ph.-A. Guye*, président, ouvre la séance à 11 heures. Après approbation du procès-verbal de la dernière séance, tel qu'il a été publié dans les *Helvetica Chimica Acta*¹⁾, le président fait un court exposé de l'activité de la Société durant l'année écoulée (rapport du comité).

2. Le président signale l'apparition du nouveau périodique *Schweizerische Chemiker Zeitung*, organe de la „*Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie*“, qu'il recommande au bon accueil des membres de notre Société.

3. L'assemblée adopte ensuite à l'unanimité: 1^o les Statuts dans la forme révisée du projet imprimé, 2^o les conclusions des rapports du trésorier et des vérificateurs des comptes²⁾ MM. les Prof. *Rupe* et *Fichter*, proposant d'approuver les comptes et d'en donner décharge au trésorier M. le Dr *Engi*.

4. M. le Prof. *Fichter*, président du comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*, donne ensuite quelques renseignements sur la marche de cet organe durant l'année écoulée; il demande aux sociétaires et principalement aux directeurs de laboratoires de faire la plus intense propagande pour augmenter le nombre des membres ordinaires de la Société en Suisse et assurer ainsi le succès de l'entreprise.

5. Sur la proposition du président, l'assemblée vote des remerciements à M. le Prof. *Fichter*, président du comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*, et à M. le Dr *Engi*, trésorier de la Société, pour la façon distinguée dont ils se sont acquittés de leurs fonctions.

6. On passe ensuite à la partie scientifique qui débute par une belle conférence de M. le Prof. Dr. *L. Duparc* (Genève) sur de „Nouvelles méthodes d'analyse des minerais de platine“.

7. La séance est interrompue à midi et demie et reprise à 2 heures. Elle est consacrée aux communications scientifiques, dont voici la liste:

1. Dr *L. Ruzicka* und Dip.-Chem. *V. Fornasir* (Zürich): *Synthetische Versuche in der Chininreihe*.
2. Prof. Dr *A. Pictet* et *J. Potok* (Genève): La distillation des savons dans le vide.
3. Prof. Dr *P. Karrer* (Zürich): *Ueber einige Glykoside*.
4. Prof. Dr *P. Dutoit* (Lausanne): 1^o Poids moléculaires des sels de lithium, 2^o Dosage des albumines par volumétrie physico-chimique.

¹⁾ 1, 202 (1918). ²⁾ Voir plus loin.

5. Prof. Dr. *F. Kehrman* (Lausanne): Sur une nouvelle classe de matières colorantes.
6. Dr. *J. Lifschitz* (Zürich): Ueber die Konstitution der Farbstoffe.
7. Dr. *O. Beyer* (Zürich): Ueber Saccharin.
8. Prof. Dr. *F. Fichter* (Basel): Elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins.
9. Dr. *K. Schweizer* (Bern): Ueber Glyzeringährung.
10. Dr. *A. Kaufmann* (Genève): Transformation de la cinchonine en optoquine, quinotine et quinotidine; nouvelle classe de corps proches parents de la quinine.
11. Dr. *E. Preiswerk* (Basel): Theoretisches zur Esterbildung.
12. Dr. *S. Reich* et *K. Waele* (Genève): Influence stéréochimique des radicaux sur le pouvoir additif de la double liaison.
13. Dr. *E. Misslin* (Zürich): Ueber Derivate des 1,3-Dinitrophenoxazins.
14. Prof. Dr. *H. Rivier* (Neuchâtel): Sur quelques iminosulfures aromatiques.
15. Prof. Dr. *E. Briner* et *Ph.-A. Naville*, Ing. Chim. (Genève): Action de la dépression sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde par l'arc électrique.

Séance levée à 6 heures.

Le Secrétaire: *E. Briner*.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1918.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1918 beträgt **Fr. 34,802. 80** und setzt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar	Fr. 8,690. —
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. XII. 1918	„ 118. 90
Bar in der Kasse	„ 1,181. 90
Bankguthaben bei der Basler Handelsbank	„ 24,812. —
	<u>Fr. 34,802. 80</u>

Zum Bestand der Wertschriften ist zu bemerken, dass dieselben zum Börsenkurse per 31. Dezember 1918 bewertet sind, was zur Folge hatte, dass zu Lasten des Allgemeinen Fonds ein Kursverlust von Fr. 1,810. — verbucht werden musste.

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft setzen sich zusammen aus den bestehenden 4 Fonds, welche per 31. Dezember 1918 folgende Bestände ausweisen:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 24,316. 95
Stamm-Fonds	„ 4,100. 45
Spezial-Fonds	„ 4,640. 90
Werner-Fonds	„ 1,744. 50
	<u>Fr. 34,802. 80</u>

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1918 hat mit einem Saldo von	Fr. 25,614. 40
begonnen. An Einnahmen sind zu verzeichnen	„ 12,807. —
	Fr. 38,421. 40
Die Ausgaben erforderten	„ 14,104. 45
sodass per 31. Dezember 1918 ein Saldo von	Fr. 24,316. 95
verbleibt.	

Wie aus obigen Zahlen ersichtlich ist, hat das erste Geschäftsjahr mit einem Fehlbetrag von Fr. 1,297. 45, abgeschlossen.

Stamm-Fonds (Allgemeiner Fonds).

Die Mittel dieses Fonds stellten sich am 1. März 1918 auf	Fr. 4,959. 84
Die Einnahmen betrugen	„ 1,770. 90
	Fr. 6,730. 74
Die Ausgaben beliefen sich auf	„ 2,630. 29
verbleibt ein Saldo von	Fr. 4,100. 45

Die Abnahme von Fr. 859. 39 dieses Fonds rührt daher, weil auf Wert-schriften ein Kursverlust von Fr. 1,810. — zu tilgen war, welcher zu Lasten des Stamm-Fonds verbucht wurde.

Spezial-Fonds.

Dieser Fonds, welcher am 1. März 1918	Fr. 4,288. 90
betrug, hat sich im Berichtsjahr um	„ 352. —
vermehrt, sodass per 31. Dezember 1918 ein Saldo von	Fr. 4,640. 90
zur Verfügung steht.	

Werner-Fonds.

Der Saldo betrug am 1. März 1918	Fr. 1,661. 41
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a. =	„ 83. 09
Saldo per 31. Dezember 1918	Fr. 1,744. 50

Basel, 14. März 1919.

Der Schatzmeister:

(sign.) G. Engi.

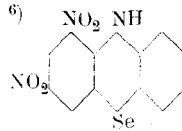
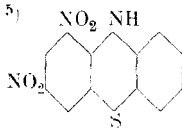
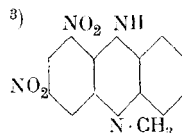
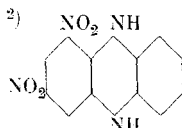
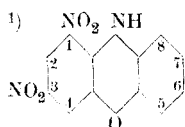
Ueber Derivate des 1,3-Dinitrophenoxazins

von

Emil Misslin und Adolf Bau.

(4. IV. 19.)

Die Beobachtung von *Turpin*¹⁾, dass bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf o-Amidophenol in Gegenwart von säurebindenden Mitteln unter Nitritabspaltung das 1,3-Dinitrophenoxazin entsteht, ist seither fruchtbringend verwertet worden, indem es gelungen ist, beim Ersatz des o-Amidophenoles durch o-Phenylendiamin, o-Amidomethylanilin, o-Amidodiphenylamin, o-Amidothiophenol und o-Amidoselenophenol Dinitroderivate des Dihydrophenazins²⁾, N-Methyldihydrophenazins³⁾, N-Phenyldihydrophenazins⁴⁾, Phenthiazins⁵⁾ und Selenazins⁶⁾ herzustellen.



Eine gleiche Reaktionsfähigkeit wie das Pikrylchlorid besitzen jene 2,1-Nitrochlorbenzolderivate, welche in 4- und 6-Stellung abwechselungsweise durch COOH, SO₃H oder NO₂ substituiert sind, wie z. B.⁷⁾

¹⁾ Soc. **59**, 714 (1891).

²⁾ *Kehrmann und Messinger*, B. **26**, 2372 (1893).

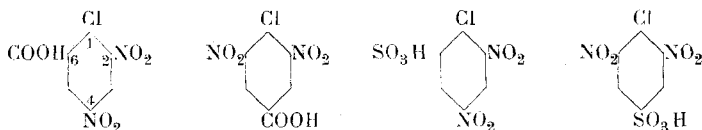
³⁾ *Kehrmann und Messinger*, J. pr. **46**, 574; B. **26**, 2372 (1893).

⁴⁾ *Kehrmann und Messinger*, B. **26**, 2375 (1893).

⁵⁾ *Kehrmann und Schild*, B. **32**, 2605 (1899). *Kehrmann und Ringer*, B. **46**, 3015 (1913).

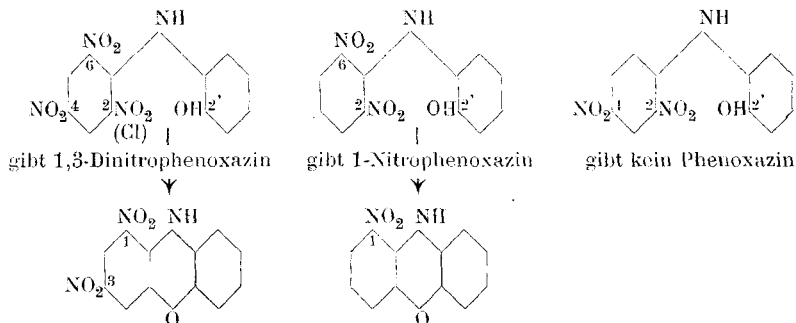
⁶⁾ *Bauer*, B. **47**, 1873 (1914).

⁷⁾ *Ullmann*, A. **366**, 79 (1909).



Auch das 1,2-Dichlor-4,6-dinitrobenzol ist befähigt, mit o-Amidophenol, unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure, das *Turpin'sche* Dinitrophenoxazin zu liefern¹⁾.

Währenddem sich das 2,4-Dinitrochlorbenzol mit o-Amidophenol bloss zum 2,4-Dinitro-2'-oxydiphenylamin kondensiert, lässt sich das 2,6-Dinitrochlorbenzol mit o-Amidophenol, über die Zwischenstufe des 2,6-Dinitro-2'-oxydiphenylamins, zum 1-Nitrophenoxazin zusammenschliessen²⁾. Demzufolge ist es die in 6-Stellung befindliche NO₂-Gruppe, welche die Beweglichkeit des in 2 stehenden Chlors oder der Nitrogruppe verursacht.



Durch diese Untersuchungen war man schon hinreichend unterrichtet, bei welchen aromatischen Chlor- resp. Halogenverbindungen mit negativen Substituenten, bei der Einwirkung auf o-Amidophenol, o-Amidothiophenol etc. Phenoxazine, Phenthiazine etc. zu erwarten waren; dagegen finden sich nur beschränkte Angaben in der Literatur darüber, wie weit eine Kondensation dieser Halogenderivate mit, durch NO₂, Halogen und Acetamido substituierten o-Amidophenolen, o-Amidothiophenolen, etc. möglich ist.

Gewisse Schlussfolgerungen liessen sich in dieser Beziehung durch die Arbeiten von *E. Wedekind*³⁾ voraussehen, doch bedurfte

¹⁾ *Ullmann*, B. **44**, 3735 (1911).

²⁾ *Ullmann*, A. **366**, 110 (1909).

³⁾ B. **33**, 426 (1900).

es zu deren Übertragung und Verallgemeinerung auf das Gebiet der o-Amidophenole noch der experimentellen Beweise.

Wedekind fand, dass die Depression bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf die drei Nitraniline der Reihe meta-para-ortho folgt. Pikrylchlorid setzt sich mit o-Nitranilin — gleich behandelt wie die Isomeren — nur mit ca. 5 % der Theorie zu Tetranitrodiphenylamin um. Dagegen reagieren die drei Chloraniline annähernd gleich; die Depression folgt der Reihe para-meta-ortho.

Zu untersuchen, wie weit die Substitution im o-Amidophenol durch NO_2 , Cl und $\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ gehen kann, um bei der Einwirkung von Pikrylchlorid in Gegenwart von alkalisch wirkenden Mitteln, die Bildung von Phenoxazinen noch zuzulassen, bildet einen Teil der vorliegenden Untersuchung.

Dabei sei vorausgeschickt, dass wir uns in den meisten Fällen des leicht zu beschaffenden 2,4,6-Trinitroanisoles an Stelle des Pikrylchlorides bedienen.

Angeregt durch die Vermutung von Möhlau¹⁾, dahingehend, die Bildung eines Dinitrophenthiazins aus Pikrylchlorid und o-Amidothiophenol verlaufe über die Zwischenstufe eines Dinitrothiodiphenyläthers und nicht wie Kehrman²⁾ annahm, über das Diphenylaminderivat, und die sich an diese Arbeiten anschliessenden Studien³⁾ verfolgend, machten wir es uns weiterhin zur Aufgabe, den Reaktionsverlauf zwischen Pikrylchlorid, resp. 2,4,6-Trinitroanisol und negativ substituierten o-Amidophenolen einwandfrei festzustellen, d. h. zu untersuchen, ob sich die Phenoxazinbildung in allen Fällen vermittelt eines primär gebildeten Diphenylaminderivates vollziehe, oder ob nicht in gewissen Fällen das Zustandekommen eines primär gebildeten Diphenyläthers anzunehmen sei.

Die Untersuchungen von F. Reverdin und Dressel⁴⁾, denenzufolge Nitro- und Chlor-p-Amidophenole mit 2,4-Dinitrochlorbenzol entweder unter Bildung von Diphenyläthern oder von Diphenylaminen (je nachdem die negativen Substituenten in ortho zu NH_2 oder in ortho zu OH stehen) reagieren können, gaben letzterer Annahme eine Berechtigung.

¹⁾ B. 43, 927 (1910).

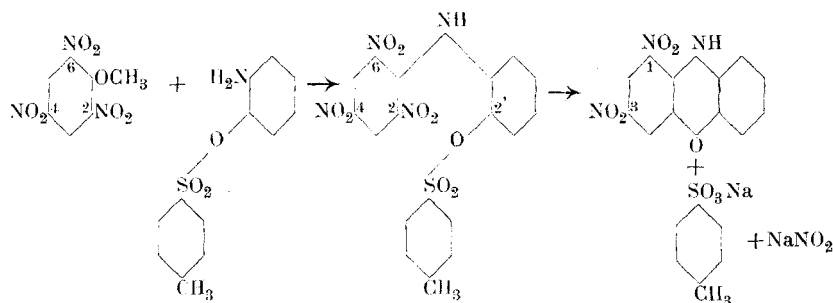
²⁾ B. 32, 2601 (1900).

³⁾ Kehrman und Steinberg, B. 44, 3011 (1911). Kehrman und Ringer, B. 46, 3014 (1913). Möhlau, B. 45, 131 (1912).

⁴⁾ B. 38, 1593 (1905).

Ausserdem sei erinnert an die Bildung von 2,4,6-Trinitrodiphenyläther aus Pikrylchlorid und Phenolkalium, welche hinsichtlich der Leichtigkeit und Ausbeute der Bildung von Trinitrodiphenylamin aus Pikrylchlorid und Anilin nicht nachsteht. — Was speziell die Diphenylätherbildung anbelangt, so hat übrigens *W. Borsche*¹⁾ neuerdings gezeigt, dass selbst stark negativ substituierte Phenole, wie z. B. 2,4-Dinitrophenol mit 2,4-Dinitrochlorbenzol noch Diphenylätherverbindungen, in diesem Falle 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyläther, geben können.

Vorerst überzeugten wir uns, dass aus 2,4,6-Trinitroanisol und o-Amidophenol das gleiche Dinitrophenoxazin, das *Turpin* aus Pikrylchlorid und o-Amidophenol erhalten hatte, entsteht. Dass sein Zustandekommen aus dem intermediär gebildeten 2,4,6-Trinitro-2'-oxydiphenylamin unter Nitritabspaltung erfolgt, lässt sich dadurch beweisen, dass das gleiche Dinitrophenoxazin erhalten wird, wenn man den p-Toluolsulfosäureester des 2,4,6-Trinitro-2'-oxydiphenylamins (aus 2,4,6-Trinitroanisol und dem o-Amidophenol-p-Toluolsulfosäureester) mit Alkalilauge verseift.

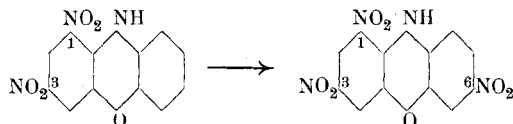


Dadurch ist auch die Stellung der Nitrogruppen im Dinitrophenoxazin eindeutig bestimmt und dieses besitzt demnach die Konstitution eines 1,3-Dinitrophenoxazins.

In gleicher Art lässt sich beweisen, dass das Dinitrochlorphenoxazin, welches sich aus 2,4,6-Trinitroanisol und 4-Chlor-2-Amidophenol bildet, der Konstitution eines 1,3-Dinitro-7-Chlorphenoxazins entspricht, und dass dasselbe über die Zwischenstufe des 2,4,6-Trinitro-2'-oxy-5'-Chlordiphenylamins unter Nitritabspaltung entstanden ist.

¹⁾ B. 50, 1349 (1917).

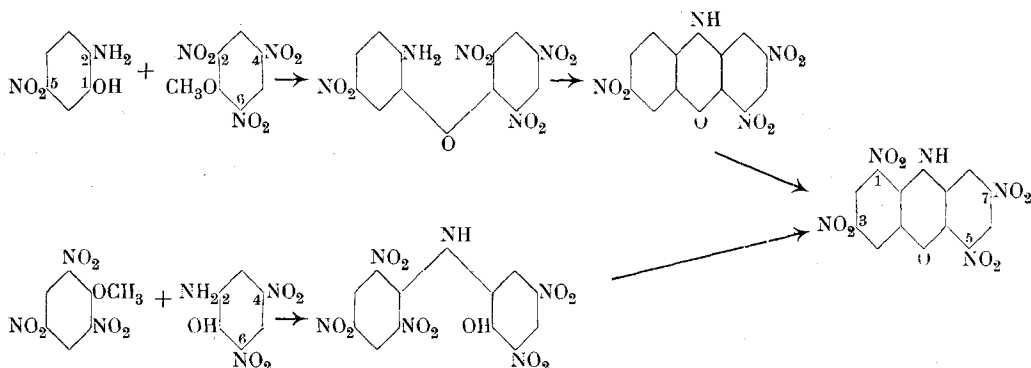
4-Nitro-2-amidophenol und 5-Nitro-2-amidophenol lassen sich leicht mit 2,4,6-Trinitroanisol zu Trinitrophenoxazinen kondensieren; es gelang aber nicht, aus den p-Toluolsulfosäureestern der beiden Nitroamidophenole und 2,4,6-Trinitroanisol die entsprechenden p-Toluolsulfosäureester der Tetranitrooxydiphenylamine zu gewinnen. Die beiden isomeren Trinitrophenoxazine unterscheiden sich namentlich durch die Farbe, welche ihre alkoholische Suspension auf Zusatz von Alkalihydroxyd hervorbringt. Das vermittels 4-Nitro-2-amidophenol gewonnene Trinitrophenoxazin weist, obiger Behandlung unterworfen, eine Bordeauxfärbung auf, d. h. etwas röter als das 1,3-Dinitro-7-Chlorphenoxazin, indes das Trinitrophenoxazin aus 5-Nitro-2-amidophenol eine rein blaue Färbung hervorruft. In dieser Hinsicht entspricht das letzte Trinitrophenoxazin genau demjenigen, welches *Kehrmann* und *Saager*¹⁾ aus dem *Turpin*'schen 1,3-Dinitrophenoxazin durch vorsichtiges Nitrieren erhalten haben und welchem die genannten Forscher bereits die Formel eines 1,3,6-Trinitrophenoxazins beilegten.



Auch im übrigen Verhalten herrscht zwischen dem *Kehrmann*'schen, durch Nitrierung erhaltenen Trinitrophenoxazin und dem synthetisch aus 2,4,6-Trinitroanisol und 5-Nitro-2-amidophenol aufgebauten Produkt vollkommene Übereinstimmung. Sie ergeben beide, weiter nitriert, das gleiche Tetranitrophenoxazin, dessen alkoholische Suspension sich auf Zusatz von Alkalilauge rein blau färbt. Es kann daher kein Zweifel aufkommen, dass die beiden Trinitrophenoxazine nicht identisch wären.

Wenn die Einwirkung des 2,4,6-Trinitroanisoles auf 5-Nitro-2-amidophenol in der Weise erfolgen würde, dass vorerst ein Diphenyläther und nicht ein Diphenylaminderivat entstünde, so müsste das so erhaltene Trinitrophenoxazin, der weiteren Nitrierung unterworfen, das gleiche Tetranitrophenoxazin, welches bei der Einwirkung von 2,4,6-Trinitroanisol auf 4,6-Dinitro-2-amidophenol (Pikraminsäure) über die Diphenylaminzwischenstufe zu erwarten ist, liefern.

¹⁾ B. 36, 475 (1903).



Die Einwirkung von 2,4-Dinitrochlorbenzol auf Pikraminsäure führt bekanntlich zum 2,4,3',5'-Tetranitro-2'-oxydiphenylamin¹⁾. Des weiteren haben es die Arbeiten von *Reverdin* und *Dressel*²⁾ sehr wahrscheinlich gemacht, dass der Eingriff des Cl vom Pikrylchlorid, resp. der OCH₃-Gruppe vom 2,4,6-Trinitroanisol an der Amido- und nicht an der Hydroxylgruppe der Pikraminsäure stattfinden wird, sodass ein 1,3,5,7-Tetranitrophenoxazin entstehen muss.

Vergleicht man nun die Färbungen der alkalisch-alkoholischen Lösungen der beiden Tetranitrophenoxazine mit einander, so zeigen sich grosse Unterschiede, indem die Lösungsfarbe des durch Nitrieren von Trinitrophenoxazin aus 2,4,6-Trinitroanisol und 5-Nitro-2-amidophenol erhaltenen Tetranitroproduktes rein blau, diejenige des Tetranitrophenoxazins aus 2,4,6-Trinitroanisol und Pikraminsäure dagegen rot-violett ist. Beide Tetranitrophenoxazine sind konstitutionell verschieden. Da nun im Tetranitrophenoxazin aus 2,4,6-Trinitroanisol und Pikraminsäure die Stellungen der NO₂-Gruppen bekannt sind, so folgt daraus, dass im Trinitrophenoxazin aus 2,4,6-Trinitroanisol und 5-Nitro-2-amidophenol, welches als Ausgangsmaterial des dem vorigen isomeren Tetranitrophenoxazins gedient hat, ein 1,3,6-Trinitrophenoxazin vorliegt, und sich die Phenoxazinbildung über die Zwischenstufe des Diphenylaminderivates vollzog.

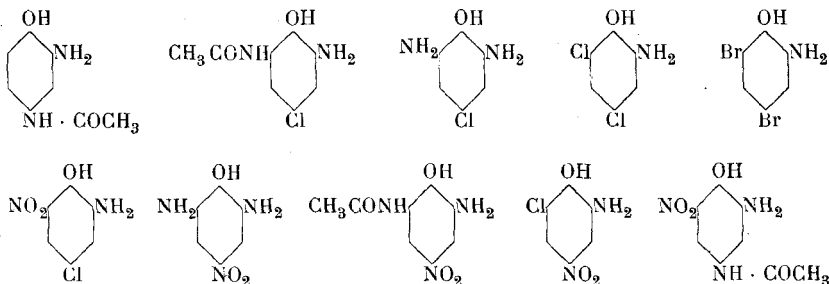
Mit der Erwähnung des 1,3,5,7-Tetranitrophenoxazins, entstanden aus 2,4,6-Trinitroanisol und Pikraminsäure, ist die Frage

¹⁾ D. R. P. 111789. Frdl. VI, 698.

²⁾ B. 33, 426 (1900).

nach dem zulässigen Grad der Substitution durch NO_2 -Gruppen im o-Amidophenol gelöst, da ohne weiteres angenommen werden durfte, dass sämtliche o-Amidophenolderivate vom Typus der Pikraminsäure, als der am stärksten negativ substituierten o-Amidophenolverbindung, in welchen die NO_2 durch Halogen oder Acetamidogruppen ersetzt sind, mit 2,4,6-Trinitroanisol unter Bildung von Phenoxazinderivaten reagieren würden.

In der Tat liefern auch die folgenden o-Amidophenole mit 2,4,6-Trinitroanisol mehr oder weniger leicht Phenoxazine.



Betrachtet man die bis jetzt erwähnten Phenoxazinderivate bezüglich ihrer Lösungsfarbe in kaltem alkalischem Alkohol, so gewahrt man, dass sämtliche durch Kondensation von 2,4,6-Trinitroanisol mit o-Amidophenolen des Pikraminsäuretypus, einbegriffen 4-Nitro-2-amidophenol und 4-Chlor-2-amidophenol, erhaltenen Verbindungen eine bordeauxrote bis violette Färbung ergeben, währenddem das 1,3,6-Trinitrophenoxazin und das daraus durch Nitrieren erhältliche 1,3,6,8-Tetranitrophenoxazin eine rein blaue Lösungsfarbe aufweisen.

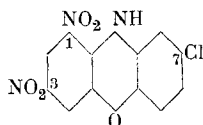
Dieser Unterschied ist sehr charakteristisch. — Ähnliche Beobachtungen haben *Kehrmann* und *Ringer*¹⁾ am 1,3,6-Trinitrophen-thiazin und *H. Bauer*²⁾ am Trinitroselenazin gemacht, indem sie fanden, dass sich diese Verbindungen ebenfalls mit blauer Farbe in alkalischem Alkohol auflösen.

Erachtet man die Stellung der Nitrogruppen im Tetranitrophenoxazin aus 2,4,6-Trinitroanisol und Pikraminsäure, sowie der beiden Nitrogruppen und des Chlors im Dinitrichlorphenoxazin aus 2,4,6-Trinitroanisol und 4-Chlor-2-amidophenol als erwiesen und daran anschliessend, die Kondensation zwischen 2,4,6-Trini-

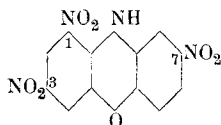
¹⁾ B. 46, 3015 (1913).

²⁾ B. 47, 1873 (1914).

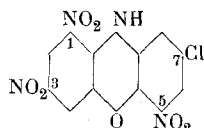
troanisol und den substituierten o-Amidophenolen vom Pikramin-säuretypus als über die Diphenylaminzwischenstufe verlaufend, so findet man, dass sämtliche untersuchten 1,3-Dinitrophenoxazine, die sich mit Bordeaux bis violetter Farbe in alkalischem Alkohol auflösen, in 7-Stellung, d. h. in meta zum NH eine NO₂, Halogen oder Acetamidogruppe besitzen; dagegen sind jene 1,3-Dinitrophenoxazine, welche sich in alkalischem Alkohol mit rein blauer Farbe auflösen in 6-Stellung, d. h. in para-Stellung zum NH, durch eine weitere NO₂-Gruppe substituiert.



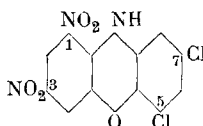
(rein violett)



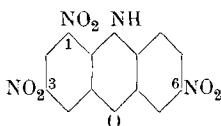
(bordeaux)



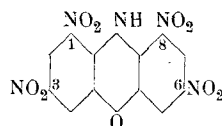
(rotstichig violett)



(rein violett)

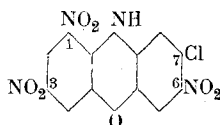


(rein blau)



(rein blau)

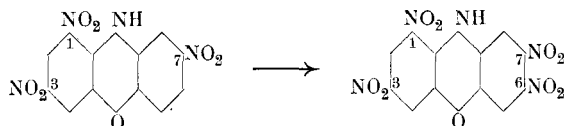
Gestützt auf diese Regelmässigkeit lässt sich die Konstitution der aus 2,4,6-Trinitroanisol und 4-Methyl-5-nitro-2-amidophenol und 4-Chlor-5-nitro-2-amidophenol erhältlichen Phenoxazinderivate als 1,3,6-Trinitro-7-methylphenoxazin und 1,3,6-Trinitro-7-chlorphenoxazin deuten, da sich beide Produkte mit rein blauer Farbe in Alkohol auf Zusatz von Alkalihydroxyd lösen. Dass dies auch beim 1,3,6-Trinitro-7-chlorphenoxazin der Fall ist, trotz der gleichzeitigen Gegenwart des Cl in 7-Stellung, ist nicht überraschend, da eben die stärker negativ wirkende Gruppe — in diesem Beispiel die NO₂-Gruppe in 6-Stellung — farbbeeinflussend wirkt.



Das gleiche 1,3,6-Trinitro-7-chlorphenoxazin haben wir übrigens auch erhalten durch Nitrieren des 1,3-Dinitro-7-chlorphenoxazins und, da dessen Konstitution einwandfrei festgestellt

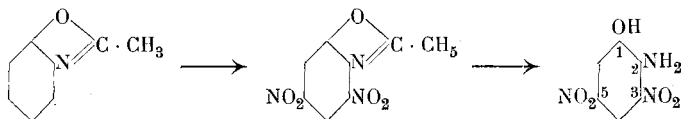
wurde, so folgt daraus, dass auch die Kondensation des 2,4,6-Trinitroanisoles mit dem 4-Chlor-5-nitro-2-amidophenol über die Diphenylaminzwischenstufe zum 1,3,6-Trinitro-7-chlorphenoxazin führt.

Auf Grund der Farbenreaktion glauben wir auch mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dass das Tetranitrophenoxazin, welches zwar in geringer Ausbeute aus dem 1,3,7-Trinitrophenoxazin durch Nitrieren erhalten wird, die Konstitution eines 1,3,6,7-Tetranitrophenoxazins besitzt, da dasselbe, in Alkohol suspendiert und mit Alkalihydroxyd versetzt, mit rein blauer Farbe in Lösung geht, währenddem das 1,3,7-Trinitrophenoxazin, wie schon erwähnt, bei gleicher Behandlung eine Bordeaux-Färbung aufweist. Die Blaufärbung kann jedoch nur ein 1,3-Dinitrophenoxazin aufweisen, das in 6-Stellung weiter durch NO_2 substituiert ist.



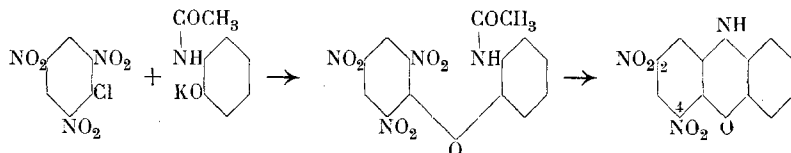
Unsere Absicht, auch ein o-Amidophenolderivat, welches in ortho-Stellung zur Amidogruppe durch NO_2 substituiert ist, in den Bereich unserer Studien zu ziehen, scheiterte an dessen Beschaffung.

Durch Dinitrieren des Methylbenzoxazoles

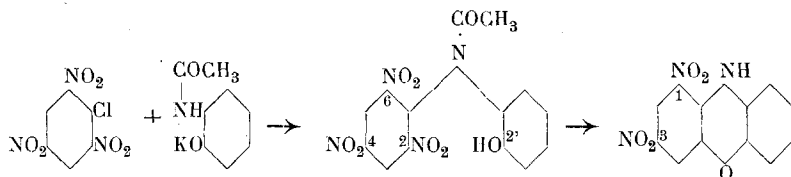


hofften wir ein Dinitro-Methylbenzoxazol und aus diesem durch Verseifen ein 3,5-Dinitro-2-amidophenol zu erhalten. Es gelang uns jedoch nicht, die Nitrierung weiter zu treiben als bis zum 5-Mononitroderivat.

Nicht mehr Erfolg hatten wir, als wir versuchten, aus Pikrylchlorid und dem Kaliumsalz des o-Acetylamidophenols, über die Zwischenstufe eines Diphenylätherderivates, ein Isomeres des *Turpin'schen* 1,3-Dinitrophenoxazines zu gewinnen, um daraus durch Nitrieren das 1,3,5,7-Tetranitrophenoxazin, welches mit



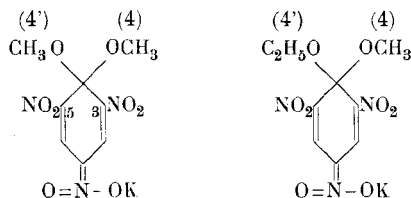
dem aus 2,4,6-Trinitroanisol und Pikraminsäure erhaltenen identisch sein müsste, darzustellen. Zwar entsteht aus Pikrylchlorid und dem Kaliumsalz des o-Acetylamidophenoles in alkoholischer Lösung schon in der Kälte in quantitativer Ausbeute ein Kondensationsprodukt, welches aber beim Verseifen, in ebenfalls quantitativer Ausbeute, das *Turpin'sche* 1,3-Dinitrophenoxazin ergab. Im Reaktionsprodukt liegt das 2,4,6-Trinitro-2'-oxy-N-acetyldiphenylamin vor und die Einwirkung lässt sich wie folgt formulieren:



Experimenteller Teil.

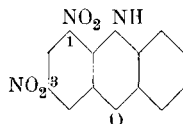
Mit Ausnahme des 4,6-Dinitro-2-amidophenols (Pikraminsäure) lassen sich die untersuchten o-Amidophenolderivate am besten mit 2,4,6-Trinitroanisol zu Phenoxazinen kondensieren, wenn die nahezu gesättigten aethylalkoholischen Lösungen der Edukte, nahe der Siedetemperatur, rasch mit der aethylalkoholischen Lösung der berechneten Menge Kalium- oder Natriumhydroxyd unter tüchtigem Rühren versetzt werden. Schon nach wenigen Minuten gesteht in den meisten Fällen das Reaktionsgemisch zu einem dicken Brei von schwerlöslichem, krystallinischem, freiem Phenoxazinderivat, das, von den alkoholischen Laugen getrennt, einen hohen Grad von Reinheit aufweist. Zur Kondensation von Pikraminsäure mit 2,4,6-Trinitroanisol ist die Anwendung von Druck notwendig. Sobald jedoch nur eine der beiden Nitrogruppen der Pikraminsäure durch Cl, Br oder NHCCH_3 ersetzt wird, gelingt die Kondensation zum Phenoxazin bereits auf dem Wasserbad, wobei jedoch mit abnehmender negativer Substitution die Kondensationsgeschwindigkeit zunimmt.

Bei Verwendung von o-Amidophenolen, welche durch Acetamidogruppen substituiert waren, benutzten wir mit Vorteil das in Substanz abgeschiedene Additionsprodukt von 2,4,6-Trinitroanisol und methyl- oder aethylalkoholischem Kaliumhydroxyd, das von *Meisenheimer*¹⁾ untersuchte 3,5-Dinitro-4,4'-dimethoxy-(resp. -4-methoxy-4'-aethoxy)-chinolnitrosaure Kalium. Dasselbe



liefert für sich allein in Alkohol erhitzt nach und nach Kalium-pikrat; das Reaktionsmedium nimmt dabei keine alkalische Reaktion an. Es ist daher bei dessen Benützung zur Kondensation mit durch Acetamido substituierten o-Amidophenolen eine Verseifung der Acetamidogruppe ausgeschlossen. Bedingung bleibt auch hier, dass die Einwirkung der beiden Komponenten möglichst rasch und nahe der Siedetemperatur des Alkoholes vorgenommen wird.

1,3-Dinitrophenoxazin.



1. 24,3 gr 2,4,6-Trinitroanisol (Mol. 243) in 250 cm³ heissem Aethylalkohol gelöst und 10,9 gr o-Amidophenol (Mol. 109) in 150 cm³ Aethylalkohol, werden vermischt, auf 70° erhitzt und unter kräftigem Rühren rasch mit einer Lösung von 5,6 gr KOH in 50 cm³ Aethylalkohol versetzt. Unter Temperatursteigerung färbt sich die anfangs schwach gelbbraune Lösung dunkelbraun und scheidet alsbald einen Brei von feinen, glitzernden, braunen Nadelchen des gebildeten 1,3-Dinitrophenoxazins aus. Nach viertelstündigem Rühren wird bei ca. 40° abgesaugt, mit Alkohol und dann mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute an rohem, aber schon sehr reinem 1,3-Dinitrophenoxazin 27 gr

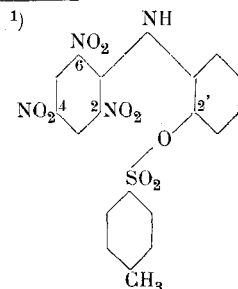
¹⁾ A. 323, 205.

(Theorie = 27,3 gr). Kleine, braune, glänzende Nadeln oder Schüppchen aus Nitrobenzol; lange, dunkelrote bis braune, glänzende Nadeln aus Eisessig. Smp. 215°.

Schwer löslich in kaltem Alkohol, besser in siedendem Alkohol mit goldgelber Farbe. Die kalte, alkoholische Suspension, mit wenig Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt, gibt eine violette Lösung, aus welcher verdünnte Schwefelsäure oder viel Wasser, das freie 1,3-Dinitrophenoxazin als braunen Niederschlag fällt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist anfangs dunkelrot und wird nach und nach violett, dann schmutzig blau.

13,420 mgr Subst. gaben	26,030 mgr CO ₂ und	3,225 mgr H ₂ O
18,515 mgr Subst. gaben	35,855 mgr CO ₂ und	4,530 mgr H ₂ O
7,050 mgr Subst. gaben	0,991 cm ³ N ₂ (22°, 722 mm)	
6,000 mgr Subst. gaben	0,844 cm ³ N ₂ (20°, 730 mm)	
C ₁₂ H ₇ O ₅ N ₃	Ber. C 52,74	H 2,56 N 15,38 %
	Gef. „ 52,91, 52,83	„ 2,69, 2,73 „ 15,46, 15,50 %

2. 1 gr p-Toluolsulfosäureester des 2,4,6-Trinitro-2'-oxydi-phenylamins¹⁾ wurden fein pulverisiert und mit 30 cm³ Aethylalkohol und 0,7 gr Kaliumhydroxyd eine Viertelstunde lang rückfließend gekocht. Die Lösung zeigte alsdann eine schmutzig violette Farbe und war durchsetzt mit kleinen Kryställchen, die sich in Alkohol und wenig wässriger Kalilauge rein violett auflösten. Nach dem Erkalten wurde mit Essigsäure schwach angesäuert — die Lösung enthält deutlich Nitrit — und das Roh-Dinitrophenoxazin abgesaugt (trocken 0,5 gr). Durch Umkrystal-



Erhalten durch 6-stündiges Kochen am Rückfluss von 2,5 gr 2,4,6-Trinitroanisol und 2,7 gr o-Amidophenol-p-Toluolsulfosäureester in 150 cm³ Aethylalkohol unter Zusatz von 0,8 gr entwässertem Natriumacetat.

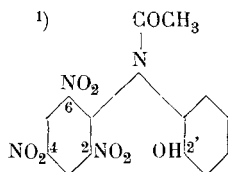
Lange, hellgelbe, leichte, filzige Nadeln aus Eisessig. Smp. 202°

10,630 mgr Subst. gaben	18,550 mgr CO ₂ und	2,480 mgr H ₂ O
9,240 mgr Subst. gaben	16,055 mgr CO ₂ und	1,830 mgr H ₂ O
5,750 mgr Subst. gaben	0,583 cm ³ N ₂ (17°, 732 mm)	
7,230 mgr Subst. gaben	0,722 cm ³ N ₂ (17°, 732 mm)	
74,640 mgr Subst. gaben	36,95 mgr Ba SO ₄	
C ₁₉ H ₁₄ O ₉ N ₄ S	Ber. C 48,10	H 2,95 N 11,81 S 6,75 %
	Gef. „ 47,43, 47,65	„ 2,21, 2,59 „ 11,50, 11,32 „ 6,80 %

lisieren aus Alkohol wurden 0,39 gr sehr schöne, lange, braune, glänzende Nadeln erhalten, welche alle Eigenschaften des 1,3-Dinitrophenoxazins aufwiesen.

11,830 mgr Subst. gaben	22,980 mgr CO ₂ und	2,024 mgr H ₂ O
8,430 mgr Subst. gaben	15,600 mgr CO ₂ und	2,020 mgr H ₂ O
5,800 mgr Subst. gaben	0,811 cm ³ N ₂ (22°, 722 mm)	
6,245 mgr Subst. gaben	0,854 cm ³ N ₂ (18°, 730 mm)	
C ₁₂ H ₇ O ₅ N ₃	Ber. 52,74	H 2,56 N 15,38 %
	Gef. 53,00, 52,85	„ 2,86, 2,68 „ 15,33, 15,41 %

3. 0,5 gr 2,4,6-Trinitro-2'-oxy-N-acetyldiphenylamin¹⁾ wurden in kaltem Aethylalkohol suspendiert und mit 0,5 cm³ NH₃ (18 %ig) versetzt. Aus der sofort entstehenden tief braunen Lösung schieden sich nach einiger Zeit glänzende, braune Nadelchen aus, indes der Alkohol vollkommen entfärbt wurde. Die



Folgendermassen dargestellt:

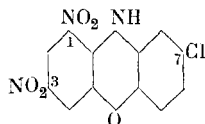
Die Lösung von 7,5 gr o-Acetylamidophenol (Mol. 151) in ca. 400 cm³ Aethylalkohol wird bei 10°, wobei schon Krystallisation stattfindet, mit 3 gr Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Aethylalkohol langsam versetzt und dazu eine Lösung, resp. feine Suspension von 12,5 gr Pikrylchlorid in 200 cm³ Aethylalkohol unter Schütteln zugefügt. Nach vorübergehender dunkelrot Färbung und merklicher Wärmetönung scheiden sich bald orange gefärbte Krystalle aus, welche beim weiteren Schütteln hellgelb werden. Nach 3-stündigem Stehen wird abgesaugt, mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Rohausbeute 17,3 gr (Theorie 18,1 gr). Aus viel Alkohol umgelöst werden schöne, centimeterlange, gelbe Nadeln und wenig gestreifte Blättchen erhalten, die beide bei 165° schmelzen.

12,480 mgr Subst. gaben	21,280 mgr CO ₂ und	2,565 mgr H ₂ O
14,870 mgr Subst. gaben	25,235 mgr CO ₂ und	2,790 mgr H ₂ O
6,260 mgr Subst. gaben	0,862 cm ³ N ₂ (18°, 726 mm)	
7,705 mgr Subst. gaben	1,055 cm ³ N ₂ (18°, 726 mm)	
C ₁₄ H ₁₀ O ₈ N ₄	Ber. C 46,43	H 2,76 N 15,46 %
	Gef. „ 46,30, 46,52	„ 2,30, 2,10 „ 15,43, 15,53 %

Beim Erwärmen von 12,5 gr 2,4,6-Trinitro-2'-oxy-N-acetyldiphenylamin in 70 cm³ Eisessig und 20 cm³ konz. HCl während 3/4 Stunden auf dem Wasserbad, wird die Acetylgruppe abgespalten. Beim Erkalten krystallisieren orangefarbene Nadelchen aus, welche nach Umlösen in Eisessig den Schmelzpunkt von 173° (unter Zersetzung) aufweisen. Dieses Verhalten stimmt überein mit dem *Turpin*'schen Pikryl-o-amidophenol (Schmelzpunkt 175° unter Zersetzung). Zur Kontrolle wurde unser Verseifungsprodukt und das *Turpin*'sche Pikryl-o-amidophenol nach *Turpin* der Acetylierung unterworfen und der Schmelzpunkt des Acetates in beiden Fällen bei 161° gefunden.

abgesaugten, gewaschenen und bei 120° getrockneten Nadelchen (0,38 gr = Theorie) zeigten direkt den Schmelzpunkt des *Turpin'schen* 1,3-Dinitrophenoxazins (215°) und stimmten auch in den anderen Reaktionen mit diesem vollkommen überein. Die abgespaltene Nitritmenge ermittelten wir durch Diazotieren von Sulfanilsäure zu 95 % der Theorie.

1,3-Dinitro-7-chlorphenoxazin.



1. Aus molekularen Mengen 2,4,6-Trinitroanisol, 4-Chlor-2-amidophenol und Kaliumhydroxyd in aethylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad, wie beim 1,3-Dinitrophenoxazin angegeben.

Glänzende, ziegelrote bis dunkelrotbraune Krystallnadelchen. Schwer löslich in kaltem, besser, mit gelber Farbe, in siedendem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure geht es mit reiner Bordeauxfarbe in Lösung und wird aus derselben auf Wasserzusatz ziegelrot-braun ausgeschieden. Die kalte alkoholische Suspension färbt sich auf Zusatz von wenig Kalium- oder Natriumhydroxyd rein violett.

9,695 mgr Subst. gaben 16,820 mgr CO₂ und 1,795 mgr H₂O

13,210 mgr Subst. gaben 22,750 mgr CO₂ und 2,609 mgr H₂O

6,135 mgr Subst. gaben 0,748 cm³ N₂ (18°, 727 mm)

5,828 mgr Subst. gaben 0,716 cm³ N₂ (18°, 727 mm)

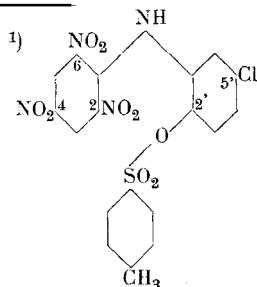
51,03 mgr Subst. gaben 23,78 mgr Ag Cl

28,93 mgr Subst. gaben 13,35 mgr Ag Cl

C₁₂H₆O₅N₃Cl Ber. C 46,83 H 1,95 N 13,66 Cl 11,54%

Gef. „ 47,33, 46,99 „ 2,07, 2,21 „ 13,68, 13,80 „ 11,50, 11,42%

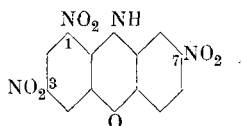
2. 1,5 gr p-Toluolsulfosäureester des 2,4,6-Trinitro-5'-chlor-2'-oxydiphenylamins¹⁾ (Mol. 508,5) werden fein zerrieben und



15 gr 4-Chlor-2-amidophenol-p-Toluolsulfosäureester (Mol. 297,5) [erhalten aus dem 2-Nitro-4-chlor-p-Toluolsulfophenolester (Smp. 74°) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder aus 4-Chlor-2-amidophenol und p-Toluolsulfochlorid mit überschüssigem Alkalihydroxyd bei 60°. Farblose, dicke Krystalle aus Alkohol (Smp. 115°)] 12,2 gr 2,4,6-Trinitroanisol und 5 gr entwässertes Natriumacetat werden in 150 cm³ Aethylalkohol 6 Stunden rückfließend

in 70 cm³ lauwarmem Aethylalkohol suspendiert. Durch allmählichen Zusatz von 1 gr Kaliumhydroxyd in wenig Aethylalkohol gelöst bei ca. 50° geht das vorerst unlösliche Produkt teilweise mit oranger Farbe in Lösung. Nach und nach schlägt die Farbe in schmutzig-braun, schmutzig-olive und schliesslich in schmutzig-violett-rot um. Wenn dies der Fall ist, wird mit Essigsäure schwach angesäuert, der ausfallende rot-braune Niederschlag isoliert und aus Eisessig umgelöst. Erhalten werden so 0,68 gr schöne, feine, dunkelrotbraune Nadelchen (= 75 % der Theorie), welche in jeder Beziehung mit dem unter 1. erwähnten 1,3-Dinitro-7-chlorphenoxazin übereinstimmen.

1,3,7-Trinitrophenoxazin.



In nahezu quantitativer Ausbeute aus 2,4,6-Trinitroanisol, 4-Nitro-2-amidophenol und Kaliumhydroxyd. Es krystallisiert aus Eisessig oder Nitrobenzol in schönen, dunkelrotbraunen feinen Nadelchen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbbraun. Wasserzusatz erzeugt daraus eine gelborange flockige Ausscheidung des freien Trinitrophenoxazins. In alkalischem Alkohol löst es sich bordeauxfarben auf.

gekocht, alsdann die gelbe krystallinische, in Alkohol schwer lösliche Ausscheidung isoliert (Ausbeute ca. 25 % der Theorie) und aus Eisessig krystallisiert. Bernsteinengelbe, glänzende, derbe Krystalle. Smp. 210°.

16,230 mgr Subst. gaben 26,590 mgr CO₂ und 3,740 mgr H₂O

14,820 mgr Subst. gaben 24,500 mgr CO₂ und 3,460 mgr H₂O

5,420 mgr Subst. gaben 0,564 cm³ N₂ (18°, 732 mm)

7,640 mgr Subst. gaben 0,778 cm³ N₂ (18°, 732 mm)

57,760 mgr Subst. gaben 16,190 mgr Ag Cl

105,600 mgr Subst. gaben 30,400 mgr Ag Cl

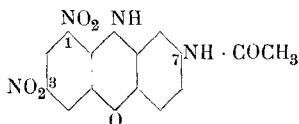
72,930 mgr Subst. gaben 31,760 mgr Ba SO₄

C ₁₉ H ₁₃ O ₉ N ₄ ClS	Ber. C 44,84	H 2,55	N 11,01 %
	Gef. „ 44,73, 45,01	„ 2,58, 2,61	„ 11,48, 11,70 %
	Ber. Cl 6,97	S 6,29 %	
	Gef. „ 6,93, 7,12	„ 5,98 %	

9,080 mgr Subst. gaben	15,110 mgr CO ₂	und 1,550 mgr H ₂ O
11,640 mgr Subst. gaben	19,330 mgr CO ₂	und 2,080 mgr H ₂ O
6,846 mgr Subst. gaben	1,073 cm ³ N ₂	(19°, 728 mm)
5,570 mgr Subst. gaben	0,863 cm ³ N ₂	(19°, 730 mm)
C ₁₂ H ₆ O ₇ N ₄ Ber.	C 45,28	H 1,88 N 17,61 %
Gef. „	45,40, 45,31 „	1,91, 2,00 „ 17,55, 17,40 %

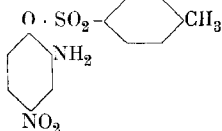
Versuche, aus 2,4,6-Trinitroanisol oder Pikrylchlorid und dem 4-Nitro-2-amidophenol-p-Toluolsulfosäureester¹⁾ den p-Toluolsulfosäureester des 2,4,6,5'-Tetranitro-2'-oxydiphenylamins zu bilden, aus welchem durch Behandlung mit Kaliumhydroxyd unter Abspaltung von p-toluolsulfosaurem Kalium und Kaliumnitrit das gleiche 1,3,7-Trinitrophenoxazin erhalten werden müsste, führten zu keinem, durch eine Analyse dokumentierten, vollkommen einwandfreien Resultat.

1,3-Dinitro-7-acetamidophenoxazin.



Es entsteht in guter Ausbeute und grosser Reinheit, wenn in die heisse alkoholische Lösung des 4-Acetamido-2-amidophenols (0,8 gr) die äquivalente Menge 3,5-Dinitro-4,4'-dimethoxychinol-nitrosaures Kalium (*Meisenheimer*) (1,6 gr) gegeben und kurze Zeit rückfliessend erwärmt wird.

¹⁾ Bildet sich stets neben der p-Toluolsulfamidoverbindung, wenn p-Toluol-

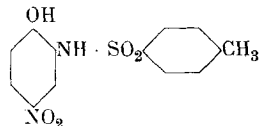


sulfochlorid im molekularem Verhältnis auf die wässrige Lösung des Alkalisalzes von 4-Nitro-2-amidophenol bei 40°—90° einwirkt. Wird das Reaktionsgemisch mit verdünnter Sodalösung aufgeköcht und heiss filtriert, so kann aus dem Filtrat die Sulfamidoverbindung abgeschieden werden.

Farblose, derbe, glänzende Krystalle aus Eisessig, Smp. 128°.

Im Rückstand befindet sich der p-Toluolsulfosäureester. Schwach gelbliche Nadeln aus Eisessig oder Alkohol, Smp. 122°.

Einheitlicher erhält man den p-Toluolsulfosäureester des 4-Nitro-2-amidophenols, wenn man p-Toluolsulfochlorid und 4-Nitro-2-amidophenol in Aceton gelöst, in Gegenwart eines grossen Alkaliüberschusses bei mässiger Temperatur auf einander einwirken lässt.

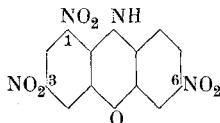


Es scheidet sich 1,5 gr (Theorie = 1,65 gr) aus dem Reaktionsgemisch als sandiger, brauner Niederschlag aus, welcher isoliert und nach dem Umlösen in Eisessig dunkelbraune, sammetglänzende, verfilzte Nadelchen liefert.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich leicht, zuerst bräunlichrot, dann dunkelrot. Wasserzusatz erzeugt nach und nach einen bräunlich gelben Niederschlag. Seine alkoholische Suspension wird mit Kaliumhydroxyd rein violett gefärbt.

11,955 mgr Subst. gaben	22,390 mgr CO ₂ und	3,460 mgr H ₂ O
17,000 mgr Subst. gaben	31,830 mgr CO ₂ und	4,890 mgr H ₂ O
4,380 mgr Subst. gaben	0,700 cm ³ N ₂ (19°, 728 mm)	
6,470 mgr Subst. gaben	1,024 cm ³ N ₂ (19°, 728 mm)	
C ₁₄ H ₁₀ O ₆ N ₄ Ber.	C 50,91	H 3,03 N 16,97 %
Gef. „	51,09, 51,08	„ 3,24, 3,22 „ 17,89, 17,73 %

1,3,6-Trinitrophenoxazin.



Wurde bereits von *Kehrmann* und *Saager*¹⁾ durch Nitrieren des *Turpin*'schen 1,3-Dinitrophenoxazins erhalten.

In glatter Reaktion haben wir es dargestellt durch Versetzen der 70° warmen aethylalkoholischen Lösung von 12,2 gr 2,4,6-Trinitroanisol und 7,7 gr 5-Nitro-2-amidophenol mit einer alkoholischen Lösung von 3 gr Kaliumhydroxyd.

Es krystallisiert aus Nitrobenzol in schönen glänzenden Kryställchen. Aus Eisessig gewinnt man bei längerem Stehen zuerst dunkelgrünlich glänzende Blättchen und kleine hellrote Nadelchen, welche nach und nach in die gleichen granat-dunkelroten, lanzettförmigen Kryställchen mit grünlichem, fuchsinartigen Metallglanz übergehen und keine Krystallessigsäure enthalten.

Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel purpurroter Farbe, daraus auf Zusatz von Wasser als orange-rote Flocken fällbar. Alkalihydroxyd erzeugt in der alkoholischen Suspension eine rein blaue Lösungsfarbe.

¹⁾ B. 36, 475 (1903).

17,085 mgr Subst. gaben 28,475 mgr CO₂ und 3,140 mgr H₂O

18,775 mgr Subst. gaben 31,430 mgr CO₂ und 3,100 mgr H₂O

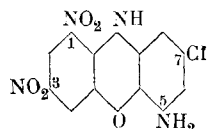
7,630 mgr Subst. gaben 1,188 cm³ N₂ (18°, 732 mm)

5,820 mgr Subst. gaben 0,988 cm³ N₂ (20°, 730 mm)

C ₁₂ H ₆ O ₇ N ₄	Ber. C 45,28	H 1,88	N 17,61 %
	Gef. „ 45,47, 45,67	„ 2,05, 1,84	„ 17,59, 17,65 %

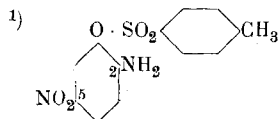
Versuche, 2,4,6-Trinitroanisol oder Pikrylchlorid mit dem 5-Nitro-2-amidophenol-p-Toluolsulfosäureester¹⁾ in Reaktion zu bringen, um über die Bildung des p-Toluolsulfosäureesters des 2,4,6,4'-Tetranitro-2'-oxydiphenylamines zum 1,3,6-Trinitrophenoxazin zu gelangen, scheiterten, weil das Diphenylaminderivat, trotz den verschiedenartigsten Versuchsbedingungen nicht zu erhalten war.

1,3-Dinitro-5-amido-7-chlorphenoxazin.



Erhalten durch Kondensation von 3,2 gr 2,6-Diamido-4-chlorphenol (Mol. 158,5) mit 5 gr 2,4,6-Trinitroanisol in 200 cm³ Aethylalkohol unter Zugabe von 1,2 gr Kaliumhydroxyd (in Alkohol gelöst) bei 70°.

Rötlich braune, feine, glänzende Nadelchen aus Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelb-brauner Farbe löslich. Seine alkoholische Suspension wird auf Zusatz von Kaliumhydroxyd stumpf-violett.



Die Veresterung des 5-Nitro-2-amidophenols mit p-Toluolsulfochlorid geschieht leicht nach der üblichen Methode durch Einwirkenlassen des Sulfochlorides auf die, einen geringen Ueberschuss an Alkali enthaltende

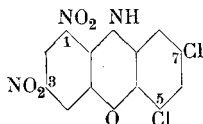
Lösung des Nitroamidophenolalkalisalzes bei 60°—70°.

Interessanterweise bildet sich auch bei Verwendung von Natriumacetat oder Diäthylanilin stets der Phenolester; der Eingriff des Sulfochlorides in die Amidgruppe scheint sehr schwer zu erfolgen.

Hellgelbe, schneebüschelartig gefiederte Krystallbüschel aus Alkohol oder Eisessig. Smp. 185°.

11,820 mgr Subst. gaben	19,510 mgr CO ₂ und	1,930 mgr H ₂ O
12,440 mgr Subst. gaben	20,580 mgr CO ₂ und	2,390 mgr H ₂ O
7,510 mgr Subst. gaben	1,119 cm ³ N ₂ (20°, 727 mm)	
7,080 mgr Subst. gaben	1,058 cm ³ N ₂ (20°, 727 mm)	
46,300 mgr Subst. gaben	20,770 mgr Ag Cl	
60,050 mgr Subst. gaben	26,70 mgr Ag Cl	
C ₁₂ H ₇ O ₅ N ₄ Cl	Ber. C 44,65	H 2,17 N 17,36 Cl 11,00 %
	Gef. „ 45,03, 45,13	„ 1,83, 2,10 „ 16,60, 16,65 „ 11,10, 11,00 %

1,3-Dinitro-5,7-dichlorphenoxazin.



4,6-Dichlor-2-nitrophenol wurden mittels Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure zum 4,6-Dichlor-2-amidophenol reduziert und das isolierte, rohe, aber genügend reine Chlorhydrat direkt zur Kondensation verwendet.

2,1 gr 4,6-Dichlor-2-amidophenol-chlorhydrat und 2,4 gr 2,4,6-Trinitroanisol wurden in 75 cm³ Aethylalkohol gelöst und auf 40° abgekühlt, wobei das Trinitroanisol bereits anfang auszukristallisieren. Unter tüchtigem Schütteln wurden nun 3 gr calcinierte Soda zugesetzt; unter Kohlendioxydentwicklung ging die Farbe von gelb nach braun und bald schied sich ein dunkelbrauner Niederschlag aus, sehr wahrscheinlich der Hauptsache nach aus 2,4,6-Trinitro-2'-oxy-3', 5'-dichlordiphenylamin bestehend, da in diesem Stadium noch kein Nitrit nachzuweisen war. — Als die Reaktionsmasse nun unter kräftigem Schütteln bei ca. 50° mit einer Lösung von ca. 2 gr Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Alkohol versetzt wurde, färbte sie sich bald dunkelbraun, dann schmutzig braun-violett und gestand zu einem dicken Brei von braunvioletten Kryställchen. Nach dem Verdünnen mit 50 cm³ Wasser und schwachem Ansäuern mit Essigsäure wurde die ponceaurote Ausscheidung isoliert. Ausbeute an rohem, schon ziemlich reinem 1,3-Dinitro-5,7-dichlorphenoxazin 3,1 gr (Theorie 3,4 gr).

Aus Eisessig umkrystallisiert, wurden kleine, rotbraune, glänzende Kryställchen erhalten.

Sehr schwer löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Bei längerem Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure geht es teilweise mit rötlich violetter Farbe in Lösung.

In alkalischem Alkohol löst es sich mit reiner, rotstichig violetter Farbe auf.

0,080 mgr Subst. gaben 14,635 mgr CO₂ und 1,130 mgr H₂O

7,900 mgr Subst. gaben 0,872 cm³ N₂ (21°, 726 mm)

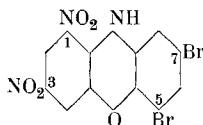
4,350 mgr Subst. gaben 0,482 cm³ N₂ (21°, 726 mm)

48,500 mgr Subst. gaben 40,58 mgr Ag Cl

41,080 mgr Subst. gaben 34,22 mgr Ag Cl

C ₁₂ H ₅ O ₅ N ₂ Cl ₂	Ber. C 42,10	H 1,46	N 12,28	Cl 20,76%
Gef. „	42,22	„ 1,40	„ 12,24, 12,29	„ 20,70, 20,61%

1,3-Dinitro-5,7-dibromphenoxazin.



Auf ähnliche Weise dargestellt wie das entsprechende Dichlorderivat unter Verwendung der aliquoten Menge 4,6-Dibrom-2-amidophenolchlorhydrat.

Zur Reinigung des in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltenen zinnberroten Rohproduktes wurde dasselbe aus Eisessig krystallisiert. Man gewinnt so kleine, dunkelrot-braune, glänzende Krystallnadelchen. Sehr schwer löslich in konzentrierter Schwefelsäure; dieselbe wird bei längerem Stehen schwach blau gefärbt. Die kalte, alkoholische Suspension des 1,3-Dinitro-5,7-dibromphenoxazins gibt, mit Alkalilauge versetzt, eine rein rotstichig violette Lösung.

13,775 mgr Subst. gaben 16,450 mgr CO₂ und 1,340 mgr H₂O

12,040 mgr Subst. gaben 14,415 mgr CO₂ und 1,550 mgr H₂O

9,615 mgr Subst. gaben 0,814 cm³ N₂ (18,5°, 731 mm)

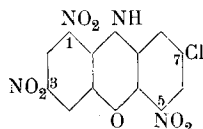
5,670 mgr Subst. gaben 0,470 cm³ N₂ (18,5°, 731 mm)

33,50 mgr Subst. gaben 29,09 mgr Ag Br

54,10 mgr Subst. gaben 47,19 mgr Ag Br

C ₁₂ H ₅ O ₅ N ₂ Br ₂	Ber. C 33,41	H 1,16	N 9,74	Cl 37,12%
Gef. „	32,66, 32,59	„ 1,10, 1,44	„ 9,53, 9,31	„ 36,95, 37,12%

1,3,5-Trinitro-7-chlorphenoxazin.



Der stark negative Charakter des zur Kondensation mit 2,4,6-Trinitroanisol benötigten 4-Chlor-6-nitro-2-amidphenols kommt klar zum Ausdruck, indem die Komponenten nicht sofort aufeinander einwirken, was zur Folge hat, dass die Ausbeute an Phenoxazinderivat hinter der üblichen befriedigenden zurückbleibt.

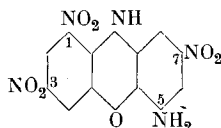
Aus dem, nach der allgemein benutzten Methode erhaltenen Reaktionsgemisch scheidet sich das Phenoxazinderivat allmählich in Form rotbrauner, glänzender, kleiner Kryställchen aus. Es krystallisiert aus Eisessig bei längerem Stehen in hellbraunen, matten, zu Krystalldrusen angeordneten Blättchen.

In konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich-oranger Farbe löslich; auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelb-orange Flocken aus. Seine alkoholische Suspension geht auf Zusatz von Kalium- oder Natriumhydroxyd rein violett in Lösung.

9,380 mgr Subst. gaben 14,100 mgr CO₂ und 1,760 mgr H₂O
 15,250 mgr Subst. gaben 23,045 mgr CO₂ und 3,260 mgr H₂O
 5,980 mgr Subst. gaben 0,902 cm³ N₂ (22,5°, 730 mm)
 7,050 mgr Subst. gaben 1,050 cm³ N₂ (22,5°, 730 mm)
 40,35 mgr Subst. gaben 16,15 mgr Ag Cl
 53,53 mgr Subst. gaben 21,64 mgr Ag Cl

C ₁₂ H ₅ O ₇ N ₄ Cl	Ber. C 40,85	H 1,41	N 15,88	Cl 10,07 %
Gef. „	41,00, 41,23	„ 2,10, 2,39	„ 16,74, 16,53	„ 9,90, 10,00 %

1,3,7-Trinitro-5-amidophenoxazin.



Seine Bildung weicht in keiner Weise von der üblichen Darstellungsweise ab. Um jedoch Oxydation des 2,6-Diamido-4-nitrophenols zu vermeiden, zogen wir vor, dieses in der heißen alkoholischen Lösung mit dem 3,5-dinitro-4,4'-dimethoxychinol-nitrosaurigen Kalium (*Meisenheimer*) zu kondensieren, wobei die

Reaktion nahezu quantitativ verläuft. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt, da ziemlich schwer löslich in siedendem Eisessig, aus Nitrobenzol krystallisiert. Es resultieren hierbei glänzende, rotbraune bis granat-rote Nadelchen.

Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv bräunlich-gelber Farbe. In kaltem Alkohol fein suspendiert und mit wenig Kaliumhydroxyd versetzt, geht es unvollständig mit schmutzig bräunlich-bordeaux Farbe in Lösung. Kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat verwandelt es in 1,3,7-Trinitro-5-acetamidophenoxazin (goldglänzende Flimmer).

19,290 mgr Subst. gaben 30,095 mgr CO₂ und 3,875 mgr H₂O

18,720 mgr Subst. gaben 29,130 mgr CO₂ und 3,410 mgr H₂O

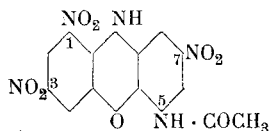
5,115 mgr Subst. gaben 0,933 cm³ N₂ (17°, 726 mm)

5,930 mgr Subst. gaben 1,071 cm³ N₂ (17°, 726 mm)

C₁₂H₇O₇N₅ Ber. C 43,23 H 2,10 N 21,02%

Gef. „ 42,56, 42,45 „ 2,04, 2,24 „ 20,51, 20,30%

1,3,7-Trinitro-5-acetamidophenoxazin.



Am besten gelang uns seine Darstellung, als wir 4,2 gr 4-Nitro-6-acetamido-2-amidophenol (Mol. 211) in 100 cm³ Aethylalkohol auf 70° erwärmten, rasch, unter kräftigem Rühren, 6,2 gr 3,5-dinitro-4,4'-dimethoxychinolnitrosaures Kalium (*Meisenheimer*) (Mol. 313) zusetzten und durch Erhitzen am Rückfluss die Reaktion beendigten.

Nach dem Erkalten hatte sich das gebildete Phenoxazin als gelb-braune, sandige, krystallinische Masse, vermengt mit wenig gelben, glänzenden Kryställchen von Kaliumpikrat, ausgeschieden. Nach dem Isolieren und Trennen von Beimengungen wurden so 5,4 gr ziemlich reines Rohprodukt (Theorie 7,5 gr) gewonnen. Aus Eisessig erhält man es in prächtig goldglänzenden, schwach bräunlich-gelben Blättchen.

Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit orange-gelber Farbe, beim schwachen Erwärmen scheint Verseifung einzutreten (Geruch nach Essigsäure). — Seine alkoholische Sus-

pension wird in der Kälte auf Zusatz von wenig Kalium- oder Natriumhydroxyd unter teilweiser Lösung rotstichig violett gefärbt.

17,865 mgr Subst. gaben 29,025 mgr CO₂ und 3,350 mgr H₂O

16,390 mgr Subst. gaben 26,750 mgr CO₂ und 3,215 mgr H₂O

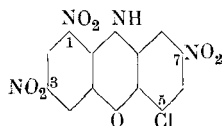
8,530 mgr Subst. gaben 1,440 cm³ N₂ (18°, 732 mm)

7,225 mgr Subst. gaben 1,205 cm³ N₂ (18°, 732 mm)

C₁₄H₉O₃N₅ Ber. C 44,80 H 2,40 N 18,69 %

Gef. „ 44,32, 44,50 „ 2,09, 2,19 „ 19,07, 18,85 %

1,3,7-Trinitro-5-chlorphenoxazin.



Die bei der Darstellung des isomeren 1,3,5-Trinitro-7-chlorphenoxazins gemachten Beobachtungen hinsichtlich der Kondensationsverzögerung bei stark negativ substituierten o-Amidophenolen treffen auch in diesem Falle, bei Verwendung von 4-Nitro-6-chlor-2-amidophenol, zu.

Als die 70° warme, äthylalkoholische Lösung (150 cm³) von 3,8 gr 4-Nitro-6-chlor-2-amidophenol (Mol. 188,5) und 5 gr 2,4,6-Trinitroanisol rasch mit 1,5 gr Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Äethylalkohol gelöst, versetzt wurde, schieden sich erst allmählich aus der stets tüchtig geschüttelten und zwischen 70° und 75° gehaltenen Mischung dunkle Kryställchen des gebildeten Phenoxazinderivates aus. Ein Teil des Trinitroanisoles verseifte sich zu Kalumpikrat. — Nach dem Isolieren, Auswaschen und Trocknen wurden 5,3 gr Rohprodukt, schon ziemlich rein (Theorie 7 gr), erhalten. Zur Reinigung in viel siedendem Eisessig gelöst (1 gr in ca. 800 cm³), krystallisiert es in kleinen, rötlich braunen, glänzenden Krystalldrusen.

Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe. Fein pulverisiert und in kaltem Alkohol suspendiert erzeugt Zusatz von Kaliumhydroxyd rotstichig violette bis bordeauxfarbene Lösung.

13,495 mgr Subst. gaben 20,320 mgr CO₂ und 2,385 mgr H₂O

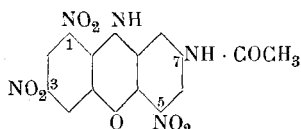
14,550 mgr Subst. gaben 22,000 mgr CO₂ und 2,340 mgr H₂O

6,600 mgr Subst. gaben 0,902 cm³ N₂ (17°, 722 mm)

8,700 mgr Subst. gaben 1,168 cm³ N₂ (17°, 722 mm)

63,80	mgr Subst. gaben	25,736	mgr Ag Cl				
43,25	mgr Subst. gaben	17,750	mgr Ag Cl				
$C_{12}H_5O_7N_4Cl$	Ber.	C 40,85	H 1,41	N 15,88	Cl 10,07 %		
	Gef.	„ 41,10, 41,25	„ 1,98, 1,80	„ 15,15, 15,00	„ 9,97, 10,15 %		

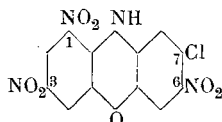
1,3,5-Trinitro-7-acetamidophenoxazin.



Es entsteht in ziemlich glatter Reaktion, wenn die 70° warme äthylalkoholische Lösung (50 cm³) von 1,1 gr 4-Acetamido-6-nitro-2-amidophenol (Mol. 211) rasch mit 1,6 gr 3,5-dinitro-4,4'-dimethoxychinolnitrosaurem Kalium (Mol. 313) (*Meisenheimer*) versetzt und noch ca. 20 Minuten rückfliessend erhitzt wird. Aus der gelbbraunen Reaktionsmasse scheidet sich bald ein dicker Brei von rotbraunen Kryställchen aus, die isoliert und aus Eisessig umkrystallisiert werden. Man erhält so hell rötlich braune, glänzende, flache Nadeln. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich oranger Farbe. Die kalte, alkoholische Suspension wird mit Kalium- oder Natriumhydroxyd rein violett gefärbt.

14,960	mgr Subst. gaben	24,170	mgr CO ₂ und	3,400	mgr H ₂ O		
15,990	mgr Subst. gaben	25,970	mgr CO ₂ und	3,740	mgr H ₂ O		
7,135	mgr Subst. gaben	1,142	cm ³ N ₂ (18°, 730 mm)				
5,810	mgr Subst. gaben	0,926	cm ³ N ₂ (18°, 730 mm)				
$C_{14}H_9O_8N_5$	Ber.	C 44,80	H 2,40	N 18,69 %			
	Gef.	„ 44,31, 44,08	„ 2,62, 2,40	„ 18,03, 17,95 %			

1,3,6-Trinitro-7-chlorphenoxazin.



1. Ausgehend vom 4-Chlor-5-nitro-2-amidophenol benutzten wir zu seiner Darstellung die nun schon mehrfach erwähnte Methode der Kondensation mit 2,4,6-Trinitroanisol.

Das rohe Phenoxazinderivat, mit einer Ausbeute von rund 80 % der theoretisch möglichen erhalten, liefert, aus Eisessig umkrystallisiert, prachtvolle, centimeterlange, sternförmig angeordnete, granatrote, glänzende Nadeln, welche Eisessig gebunden enthalten.

Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutzig bläulich roter Farbe. Die alkoholische Suspension färbt sich auf Alkalihydroxydzusatz rein blau; verdünnte Mineralsäure scheidet aus der blauen Lösung einen rot-orange gefärbten, flockigen Niederschlag aus.

14,330 mgr Subst. gaben 21,720 mgr CO₂ und 1,410 mgr H₂O
 13,975 mgr Subst. gaben 21,050 mgr CO₂ und 1,625 mgr H₂O
 6,455 mgr Subst. gaben 0,919 cm³ N₂ (18°, 728 mm)
 5,730 mgr Subst. gaben 0,821 cm³ N₂ (18°, 728 mm)
 38,30 mgr Subst. gaben 15,80 mgr Ag Cl
 76,00 mgr Subst. gaben 30,88 mgr Ag Cl

C₁₂H₅O₇N₄Cl Ber. C 40,85 H 1,41 N 15,88 Cl 10,07 %
 Gef. „ 41,35, 41,08 „ 1,10, 1,30 „ 16,00, 16,11 „ 10,20, 10,05 %

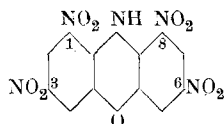
2. Das gleiche 1,3,6-Trinitro-7-chlorphenoxazin entsteht auch beim Nitrieren des 1,3-Dinitro-7-chlorphenoxazins.

4 gr fein gepulvertes 1,3-Dinitro-7-chlorphenoxazin wurden in 40 cm³ Eisessig tüchtig verrührt. Dazu tropften langsam bei 12°—15° (Kühlen) 8 gr Salpetersäure (85 %ig). Indem etwas Substanz tief gelb in Lösung ging, wurde der Hauptteil der Suspension dunkler gelb gefärbt und flockiger. Nach viertelstündigem Rühren wurde abgesaugt, mit kaltem Eisessig gewaschen, mit heissem Wasser behandelt und getrocknet. Erhalten wurden so 4,2 gr feurig rotes krystallinisches Pulver, welches, aus 800 cm³ Eisessig umgelöst, 4 gr nadelförmige, rote, glänzende Krystalle lieferte, die in sämtlichen Eigenschaften mit denjenigen des sub 1 beschriebenen Phenoxazinderivates übereinstimmten.

15,255 mgr Subst. gaben 23,100 mgr CO₂ und 2,370 mgr H₂O
 15,445 mgr Subst. gaben 23,300 mgr CO₂ und 2,270 mgr H₂O
 9,875 mgr Subst. gaben 1,428 cm³ N₂ (19°, 727 mm)
 3,715 mgr Subst. gaben 0,541 cm³ N₂ (19°, 727 mm)
 47,50 mgr Subst. gaben 19,25 mgr Ag Cl
 39,10 mgr Subst. gaben 16,12 mgr Ag Cl

Gef. C 41,31 H 1,74 N 16,17 Cl 10,03 %
 Gef. „ 41,16 „ 1,65 „ 16,28 „ 10,20 %

1,3,6,8-Tetranitrophenoxazin.



Wurde bereits von *Kehrmann* und *Saager*¹⁾ beim Nitrieren des 1,3-Dinitrophenoxazins erhalten und beschrieben.

Wir haben es dargestellt durch Nitrieren des durch Kondensation von 2,4,6-Trinitroanisol mit 5-Nitro-2-amidophenol gewonnenen 1,3,6-Trinitrophenoxazins.

5 gr des letzteren, fein pulverisiert, wurden in 50 cm³ Eisessig mit der Turbine tüchtig verrührt und bei 8° Anfangstemperatur 13 gr Salpetersäure (1,52) tropfenweise, ohne weitere Kühlung zugegeben. Die Temperatur stieg auf 16° und hielt sich eine Stunde lang ohne merkliche Veränderung in der Masse. Nun wurde langsam auf 20° angeheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es hatte sich alsdann der dunkle Inhalt in ein leuchtend orangerotes, krystallinisches Produkt umgewandelt, welches isoliert, mit kaltem Eisessig, dann mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Rohausbeute 4,5 gr. Aus Eisessig umgelöst erhielten wir schöne, glänzende, dunkelrote Nadeln, welche die von *Kehrmann* angegebenen Eigenschaften aufwiesen.

Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bläulich-purpurfarbig. Die kalte, alkoholische Suspension gibt mit Kalium- oder Natriumhydroxyd eine rein grünlich blaue Lösung.

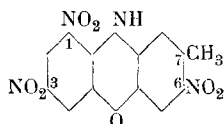
13,060 mgr Subst. gaben 18,960 mgr CO₂ und 1,610 mgr H₂O

6,360 mgr Subst. gaben 1,124 cm³ N₂ (20°, 720 mm)

C₁₂H₅O₉N₅ Ber. C 39,67 H 1,37 N 19,28 %

Gef. „ 39,61 „ 1,38 „ 19,50 %

1,3,6-Trinitro-7-methylphenoxazin.



Nach üblicher Methode, durch Kondensation von 2,4,6-Trinitroanisol mit 5-Nitro-2-amidoparakresol in äthylalkoholischer Lösung unter Zusatz von Kaliumhydroxyd erhalten.

¹⁾ B. 36, 475 (1903).

Glänzende, dunkelrot-braune Nadeln aus Eisessig. Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutzig braunroter Farbe. Kaliumhydroxyd verwandelt seine kalte alkoholische Suspension in eine rein blaue Lösung.

17,035 mgr Subst. gaben 29,720 mgr CO₂ und 3,535 mgr H₂O

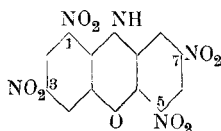
11,485 mgr Subst. gaben 20,000 mgr CO₂ und 2,465 mgr H₂O

4,900 mgr Subst. gaben 0,730 cm³ N₂ (18°, 728 mm)

4,685 mgr Subst. gaben 0,696 cm³ N₂ (18°, 728 mm)

C ₁₃ H ₈ O ₇ N ₄	Ber. C 46,98	H 2,41	N 16,86 %
	Gef. „ 47,60, 47,51	„ 2,33, 2,40	„ 16,74, 16,67 %

1,3,5,7-Tetranitrophenoxazin.



Seine Darstellung gelingt, abweichend von den bisher angegebenen Arbeitsweisen, wenn 4,6-Dinitro-2-amidophenol (Pikraminsäure) mit 2,4,6-Trinitroanisol oder Pikrylchlorid in alkoholischer Suspension in Gegenwart von Natriumacetat unter Druck erhitzt werden. An Stelle von freier Pikraminsäure und Natriumacetat kann auch Natrium- oder Kaliumpikramat verwendet werden.

2,5 gr 2,4,6-Trinitroanisol, 2 gr Pikraminsäure, 1 gr wasserfreies Natriumacetat und 40 cm³ Aethylalkohol wurden während 7 Stunden im Bombenrohr auf ca. 130° erhitzt. — Der Bombeninhalt bestand nach dem Erkalten hauptsächlich aus einem Gemisch von unangegriffener Pikraminsäure (als Natriumpikramat), Natriumpikrat und grösseren und kleineren stahlblauen, gelbbraunen und dunkelbraunen Nadelchen. — Durch Saugen wurden die ausgeschiedenen Produkte vom gelbbraun gefärbten Alkohol getrennt, der Rückstand einmal mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen.

In den vom Alkohol befreiten Mutterlaugen liess sich deutlich Nitrit nachweisen.

Durch Digerieren des Rückstandes mit heissem Wasser konnte das darin enthaltene Pikramat entfernt werden.

Aus dem restierenden Krystallgemisch wurden die stahlblauen, grösseren Krystalle mit der Pinzette herausgelesen und

analysiert. Die Befunde stimmen mit der Zusammensetzung eines Tetranitrophenoxazines überein.

14,325 mgr Subst. gaben 20,700 mgr CO₂ und 2,770 mgr H₂O

18,530 mgr Subst. gaben 26,820 mgr CO₂ und 2,840 mgr H₂O

6,595 mgr Subst. gaben 1,089 cm³ N₂ (22°, 729 mm)

9,050 mgr Subst. gaben 1,519 cm³ N₂ (21°, 728 mm)

C ₁₂ H ₅ O ₉ N ₅	Ber. C 39,67	H 1,37	N 19,28 %
	Gef. „ 39,41, 39,50	„ 2,16, 1,72	„ 18,44, 18,66 %

Nachdem wir uns durch Tastversuche überzeugt hatten, dass kalte, verdünnte Sodalösung aus dem, nach dem Digerieren mit heissem Wasser verbleibenden Gemenge nur den gelblich gefärbten, krystallinischen Teil herauslöste, die dunkelbraun und stahlblaugefärbten Krystalle dabei aber unangegriffen blieben, behandelten wir das ganze so lange mit verdünnter, kalter Soda-lösung, bis diese nicht mehr gelb gefärbt wurde. Die kalten Soda-extrakte gaben beim Ansäuern einen gelben Niederschlag, welcher nach dem Isolieren und Trocknen, in Eisessig umgelöst, orange-gelbe Nadelchen lieferte. Da wir jedoch bei ihnen keine Neigung zur Phenoxazinbildung konstatierten, haben wir deren Unter-suchung verschoben.

Der zurückbleibende Teil (0,8 gr) wurde nun in kaltem Aceton (100 cm³) gelöst, von wenig Unlöslichem filtriert und das gelbe Filtrat mit 0,5 cm³ Natronlauge (Mol. 150) versetzt. Beim Schütteln geht die gelbe Farbe nach und nach in ein pracht-volles, bläuliches Rot über, wie es beim Behandeln der isolierten, stahlblauen Krystallnadeln (des 1,3,5,7-Tetranitrophenoxazins) ebenfalls auftritt. Nach 3-stündigem Stehen wurde mit 60 cm³ Wasser verdünnt und mit Essigsäure schwach angesäuert, worauf bald schöne, hellbraune Nadelchen des 1,3,5,7-Tetranitrophenoxa-zins auskrystallisierten. In den Laugen konnte deutlich Nitrit nachgewiesen werden. Da wir uns durch Versuche überzeugten, dass fertig gebildetes 1,3,5,7-Tetranitrophenoxazin, der gleichen Behandlung unterworfen, kein Nitrit abspaltet, so schliessen wir daraus, dass dasselbe herrührt von dem im angewandten Krystall-gemisch vorhandenen 2,4,6,3',5'-Pentanitro-2'-oxydiphenylamin, welches in Aceton gelöst, in Berührung mit der zugesetzten Natronlauge unter Nitritabspaltung in das 1,3,5,7-Tetranitro-phenoxazin übergegangen ist.

Die hellbraunen Krystallnadelchen (0,7 gr) in Eisessig um-gelöst, lieferten dunkelbraune bis stahlblaue Nadeln, welche die

gleichen Reaktionen, wie die direkt aus dem Bombeninhalte isolierten Krystalle aufweisen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das 1,3,5,7-Tetranitrophenoxazin mit intensiv goldgelber Farbe. In kaltem Alkohol suspendiert und mit Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt, entsteht, gleich wie in Aceton, eine bläulich rote Lösung.

15,845 mgr Subst. gaben 23,150 mgr CO₂ und 2,270 mgr H₂O

15,780 mgr Subst. gaben 23,145 mgr CO₂ und 2,530 mgr H₂O

6,240 mgr Subst. gaben 1,060 cm³ N₂ (19°, 730 mm)

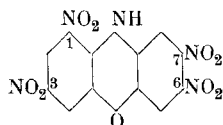
8,370 mgr Subst. gaben 1,430 cm³ N₂ (19°, 730 mm)

Gef. C 39,90 H 1,60 N 19,10 %

Gef. „ 40,02 „ 1,79 „ 19,20 %

Auf eine mangels an Substanz noch nicht weiter untersuchte Eigenschaft des 1,3,5,7-Tetranitrophenoxazins sei nur hingewiesen. Wird dessen feine Suspension in kaltem Wasser mit wenig Natriumhydroxyd stehen gelassen, so entsteht nach und nach eine rotbraune Lösung, die Nitrit enthält. Essigsäure fällt daraus einen rotbraunen, voluminösen Niederschlag. Dieser löst sich in Wasser und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure hellgelb aus. Aus schwach angesäuertem Alkohol krystallisiert das Produkt in hellgelben, feinen Nadelchen, deren gelbe alkoholische Lösung auf Zusatz von Natriumhydroxyd nach rot umschlägt.

1,3,6,7-Tetranitrophenoxazin.



Es entsteht in schlechter Ausbeute beim Nitrieren von 1,3,7-Trinitrophenoxazin.

3,2 gr 1,3,7-Trinitrophenoxazin (Mol. 318), fein pulverisiert, wurden in 30 cm³ Eisessig mit der Turbine tüchtig verrührt und bei 15° langsam 4 gr Salpetersäure (85 %ig) eintropfen gelassen. Durch Kühlen wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über 25° stieg. Der Eisessig färbte sich allmählich tiefgelb, indes immer noch viel orangefarbene Suspension vorhanden war. Nach dem Eintropfen der Salpetersäure wurde noch 20 Minuten

bei 15° gerührt, dann abgesaugt und der Rückstand mit wenig kaltem Eisessig ausgewaschen — es war unverändertes 1,3,7-Trinitrophenoxazin (1,2 gr). Das tiefgelbe Filtrat (ca. 60 cm³) schied, nach Zusatz von 40 cm³ Wasser, bei längerem Stehen 0,9 gr rotbraune Kryställchen aus. Diese wurden isoliert und aus Eisessig umkrystallisiert. Wir erhielten auf diese Weise schöne, rotbraune, längliche Blättchen mit grünlichem Metallschimmer, die an der Luft infolge Verlustes an Krystallessigsäure verwitterten und nach dem Trocknen bei 155° eine orangerote, matte Farbe aufwiesen.

Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit rot-oranger Farbe. In Alkohol suspendiert und mit Kalium- oder Natriumhydroxyd versetzt, entsteht eine rein grünlich-blaue Lösung.

4,090 mgr Subst. gaben 0,691 cm³ N₂ (17,5°, 727 mm)

7,930 mgr Subst. gaben 1,333 cm³ N₂ (17,5°, 727 mm)

C₁₂H₅O₉N₅ Ber. N 19,28 %

Gef. „ 18,99, 18,90 %

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung von 2,4,6-Trinitroanisol, resp. Pikrylchlorid auf o-Amidophenol und dessen durch Nitro-, Chlor-, Brom-, oder Acetamidogruppen substituierte Derivate vom Typus der Pikraminsäure führt in Gegenwart von alkalisch wirkenden Mitteln zu Abkömmlingen des 1,3-Dinitrophenoxazins, wobei also Diphenylaminverbindungen als Zwischenprodukte anzunehmen sind.

2. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die übrigen, durch die genannten Gruppen substituierten o-Amidophenole (mit Ausnahme derjenigen, bei welchen diese Substitution in ortho zur Amidogruppe erfolgt) mit 2,4,6-Trinitroanisol, resp. Pikrylchlorid im gleichen Sinne reagieren.

3. 1,3-Dinitrophenoxazine, welche in 7-Stellung durch NO₂, Cl, Br oder NH CO CH₃ substituiert sind, färben ihre alkoholische Suspension auf Zusatz von Alkalihydroxyd bordeaux-rot bis violett.

1,3-Dinitrophenoxazine mit in 6-Stellung substituierter NO₂-gruppe färben ihre alkoholische Suspension auf Zusatz von Alkalihydroxyd rein blau.

Bei gleichzeitiger Substitution in 6- und 7-Stellung bewirkt

der stärker negative Substituent die charakteristische Färbung in alkalischem Alkohol.

Sind die beiden Substituenten in 6- und 7-Stellung gleicher Natur, so ruft der in 6-Stellung sich befindende die charakteristische Färbung in alkalischem Alkohol hervor.

4. Das in der Kälte aus Pikrylchlorid und dem Kaliumsalz des o-Acetamidophenols erhältliche Kondensationsprodukt liefert beim Behandeln mit Alkalien das *Turpin'sche* 1,3-Dinitrophenoxazin ¹⁾.

Zürich, Chemisch-Technisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule.

März 1919,

Über Nitro-Derivate des C-Diphenyldihydroacridins

von

F. Kehrman, Henri Goldstein und Peter Tschudi.

(8. IV. 19.)

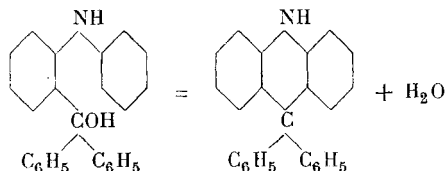
Nachdem die optische Untersuchung der Triphenylmethan-Farbstoffe zur Aufstellung der Hypothese vom 6-wertigen Kohlenstoff geführt hatte ²⁾, war es erwünscht, dieselbe durch neue Tatsachen stützen zu können.

Vielversprechend in gedachter Hinsicht schien uns das genaue Studium eines Körpers, den *A. v. Baeyer* ³⁾ gelegentlich seiner Arbeiten in der Triphenylmethan-Reihe erhalten und als C-Diphenyldihydroacridin, demnach als ein Derivat des Tetraphenylmethans erkannt hatte. Diese farblose, in Lösung schwach violett fluoreszierende Substanz entsteht sehr leicht, wenn Mineralsäuren auf o-Anilino-triphenylcarbinol einwirken, und zwar im Sinne folgender Gleichung

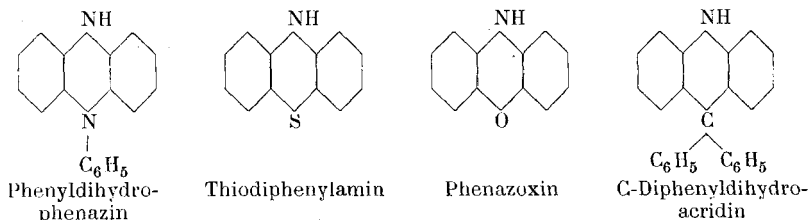
¹⁾ Soc. **59**, 714 (1891).

²⁾ B. **51**, 468, 915 (1918).

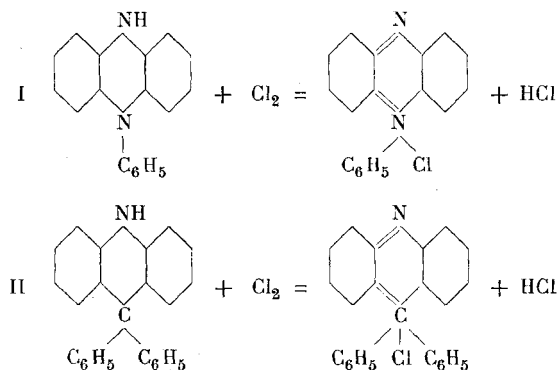
³⁾ B. **37**, 3202 (1904), *v. Baeyer* und *V. Villiger*.



Wie ein Blick auf die Formel lehrt, ist sie ein unverkennbares Analogon der Leukokörper mehrerer ortho-chinoider Chromogene und gehört mit Phenyl-dihydrophenazin, Thiodiphenylamin und Phenazoxin in eine Reihe. Sie zeigt, wie diese



Körper, die Besonderheit, dass das (in den Formeln untenstehende) den mittleren Ring schliessende Element kein wegoxydierbares Wasserstoff-Atom bindet. Bei der orthochinoiden Oxydation werden deshalb Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel 5- resp. 4-wertig, und, falls für Diphenyl-dihydroacridin ein gleichartiger Verlauf der Oxydation möglich wäre, so müsste ein Chromogen nachstehender Form mit 6-wertigem Kohlenstoff resultieren.



Wie Versuche gelehrt haben, die Einer von uns gemeinsam mit *Tynowski* ausgeführt hat, wird in der Tat Diphenyldihydroacridin in Gegenwart von Säuren durch verschiedene Oxydations-

mittel, wie Ferrichlorid und die Peroxyde des Wasserstoffs, Mangans und Bleis sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in farbige Produkte von Salzcharakter umgewandelt. Ihr Studium gestaltet sich jedoch recht schwierig, was uns veranlasst hat, den Versuch zu machen, unserem Ziele noch auf einem andern Wege näherzukommen.

Von kalter, stark mit Eisessig verdünnter Salpetersäure wird Diphenyl-dihydro-acridin energisch angegriffen, wobei mehrere gut krystallisierende Nitro-derivate entstehen, von denen wir nicht weniger als 6 in reiner Form isoliert haben. Die durch Reduktion derselben erhältlichen Amino-derivate verhalten sich gegenüber Oxydationsmitteln wie Leukokörper von Farbstoffen, die die charakteristischen Eigenschaften von Chinonimid-Farbstoffen zeigen und im besondern manchen Azoxin-Farbstoffen sehr ähnlich sind.

Das Verhalten der Nitro-derivate zu alkoholischen Laugen befindet sich mit der Annahme in Übereinstimmung, dass in ihnen zum mindesten eine Nitro-Gruppe in Para-Stellung zum 3-wertigen Ring-Stickstoff steht. Sie lösen sich in Laugen mit meist prächtigen, zwischen grün, rot und blau variierenden Farben und gleichen darin ganz den analogen Nitro-derivaten des Phenazoxins und Thiodiphenylamins.

In dem nachfolgenden Versuchsteil wollen wir diese Nitrokörper beschreiben, während die zu ihnen gehörigen Amine in einer späteren Mitteilung behandelt werden sollen.

Versuche.

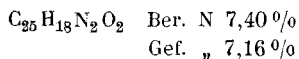
Mono-Nitro-derivat (gemeinsam mit *P. Tschudi*).

Nachdem mehrere Versuche, durch Nitrieren des Stammkörpers zu Mono-Nitro-derivaten zu gelangen, fehlgeschlagen waren (es bildeten sich so immer Dinitrokörper), sind wir von dem schon von *v. Baeyer* dargestellten Acetyl-derivat ausgegangen und unter Anwendung des nachstehend beschriebenen Verfahrens ohne besondere Mühe zum Ziel gelangt.

Die Acetylierung des Diphenyldihydroacridins gelingt schon bei Zimmertemperatur, besser immerhin bei gelindem Erwärmen, mit etwa der 6- bis 7-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Chlorzink. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erhitzt man schnell bis zum beginnenden Sieden des Ge-

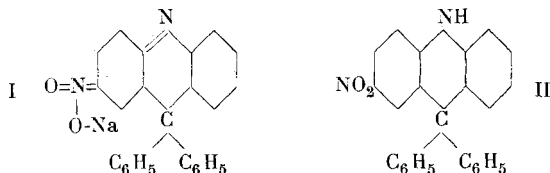
misches, kühlt dann ab und zerstört das Anhydrid durch vorsichtigen Wasserzusatz, wobei der Körper rasch auskrystallisiert, sobald die entstandene Essigsäure genügend verdünnt ist. Selbst wenn man von dunkelgefärbtem, noch ziemlich unreinem Material ausgegangen ist, erhält man ein ganz helles Produkt, welches nach dem Absaugen und Waschen mit etwas kalter Essigsäure und dann mit Wasser zur Nitrierung geeignet ist.

Je 2 gr davon wurden als möglichst feines Pulver mit einem Gemisch von 6 cm³ stärkster Salpetersäure und 18 cm³ Eisessig während einer Viertelstunde, am besten auf der Maschine, geschüttelt, dann in Wasser gegossen, abgesaugt, gewaschen, getrocknet, mittels der eben ausreichenden Menge eines Gemisches von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Benzol heiss aufgelöst und nach dem Abdestillieren von einem Drittel des Lösungsmittels 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde nochmals in gleicher Weise umkrystallisiert. In der Mutterlauge verblieben, neben etwas unangegriffenem Ausgangsmaterial und etwas Mono-Nitro-derivat, verschiedene höher nitrierte Körper, von denen später die Rede sein wird¹⁾. Die Krystalle sind der Hauptsache nach einheitlich und bestehen aus Mono-Nitro-derivat. Versetzt man ihre heisse alkoholische Lösung mit der nötigen Menge Natronlauge und kocht noch kurze Zeit, so beginnt schon in der Hitze eine reichliche Krystallisation orangeroter, schwerer, glänzender Körner des acetylfreien Körpers. Nachdem dessen Ausscheidung durch Zusatz der gleichen Menge Wassers vervollständigt ist, wird er abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Man erhält so den Körper völlig rein in kompakten flächenreichen Krystallen von der Farbe des krystallisierten Kaliumdichromats, die sich zu einem hellorange-farbenen Pulver zerreiben lassen. In Wasser unlöslich; ziemlich schwer in Alkohol, Benzol oder Eisessig mit orangegelber Farbe löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter tiefgreifender Veränderung des Körpers mit dunkelblauer Farbe. Der Smp. liegt bei 300—301° ohne Zersetzung. Zur Analyse wurde die Substanz fein zerrieben und bei 120° getrocknet.



¹⁾ Sowie anscheinend noch ein isomeres Mononitro-Produkt.

Versetzt man die orangegelbe, heisse, alkoholische Lösung mit etwas Lauge, so wird sie alsbald dichroitisch grünlich-gelb in dünner, purpurrot in dicker Schicht. Die Erscheinung geht bei Zimmertemperatur stark zurück, bleibt jedoch immer deutlich wahrnehmbar. Ihre Ursache ist wohl die Bildung eines Salzes folgender Formel I



womit die entsprechende Konstitution des Nitro-derivats (II) sehr wahrscheinlich wird. Zusatz von viel Wasser zersetzt dieses Salz völlig unter Rückbildung des Nitrokörpers, welcher als dunkelgelbes Pulver ausfällt.

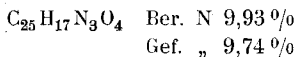
Das Acetyl-derivat erhält man rein am besten durch Wieder-Acetylieren des vorigen, indem man den Körper kürzere Zeit mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Körnchens Chlorzink erwärmt, bis die Farbe der Lösung hellgelblich geworden ist. Nach dem Füllen mit Wasser aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert, bildet es hellgelbe, grosse vierseitige Tafeln, die zerrieben ein fast weisses Pulver geben, und bei 215° schmelzen.

Dinitro-derivate (gemeinsam mit Goldstein).

5 gr zerriebenes Diphenyldihydroacridin wurde in 50 cm³ Eisessig suspendiert und unter Abkühlen mit kaltem Wasser und Schütteln eine Mischung von 2 cm³ stärkster Salpetersäure und 8 cm³ Eisessig innerhalb 5 Minuten hinzugefügt. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung geht alles in Lösung; diese färbt sich gelb und beginnt sehr bald Krystalle auszuscheiden. Nach ungefähr einer halben Stunde wurde abgesaugt und mit etwas Eisessig gewaschen. Die Ausscheidung besteht aus einer Mischung zweier isomerer Dinitrokörper, während die Mutterlauge, aus welcher der noch in Lösung vorhandene Anteil durch Wasserzusatz als gelbes Pulver völlig gefällt werden kann, ausser diesem noch etwas Trinitro-derivat enthält und zur Darstellung des letzteren dienen kann. Zur Trennung wurde das Gemisch der beiden Iso-

meren in der eben ausreichenden Menge Benzol und Alkohol kochend gelöst und 12 Stunden stehen gelassen, wobei der eine orangegelb gefärbte Körper teilweise auskrystallisierte. Die davon getrennte Mutterlauge wurde stark konzentriert und schied nun eine reichliche Menge gelber Krystalle des zweiten Isomeren B aus, welchen sich bald von neuem die orangefarbenen des Körpers A beimischen. B ist in kochendem Alkohol ziemlich löslich, während sich A darin nur in sehr geringen Mengen löst. Die völlige Reindarstellung von B gelingt infolgedessen, wenn man die gemischte Krystallisation mit etwa 100 cm³ Alkohol einige Minuten sieden lässt, dann nach Absitzen des Ungelösten heiss abdekantiert, die abdekantierte Lösung unter Schütteln abkühlt, um den darin gelösten Anteil von B zur Ausscheidung zu bringen, absitzen lässt, die über dem fast nur aus B bestehenden Niederschlag stehende Lösung zu dem ursprünglichen Gemische A und B zurückgiesst, von neuem damit auskocht, die Lösung nach dem Absitzen zum Niederschlag B bringt, unter Schütteln abkühlt, wodurch sich die Menge von B vergrößert, nach dem Absitzen wieder zum Auskochen von A und B benützt und im übrigen mit dem beschriebenen Verfahren solange fortfährt, bis aus dem ursprünglichen Gemisch B gänzlich entfernt ist, was man sehr gut nach dem Aussehen des Ungelösten beurteilen kann. Der ungelöst gebliebene Körper A wird mit dessen oben erwähnter erster Ausscheidung vereinigt und durch nochmaliges Krystallisieren aus einer Mischung von 1 Teil Benzol und 2 Teilen Alkohol rein erhalten. Ebenso wird B nochmals aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert.

Dinitrokörper A bildet orangegelbe, flächenreiche, schwere körnige Krystalle, die sich zu einem goldgelben Pulver zerreiben lassen, und in Alkohol auch in der Siedehitze sehr wenig sich lösen. Zusatz von etwas Natronlauge zur heissen alkoholischen Lösung ruft schwachen Dichroismus, violettbraun in dicker, grünlichgelb in dünner Schicht hervor. Die Erscheinung gleicht der beim Mono-Nitro-derivat beschriebenen, ist aber noch etwas weniger deutlich. Die Substanz schmilzt, anscheinend ohne Zersetzung, bei 287—288° und wurde zur Analyse bei 120—130° getrocknet.



Dinitrokörper B bildet kompakte zitrongelbe Krystalle, welche schwachen bläulichen Oberflächen-Schimmer zeigen und zerrieben ein rein gelbes, etwas grünstichiges Pulver liefern. Sie schmelzen unter vorhergehender, bei etwa 300° beginnender Zersetzung und Schwärzung, bei ungefähr 322,5°. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit etwas Lauge, so wird sie sogleich intensiv farbig, und zwar in dünner Schicht reinblau, in dicker dunkelpurpurfarben. Die Reaktion ist sehr charakteristisch und erinnert an das Verhalten des 3,6-Dinitro-phenazoxins zu alkoholischen Laugen. Die Analyse ergab nach dem Trocknen bei 120—130° die folgenden Zahlen:

$C_{25}H_{17}N_3O_4$	Ber. C 70,92, H 4,02 %
	Gef. „ 70,88, „ 4,12 %

Trinitro-derivat (mit Goldstein).

Beide Dinitrokörper liefern bei weiterem Nitrieren ein- und dasselbe Trinitro-derivat. Nebenbei bilden sich, wenn überhaupt, so doch sicher nur Spuren anderer Körper. Zu seiner Darstellung kann man beispielsweise wie folgt verfahren. Man löst, respektive suspendiert 1 gr fein zerriebenes Diphenyldihydroacridin in 15 cm³ Eisessig und setzt auf einmal unter Wasserkühlung eine Mischung von 2,5 cm³ stärkster Salpetersäure mit 2,5 cm³ Eisessig hinzu. An Stelle von Diphenyldihydroacridin kann man mit gutem Erfolg das von der Darstellung der Dinitro-derivate herrührende, durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser erhaltene Gemisch verwenden. Nach 24stündigem Stehen saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht mit etwas Eisessig, dann mit Wasser, trocknet und krystallisiert zweimal aus Benzol und Alkohol um. Orangegelbe Blättchen, welche Krystall-Benzol enthalten und dasselbe durch Erwärmen leicht verlieren. Zerrieben geben die Krystalle ein goldgelbes Pulver und sind unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, ziemlich gut in Benzol mit gelber Farbe löslich. Sie schmelzen anscheinend ohne Zersetzung bei 257—258°. Die Lösung in alkoholischer Lauge ist prächtig fuchsinrot, wird nach Zusatz von nicht zu viel Wasser rotviolett und dann durch mehr Wasser in gelben Flocken gefällt. Zur Analyse wurde bei 120—130° getrocknet.

$C_{25}H_{16}N_4O_6$	Ber. N 11,97 %
	Gef. „ 11,98 %

Tetranitro-derivat (mit Goldstein).

3 gr Diphenyldihydroacridin wurden innerhalb 5 Minuten unter guter äusserer Wasserkühlung in eine Mischung von 12 cm³ stärkster Salpetersäure und 20 cm³ Eisessig eingetragen. Die anfangs grüne Lösung wird nach einigen Minuten orangerot. Nach 10 Minuten goss man in viel Wasser, filtrierte den Niederschlag ab und verteilte unter Schütteln in 150 cm³ einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen geht er zunächst in Lösung, jedoch schon in der Hitze beginnt eine Ausscheidung von Krystallen, deren Menge während des Abkühlens noch zunimmt. Diese werden abgesaugt und zweimal aus einer Mischung von viel Benzol mit wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so hellorangelgelbe Nadeln, die sich durch Erhitzen mit Benzol in ein hellgelbes Pulver verwandeln und auch zerrieben hellgelb werden. In Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, schwierig in Alkohol oder in Benzol allein, auch beim Sieden, viel besser in Benzol, das etwas Alkohol enthält. Die Lösung in alkoholischer Lauge ist fuchsinrot und verändert diesen Ton durch Verdünnen weniger nach violett, wie das Trinitro-derivat. Bei 120—130° getrocknet, schmelzen die Krystalle gegen 180° unter heftiger Gasentwicklung ohne sonstige Veränderung. Lässt man nach beendeter Reaktion erkalten, so erhält man eine orange-gelb-glasige Masse, die wieder gegen 180° schmilzt. Wahrscheinlich handelt es sich um verhältnismässig fest gebundenen Alkohol oder Benzol. Zur Analyse wurde geschmolzene und wieder gepulverte Substanz verwendet.

$C_{25}H_{15}N_5O_8$	Ber. N 13,65 %
	Gef. „ 13,63 %

Hexanitro-derivat (mit Goldstein).

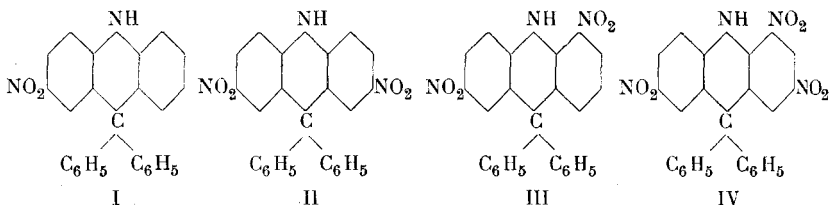
1 gr Di- oder Trinitro-derivat wird unter Kühlung in 15 cm³ stärkster Salpetersäure eingetragen und nach 5 Minuten die erhaltene orange-gelbe Lösung in viel Wasser eingerührt; der abgesaugte hellzitrongelbe Niederschlag wird in 150 cm³ Eisessig verteilt und zum Sieden erhitzt. Nachdem anfangs Lösung eingetreten, beginnt schon in der Hitze eine Krystallisation gelber körniger Krystalle, deren Ausscheidung nach einigem Stehen in der Kälte fast vollständig wird. Sie werden abgesaugt und getrocknet. Unlöslich in Alkohol und in Benzol bei gewöhnlicher

Temperatur, etwas löslich beim Sieden damit, etwas mehr, aber immer noch sehr wenig in siedendem Eisessig. Alkoholische Laugen lösen fuchsinrot, auf Wasserzusatz keine Nuancen-Änderung, schmilzt unter vorübergehender Bräunung und teilweiser Zersetzung bei 317–318°. Zur Analyse wurde bei 130–140° getrocknet.

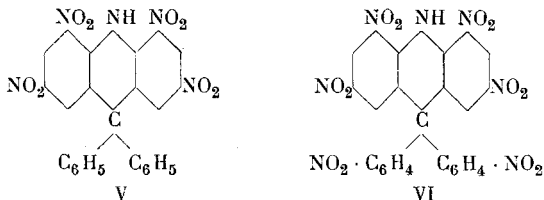
$C_{25}H_{13}N_7O_{12}$ Ber. N 16,25 %
Gef. „ 16,04 %

Konstitution der Nitro-derivate.

Sie lässt sich auf Grund der Eigenschaften und bekannter Analogie-Fälle, besonders in der Gruppe des Thiodiphenylamins und Phenazoxins, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ableiten. Immerhin geben wir die Formeln hier unter ausdrücklichem Vorbehalt späterer Bestätigung. Für den Mononitro-Körper ist die Wahrscheinlichkeit von Formel I bereits betont worden.



Formeln II und III würden den beiden Dinitro-derivaten, und zwar II dem gelben und III dem orangegelben zukommen¹⁾. Das Tri- und Tetranitro-derivat entsprächen den Formeln IV und V und endlich das anscheinend nicht weiter nitrierbare Hexanitro-derivat der Formel VI.



Wir möchten die Begründung dieser Formeln verschieben, bis die entsprechenden Amine beschrieben sein werden, weil deren Eigenschaften in erster Linie hierfür in Betracht kommen.

Lausanne, Chemisches Laboratorium der Universität,
Organische Abteilung, Februar 1919.

¹⁾ Das orangefarbene Dinitro-Derivat könnte indessen auch das 1-3-Derivat sein.

Sur une nouvelle méthode d'analyse du minerai de la mine de platine, et sur la composition chimique des platines natifs de l'Oural

par

Louis Duparc.

(15. IV. 19.)

Au cours des recherches que je poursuis depuis une vingtaine d'années, j'ai eu fréquemment l'occasion de m'occuper de la composition des platines natifs, et de constater combien les résultats des analyses des spécimens d'un même gisement étaient discordants. J'ai dû aussi, pour le travail que je prépare sur le platine et les gîtes platinifères, réviser toutes les analyses des platines de l'Oural, et en faire de nouvelles sur les échantillons provenant des gîtes nouveaux que j'ai eu l'occasion de découvrir. Ceci m'a entraîné à vérifier les méthodes analytiques en usage à ce jour, et à en chercher de nouvelles plus sûres et plus pratiques. J'ai donc, avec le concours de plusieurs de mes élèves, principalement de MM. *Holtz*, *Thuringer* et *Wunder*, entrepris, pendant plusieurs années, des recherches dans ce but, et c'est le résultat de ces recherches que je résumerai brièvement dans les pages qui suivent.

Le platine natif se rencontre dans deux roches basiques: la dunite et les pyroxénites. Dans la dunite, il est en quelque sorte habituel, et chaque fois que cette roche se rencontre sous certaines conditions géologiques que j'ai précisées autre part¹⁾, elle contient du platine. Les pyroxénites par contre n'en renferment que dans certains cas particuliers, et le platine sur gangue pyroxénitique constitue la forme rare. Dans la dunite, le platine se présente sous deux formes distinctes; il est tout d'abord ségrégré parmi les grains d'olivine, qu'il moule par endroits, et au milieu desquels

¹⁾ Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural, Arch. Gen XXXI (1911).
Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural, Mémoires de la société des ingénieurs civils de France 1916.

il forme même des amas plus ou moins volumineux; puis il se trouve également localisé dans les ségrégations de chromite disposées en „schlieren“ dans la dunite. Il y moule alors les grains de fer chromé à l'instar d'un ciment.

Dans les pyroxénites, le platine empâte les cristaux de diallage ou est encore associé à la magnétite qui, dans ces roches, se trouve en ségrégations analogues à celles de la chromite dans la dunite. Les deux formes correspondent donc à celles qu'on observe dans cette dernière. En tout cas, dunites et pyroxénites sont trop pauvres en platine pour que l'on puisse songer à les exploiter; le métal y est d'ailleurs irrégulièrement distribué et il n'existe aucun critère permettant de rechercher les endroits où il est particulièrement concentré. Le platine est extrait industriellement des gisements secondaires seulement, c'est à dire des alluvions de certaines rivières qui ont érodé les dunites ou les pyroxénites platinifères et mis ainsi en liberté le métal qu'elles contenaient, lequel s'est accumulé dans les graviers au voisinage du bed-rock, et dans le bed-rock lui-même. Il existe aussi des gisements tertiaires, qui résultent d'un remaniement et d'une concentration de gîtes secondaires souvent trop pauvres pour être exploités comme tels.

Dans les alluvions, le platine se rencontre en pépites plus ou moins volumineuses, en grains, ou en paillettes. Les pépites sont ordinairement localisées dans les régions des cours d'eau qui sont voisines des centres dunitiques primaires; elles sont lisses, ou au contraire encapuchonnées de chromite lorsqu'elles proviennent des „schlieren“ de cet élément. On en a jadis extrait à *Taguïl* qui pesaient jusqu'à 22 livres; actuellement, comme on relave presque partout des tailings, elles sont fort rares et naturellement toujours très petites. Le minerai habituel de la mine de platine est représenté par une association de grains de métal d'autant plus gros qu'on les a récoltés plus en amont, et plus roulés, qu'on les prend plus en aval sur le cours d'eau platinifère.

L'extraction du platine des alluvions se fait par lavage de celles-ci sur des sluices appropriés. On enlève ordinairement la couche de graviers stériles appelée *retschnik*, et on lave seulement la couche inférieure, appelée *pessok*, qui est payante. Les appareils utilisés varient depuis le sluice simple, sur lequel le la-

vage se fait à la main, jusqu'aux appareils plus compliqués et plus puissants, dans lesquels on emploie comme débourbeurs des trommels ou des caisses avec brasseurs à palettes. Actuellement, les alluvions riches sont épuisées, et on exploite exclusivement le platine des tailings ou des alluvions pauvres, et ceci au moyen de dragues puissantes, mues par la vapeur ou l'électricité, et qui extraient et lavent à la fois les graviers platinifères. L'appareil le plus puissant de l'Oural est celui que nous avons récemment placé sur la rivière Kitlim; c'est une drague américaine, qui traite 2700 m³ d'alluvions par jour.

Le platine brut, tel qu'il est sorti du sluice après l'enrichissement final, contient souvent de l'or apporté dans les alluvions par des affluents latéraux aurifères, puis des impuretés sous forme de grains de chromite et de magnétite. On le purifie de ces deux derniers minéraux par ventilation, puis on enlève l'or par un traitement préalable au mercure. Celui qu'on retrouve parfois plus tard au cours de l'analyse des minerais de platine, provient ordinairement d'une amalgamation incomplète; dans le cas contraire il est réellement incorporé au platine natif.

Fréquemment, dans l'Oural, on additionnait au minerai *du faux platine*, lorsque l'achat se faisait au jugé et non sur analyse. Ces faux platines qui simulent à s'y méprendre les divers types de minerais de l'Oural, sont ordinairement des fontes au manganèse plus ou moins riches; on les incorporait dans des proportions variant de 10 à 25 %, ce qui souvent passait inaperçu.

La composition des platines bruts est assez complexe; en dehors de l'alliage naturel qui forme le minerai, on trouve, mêlé à celui-ci, mais toujours en très petite quantité, de l'osmiure d'iridium, du palladium, parfois de l'iridium, puis des grains de fer ou de ferro-nickel. L'alliage lui-même est formé par le platine, associé à une plus ou moins forte proportion de fer (jusqu'à 20 %), d'iridium, de palladium, de rhodium, puis de cuivre et parfois de nickel. Il existe différents types, suivant les rapports mutuels de ces divers métaux dans l'alliage naturel; pratiquement, on distingue les ferro-platines, qui renferment de 15—20 % de fer, et les polyxènes qui n'en renferment que de 6—10 %; les premiers sont attirables au barreau aimanté faible, les autres ne le sont pas. Tous les alliages naturels de platine empâtent, en quantité variable, des cristaux d'osmiure d'iridium, qui restent intacts

après traitement du minerai par l'eau régale. Lorsque par exemple, on fait l'essai métallographique d'une pépite, une attaque modérée par l'eau régale fait apparaître le contour des cristaux d'osmiure, et parfois des jolis eutectiques de celui-ci avec l'alliage; puis dans les parties où l'alliage reste lisse, l'action de l'acide fait naître une série de contours dessinant des grains, qui sont formés de couches concentriques d'aspect différent, et qui certainement correspondent à des mélanges en proportions variables des divers métaux qui se rencontrent dans l'alliage naturel.

La proportion de platine et de polyxène mêlés dans les divers spécimens des gîtes de l'Oural, est fort variable; nous l'avons déterminée sur les platines de tous les gisements, en opérant sur des échantillons bruts, au moyen d'un électroaimant actionné successivement par des courants de 1 et de 3 ampères; la fraction I correspond sensiblement aux ferro-platines; II, au polyxène; III représente des éléments natifs variés non attirables associés aux alliages naturels (palladium, osmiures, iridium, etc.).

Gisements	Fraction I en 0/0	Fraction II en 0/0	Fraction III en 0/0	Or en 0/0
Taguïl (échantillon moyen) .	88,16 D = 15,53	11,74 D = 16,92	0,0270 D = 11,25	0,073
Koswinsky (Riv. Sosnowka) .	83,44 " 16,41	14,44 " 16,66	0,0280 —	0,08
Omoutnaya	53,21 " 16,84	46,25 " 17,86	0,5040 D = 19,78	0,025
Riv. Petite Koswa .	19,67 " 17,50	77,93 " 17,65	—	2,38
Riv. Jow	57,91 " 16,97	41,64 " 17,93	0,442 D = 21,31	—
Riv. Kaménouchka .	22,69 " 17,71	77,01 " 17,71	0,2530 " 22,96	0,0439
Riv. Tilai	82,98 " 15,93	16,85 " 17,24	0,1580 " 10,84	—
Riv. Kitlim	90,65 " 17,00	9,24 " 17,32	0,0085 —	0,068
Riv. Iss	88,32 " 17,93	11,32 " 17,00	0,320 D = 12,42	0,026
Riv. Kamenka (Barantcha) .	41,36 " 15,61	54,72 " 16,47	3,46 " 15,69	0,440
Riv. Solwa	85,06 " 17,08	13,92 " 17,00	0,380 " 14,91	0,640

Lorsqu'on examine en bloc les analyses des divers platines provenant d'un même gisement, celui de *Taguïl* par exemple, on est frappé des divergences qu'on observe entre les divers résultats. Dans bien des cas, ces divergences sont réelles, mais trop souvent il est évident qu'il s'agit là d'erreurs imputables aux méthodes de travail. Ainsi, deux analyses du platine de *Taguïl* (échantillon moyen) faites par deux auteurs différents, ont donné:

	I	II
Osmiure	1,50	2,33
Platine	77,16	77,14
Iridium	2,68	5,10
Rhodium	0,54	2,74
Palladium	0,27	0,22
Cuivre	3,39	0,34
Fer	14,72	12,13
	100,26	100,00

On pourrait multiplier les exemples analogues ; dans certains cas, on a un critère comme contrôle des analyses, c'est la quantité de chaque métal récupérée à l'affinage d'une certaine quantité de minerai. Tel est par exemple le cas pour le platine de la rivière Iss (échantillon moyen) comme on peut le voir ci-dessous :

	I	II	III
Osmiure	4,47 %	4,24 %	5,83 %
Platine	85,10 "	84,30 "	83,58 "
Iridium	1,38 "	non séparé	0,27 "
Rhodium	0,30 "	0,52 %	0,36 "
Palladium	0,30 "	0,35 "	0,55 "
Cuivre	0,63 "	10,59 "	0,46 "
Fer	7,86 "		8,10 "
	100,04 %		

- I. Echantillon moyen de toutes les laveries de l'Iss par *Koifmann*.
- II. Analyse calculée sur les résultats de l'affinage de 7 pouds de platine.
- III. Analyse du platine de la laverie Pétropawlowsky, par *Karpoff*.

Il existe cinq méthodes pour l'analyse du minerai de la mine de platine ; celles de *Berzélius*, de *Claus*, de *Sainte-Claire Deville* et *Debray* sont basées sur les propriétés des chlorosels complexes et des sulfures ; celle de *Sainte-Claire Deville* et *Staas* sur les propriétés des alliages des métaux du groupe du pla-

tine avec le plomb; celle de *Leidié* enfin sur les propriétés des nitrites complexes. J'ai eu l'occasion d'expérimenter ou de faire expérimenter par mes élèves ces différentes méthodes et de constater que tantôt elles sont d'une application difficile, tantôt elles ne sont qu'approximatives. Comme j'ai eu, au cours de mes recherches, à analyser de nombreux platines de gisements nouveaux, j'ai cherché des procédés qui puissent me conduire certainement au but que je me proposais.

Dans les premières recherches faites avec M. C. H. Holtz¹⁾, qui ont fait l'objet de sa thèse de doctorat, la méthode que nous avons appliquée était une combinaison plus ou moins modifiée des principales méthodes existantes. Elle était basée sur le groupement suivant des corps à doser:

- I. Osmiures, sable et or
- II. Palladium et cuivre
- III. Platine et iridium
- IV. Platine et rhodium
- V. Fer.

Je vais essayer de résumer aussi sommairement que possible la succession des différentes opérations que nécessitait notre méthode.

I. *Attaque du minerai.* Elle se faisait par l'eau régale à 80°, et au bain de sable. On reprenait par l'acide chlorhydrique, évaporait 3 à 4 heures à consistance pâteuse, puis chauffait à l'étuve pendant 4 heures à 130°, pour réduire l'or et transformer le tétrachlorure d'iridium IrCl_4 en trichlorure IrCl_3 . On reprenait ensuite par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, filtrait le résidu, lavait à l'eau chaude, séchait, puis incinérât avec précaution filtre et résidu, qu'on pesait à poids constant, ce qui donnait l'osmiure, plus le sable et l'or réduit.

II. *Dosage de l'or.* Le résidu de la calcination modérée de l'osmiure était attaqué par 10 cm³ d'eau régale; l'or est dissous. On filtrait, puis après avoir évaporé l'excès d'acide, on précipitait l'or par le sulfate ferreux, et on le dosait comme or métallique.

III. *Dosage des sables et de l'osmiure.* L'osmiure débarrassé de l'or, était fondu dans un petit creuset de terre réfractaire préa-

¹⁾ C. H. Holtz. La composition des principaux minerais de platine de l'Oural. Thèse, faite sous la direction du prof. L. Duparc, Genève 1919.

lablement glacé au borax, avec 5 à 6 gr. de grenaille d'argent fin, et avec un excès de borax. Après fusion de l'argent, on laissait refroidir, cassait le creuset, nettoyait le culot à l'acide sulfurique, et attaquait par l'acide nitrique, qui dissolvait l'argent, tandis que l'osmiure restait insoluble. On le filtrait, lavait à l'eau bouillante, et incinérail le filtre humide avec précaution. On obtenait ainsi l'osmiure directement, et les sables dissous dans le borax par différence. Cette méthode a l'avantage sur celle de *Deville* qu'elle ne donne pas naissance à des produits colloïdaux infiltrables.

IV. *Premier dosage du platine.* La solution filtrée de l'osmiure doit au plus occuper 150 cm³. Elle était additionnée de 25 gr. de chlorure d'ammonium en poudre, et de 50 cm³ de solution saturée de ce réactif. On filtrait après 12 heures le volumineux précipité de chloroplatinate d'ammonium formé, qui doit être parfaitement jaune, et pas orangé. On le lavait avec la dissolution saturée de chlorure ammonique, et après lavage complet jusqu'à cessation de la réaction du fer, on desséchait, puis incinérail en four à moufle et en capsule de platine. Après refroidissement, la mousse de platine était triturée avec de l'acide chlorhydrique, pour la débarrasser des dernières traces de fer, puis séchée, et calcinée à poids constant. Les eaux de lavage étaient ajoutées au filtrat du chloroplatinate.

V. *Réduction des noirs.* Le liquide filtré du chloroplatinate, était additionné de 60 gr. de zinc pur, et de 50 cm³ d'acide chlorhydrique conc., tous les métaux contenus en solution sauf le fer étaient réduits pour former les noirs, et la solution se décolorait. On filtrait rapidement ces noirs à la trompe, car ils sont très attaquables, et on les lavait à l'eau bouillante. Le filtrat contenait tout le fer, et était mis de côté. Les noirs étaient ensuite calcinés dans un courant d'hydrogène, et on laissait refroidir dans un courant d'anhydride carbonique. Après calcination, les noirs étaient décapés à l'acide chlorhydrique, la liqueur obtenue réduite à nouveau par le zinc pour reprécipiter des traces de noirs dissous, puis le filtrat et les eaux de lavage réunis à la liqueur contenant le fer.

VI. *Dosage du palladium et du cuivre.* Les noirs étaient traités après calcination par 50 cm³ d'acide nitrique en capsule de porcelaine, le liquide clair était décanté, et l'attaque répétée

une seconde fois. Les noirs étaient ensuite filtrés à nouveau, lavés et calcinés comme ci-dessus. Quant à la solution, elle contenait tout le palladium et le cuivre. Elle était additionnée d'une solution saturée de cyanure mercurique $\text{Hg}(\text{CN})_2$, puis réduite à un petit volume. Le palladium précipite, mais en entraînant un peu de cuivre. On filtrait, lavait, calcinait dans un courant d'hydrogène, puis retraitait la mousse par l'acide nitrique, et répétait l'opération. Le palladium était calciné dans un courant d'hydrogène, et se refroidissait dans l'anhydride carbonique.

La solution nitrique filtrée du palladium et contenant le cuivre, était évaporée deux fois avec l'acide chlorhydrique, le résidu sec était légèrement calciné, jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs, puis on le reprenait par l'acide chlorhydrique, et précipitait le cuivre par l'hydrogène sulfuré.

VII. *Fusion des noirs avec le plomb.* Les noirs obtenus après le second décapage, étaient mêlés à la mousse de platine et fondus pendant deux heures avec 40 gr. de plomb pur, dans un creuset de charbon de cornue placé dans un second creuset, et noyé dans du poussier de charbon de bois. On laissait refroidir, dissolvait le culot dans 60 gr. d'acide nitrique concentré, dilué de 300 cm^3 d'eau, puis on filtrait le résidu après l'avoir lavé par décantation, d'abord avec de l'eau aiguisée d'acide nitrique, ensuite avec de l'eau pure. On évitait de faire passer les noirs sur le filtre, et si tel n'était pas le cas, on incinérât celui-ci, et rajoutait les cendres au résidu constitué par le rhodium, l'iridium et le platine.

La liqueur nitrique filtrée contenant encore des traces de rhodium, était concentrée au bain-marie, puis précipitée par l'acide sulfurique. On filtrait le sulfate de plomb formé, puis concentrait le filtrat au bain de sable jusqu'à apparition de vapeurs blanches. On filtrait le précipité de Pb SO_4 qui restait et qui, généralement, était légèrement coloré; on le débarrassait de cette coloration par un lavage avec une dissolution de carbonate d'ammonium, puis on mettait de côté la solution sulfurique A qui renfermait un peu de rhodium.

VIII. *Solubilisation du rhodium.* Le résidu $\text{Pt}+\text{Ir}+\text{Rh}$ était traité au bain-marie par de l'acide sulfurique concentré (25 cm^3) pendant 2 heures, puis au bain de sable, jusqu'à apparition de vapeurs blanches. On laissait refroidir, diluait par adjonction de

la solution A, et s'il se formait un précipité, on le dissolvait en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique. Tout le rhodium passe dans la solution B, le résidu est formé par le platine et l'iridium. Ce résidu était filtré, lavé, et calciné avec les précautions ordinaires.

IX. *Séparation du platine et de l'iridium.* Le résidu calciné des deux métaux était traité par l'eau régale diluée ($\text{NO}_3\text{H} + 4\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$) à 80° pendant 24 heures, et après décantation, on réitérait l'attaque. L'*iridium* restait insoluble; tandis que le platine entraînait en solution; l'*iridium* était filtré, lavé, et calciné comme à l'ordinaire. Le *platine* était reprécipité de la solution par le chlorure d'ammonium comme il a été dit, puis le chloroplatinate était calciné en four à moufle, et le platine en mousse était pesé directement.

X. *Dosage du rhodium.* La solution filtrée du chloroplatinate était ajoutée à celle B contenant le rhodium, puis réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique. Les noirs obtenus étaient lavés sans les faire passer si possible sur le filtre, de façon à éviter leur calcination. Si toutefois une petite quantité de ces noirs avait passé, on incinérât le filtre et réunissait les cendres aux noirs. Ceux-ci étaient ensuite fondus pendant quelques heures (6—7 heures) avec du bisulfate de potassium; après refroidissement la masse était reprise par l'eau bouillante. Tout le rhodium se dissolvait comme sel, tandis que les traces de platine qui lui étaient mêlées restaient insolubles. Après filtration, ce platine était calciné, puis son poids ajouté à celui obtenu dans l'opération précédente. Le poids total devait être très sensiblement égal à celui trouvé lors de la calcination du premier chloroplatinate.

La liqueur contenant le rhodium était réduite par le zinc et l'acide chlorhydrique, le rhodium en précipitait comme poudre noire, il était filtré, lavé, et calciné dans un courant d'hydrogène, puis laissé refroidir dans l'anhydride carbonique.

XI. *Dosage du fer.* Il se faisait sur la liqueur filtrée des premiers noirs. Elle était portée à 2 litres, dont on prenait 100 cm^3 . Après peroxydation, le fer était précipité deux fois comme acétate, et dosé comme Fe_2O_3 .

Cette méthode nous donna, bien que longue et d'une application difficile, d'assez bons résultats; elle était néanmoins loin d'être parfaite, aussi, postérieurement, ai-je fait reprendre sous

ma direction la recherche d'un procédé vraiment pratique d'analyse du minerai de la mine de platine par deux de mes élèves, MM. *Thuringer*¹⁾ et *Wunder*. Ce procédé a été trouvé; il est basé sur un autre groupement des métaux à séparer, qui est le suivant:

- I. Osmiure et sables
- II. Iridium et platine
- III. Palladium et or
- IV. Rhodium et cuivre
- V. Fer.

Les opérations à faire pour aboutir au résultat cherché, se succèdent dans l'ordre suivant:

I. *Attaque du minerai et dosage de l'osmiure et des sables.* Le minerai (10 gr. au moins) est attaqué par l'eau régale exactement dans les mêmes conditions qu'avec la méthode précédente. Les osmiures et les sables sont séparés par filtration, et après lavage dosés ensemble. Puis l'osmiure est fondu avec de l'argent métallique et de l'anhydride borique, et on procède comme il a déjà été indiqué; les sables se dosent par différence.

II. *Précipitation de l'iridium et du platine.* Le filtrat des sables et de l'osmiure est évaporé à fois répétées au bain de sable avec de l'acide chlorhydrique, pour chasser les produits nitreux, puis on dissout le résidu dans l'eau chaude, et peroxyde le liquide pendant une demi-heure par un courant de chlore. On concentre ensuite au bain d'air à la température de 38—42 °, qui, en aucun cas, ne doit être dépassée, jusqu'à ce que la masse soit de nouveau pâteuse; ce traitement a pour but de maintenir tout l'iridium à l'état de tétrachlorure IrCl_4 , et d'empêcher la réduction de l'or, et la formation de certains sels basiques. On ajoute ensuite 25—30 gr. de chlorure d'ammonium par petites portions. Tout le platine et l'iridium sont précipités comme sels doubles. On filtre, après deux jours, et lave à froid avec une solution saturée de chlorure ammonique, dont il faut de 500—600 cm^3 , jusqu'à cessation de la réaction du fer au sulfocyanure. On ajoute sur le filtre un peu d'alcool, réévapore à sec le filtrat, reprend le résidu par l'eau, et ajoute cette solution à la première. Le filtre et son contenu sont alors incinérés avec précautions dans

¹⁾ *V. Thuringer*. Sur deux nouvelles méthodes de dosage et de séparation du palladium et sur une modification de la méthode d'analyse du minerai de platine. Thèse, faite sous la direction du prof. *Duparc*, Genève 1914.

un four à moufle; la mousse est triturée avec de l'acide chlorhydrique dans une capsule de porcelaine pour enlever les dernières traces de fer, puis calcinée dans un courant d'hydrogène; on laisse ensuite refroidir dans l'anhydride carbonique et pèse ensemble l'iridium et le platine.

III. *Séparation de l'iridium et du platine.* La mousse pesée est traitée en capsule de porcelaine par de l'eau régale diluée de cinq fois son volume d'eau, à une température qui ne doit pas dépasser 50°, et en couvrant la capsule pour éviter l'évaporation. On répète l'opération en renouvelant de temps en temps le liquide, jusqu'à ce que une digestion subséquente pendant 12 heures avec du liquide frais, ne produise plus aucune attaque. On lave le résidu avec de l'acide chlorhydrique à 1 %, filtre, lave, et calcine dans l'hydrogène, en achevant dans l'acide carbonique. Le poids obtenu est celui de *l'iridium*.

La dissolution filtrée de l'iridium est précipitée à nouveau par la chlorure d'ammonium comme il a été indiqué, et le *platine* dosé du chloroplatinate comme à l'ordinaire. Il est bon de soumettre ce platine à un second traitement à l'eau régale diluée, pour voir si l'iridium a été totalement séparé.

IV. *Séparation de l'or et du palladium.* Le liquide filtré de la première précipitation au chlorure d'ammonium est porté au bain-marie, puis additionné de 0,75—1 gr. de diméthylglyoxime dissoute dans l'eau bouillante. On chauffe jusqu'à formation d'un précipité jaune brun (ou jaune en l'absence de l'or). Le précipité est filtré, lavé à l'eau légèrement acidulée, séché et calciné dans un creuset de porcelaine taré. La mousse obtenue est redissoute dans l'eau régale, l'acide nitrique est éliminé par évaporations successives avec l'acide chlorhydrique, puis après avoir repris par l'eau, on précipite par le chlorure d'ammonium, pour le cas où un peu de platine aurait passé; celui ci est alors dosé comme de coutume, et son poids ajouté à celui de cet élément qui a précédemment été obtenu. Le filtrat du platine est évaporé à sec, le résidu repris plusieurs fois par l'acide nitrique conc., puis par l'acide chlorhydrique. Après nouvelle évaporation à sec, il est dissous dans l'eau, puis la liqueur est portée à 60° après adjonction de 2 gr. d'oxalate d'ammonium. L'or métallique est totalement précipité au bout de 4—6 heures; on le filtre, lave à l'eau acidulée, sèche, calcine, et pèse comme *or métallique*.

La liqueur filtrée de l'or est neutralisée en partie par l'ammoniaque; la solution faiblement acide est additionnée à nouveau d'un gramme de diméthylglyoxime dissoute dans l'eau bouillante, le précipité jaune formé est filtré, lavé à l'eau acidulée, séché, calciné dans l'hydrogène, puis laissé refroidir dans l'acide carbonique; on a ainsi le *palladium métallique*.

V. *Séparation du cuivre et du rhodium*. Le filtrat de l'or et du palladium est réduit par 50 gr. de zinc puriss. et 50 gr. d'acide chlorhydrique conc. L'opération dure 5—6 heures; les noirs obtenus sont rapidement filtrés, lavés, jusqu'à cessation de la réaction du chlore, puis filtre et précipité sont incinérés dans un creuset de porcelaine taré. Les noirs calcinés sont attaqués par de l'acide nitrique à 50 %, après avoir été triturés en mortier de verre avec cet acide; l'attaque dure 2 heures environ; on décante le liquide clair, puis on répète l'attaque dans les mêmes conditions. Le résidu renferme le rhodium (souvent avec un peu de platine); le filtrat contient tout le cuivre (parfois avec des traces de rhodium); il est évaporé plusieurs fois à sec avec de l'acide chlorhydrique concentré. On reprend par l'eau; le *cuivre* est alors précipité à l'état de sulfocyanure comme à l'ordinaire. Le filtrat du cuivre est évaporé à sec, puis traité par de l'acide nitrique, et ensuite par de l'acide azotique avec précaution, pour décomposer les sulfocyanures. On reprend par l'eau, et réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique. S'il reste des traces de rhodium en solution, ce dernier précipite; il est filtré, calciné, et ajouté au résidu de l'attaque des noirs. Ce résidu est fondu avec du bisulfate de potassium, en prenant certaines précautions; la fusion est maintenue pendant 30 heures environ; le rhodium se dissout intégralement, tandis que les traces de platine et d'iridium qui peuvent éventuellement l'accompagner, restent insolubles. Après refroidissement, la masse fondue est reprise par 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, puis par de l'eau, en chauffant au bain-marie. Le rhodium se dissout complètement, le résidu est filtré, lavé, calciné dans l'hydrogène et ensuite dans l'acide carbonique, puis pesé, et ajouté à la mousse contenant tout le platine et l'iridium, avant la séparation de ce dernier métal par l'eau régale.

La liqueur qui renferme le rhodium est réduite par le zinc; le rhodium en précipite comme noirs; ceux-ci sont filtrés et lavés par trituration avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis calcinés

dans un courant d'hydrogène; on laisse refroidir dans l'anhydride carbonique. On a ainsi le *rhodium pur*.

VI. *Dosage du fer*. Il se fait dans le filtrat des noirs obtenus après la première réduction par le zinc, en portant la solution à un volume connu, dont on prend une partie aliquote, et en précipitant deux fois le fer par l'acétate.

Cette méthode s'est montrée particulièrement exacte, comme on peut le voir par les contrôles suivants.

	Substances pesées	Substances retrouvées à l'analyse
Contrôle No. I.		
Platine . . .	2,030	2,0130
Iridium . . .	0,0916	0,0882
Palladium . .	0,0248	0,0240
Rhodium . . .	0,0624	0,0596
Or	0,0288	0,0282
Contrôle No. II.		
Platine . . .	2,1904	2,1864
Iridium . . .	0,0752	0,0743
Rhodium . . .	0,0252	0,0240
Palladium . .	0,0284	0,0282
Cuivre . . .	0,0802	0,0778
Fer	0,3346	0,3423
Or	0,0310	0,0305

Un autre contrôle a été fourni par l'analyse du platine brut de *Taguil*, faite avec cette méthode par trois étudiants différents de mon laboratoire, sans savoir qu'ils analysaient un même échantillon.

Platine brut de Taguil.

	I		II		III	
	1	2	1	2	1	2
Sables . . .	1,00	1,00	1,00	1,06	1,06	—
Osmiure . . .	1,50	1,57	1,72	1,51	1,28	1,46
Platine . . .	77,12	77,11	77,15	77,23	77,18	77,18
Iridium . . .	—	2,48	2,79	2,33	3,00	2,98
Rhodium . . .	0,76	0,50	0,65	0,50	0,51	0,61
Palladium . .	0,25	0,28	0,27	0,26	0,25	0,27
Cuivre . . .	3,31	3,28	—	—	3,51	3,47
Fer	14,57	14,63	14,70	—	14,92	14,83

La concordance est satisfaisante, surtout en ce qui concerne le palladium et le platine.

Je donnerai enfin pour terminer, les analyses de tous les platines des principaux centres de l'Oural, faites dans mon laboratoire par les deux méthodes qui ont été exposées; ces analyses montrent la grande variété de la composition chimique de ces minerais; les conclusions qui se dégagent de cette diversité de composition ne sauraient d'ailleurs trouver place dans ce travail, mais seront exposées ailleurs ¹⁾.

Tableau de la composition moyenne des platines de l'Oural.

	Osmiure	Pt	Ir	Rh	Pd	Cu	Fe
Taguil D ²⁾	1,37	77,93	2,46	0,50	0,24	3,20	14,21
Rivière Iss D	4,68	84,17	1,37	0,57	0,40	0,55	7,95
Riv. Kamenouchka id.	4,99	82,46	1,79	0,69	0,18	0,54	9,49
Riv. Kitlim id.	0,79	83,50	2,74	0,62	0,28	1,14	11,05
Riv. Tilaï id.	5,22	78,58	1,22	0,58	0,22	1,83	12,20
Riv. Jow id.	20,21	60,39	6,80	0,80	0,19	0,49	11,16
Riv. Solwa id.	3,10	81,87	3,35				
Riv. Omoutnaïa id.	10,44	77,60	6,40	0,42	0,32	1,93	2,48
Riv. Goussewka P	0,28	88,54	1,19	0,82	0,99	0,57	7,51
Riv. Kiedrowka id.	0,72	86,10	4,29				
Riv. Schoumika id.	0,28	85,03	0,24	1,66	1,20	0,70	10,88
Riv. Obleiskaya Kamenka	1,89	78,40	0,97	2,07	1,08	1,30	13,39

Genève, Laboratoire de minéralogie et de chimie analytique de l'Université.

¹⁾ Voir notamment *L. Duparc* et *M. Tikonowitch*. Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du monde (sous presse). Sonor, éditeur, Genève.

²⁾ D signifie platine provenant des dunites, P platine des pyroxénites.

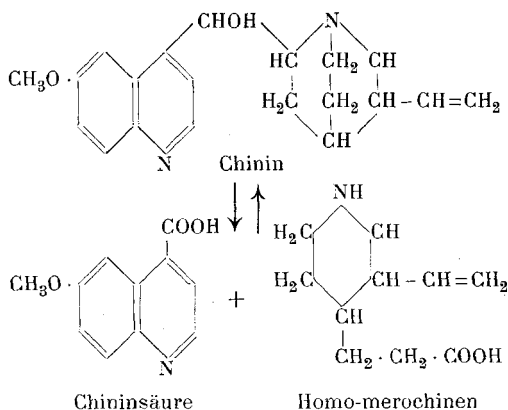
Synthetische Versuche in der Chininreihe I. Synthese des β -Collidins

von

L. Ruzicka und V. Fornasir.

(16. IV. 19.)

Die Molekel der Chinaalkaloide lässt sich nach verschiedenen Methoden in zwei Gruppen von Spaltstücken abbauen: in γ -Chinolinderivate und 3, 4-substituierte Piperidin- bzw. Pyridin-abkömmlinge. Diese Verbindungen waren für die Konstitutionsaufklärung der Chinaalkaloide von grosser Bedeutung und in den letzten Jahren ist es *P. Rabe*¹⁾ und seinen Mitarbeitern gelungen, aus zweien solcher Abbauprodukte wieder ein hydriertes Chinaalkaloid aufzubauen und zwar nach einer Methode, die voraussichtlich auch eine analoge partielle Synthese des Chinins gestatten wird²⁾. Zur Orientierung sei dieser gewissermassen umkehrbare Prozess des Ab- und Aufbaus schematisch angedeutet:

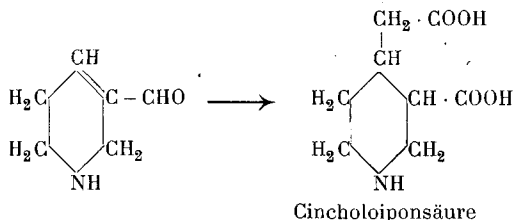


Von den erwähnten beiden Gruppen der Abbauprodukte sind für synthetische Zwecke verwendbare Verbindungen nur in der Chinolinreihe künstlich gewonnen worden, wobei präparativ

¹⁾ *P. Rabe und Kindler*, B. **51**, 1360 (1918) und die vorhergehenden Mitteilungen.

²⁾ Eine weitere derartige Methode wurde kürzlich von *A. Kaufmann* in der diesjährigen Winterversammlung der schweiz. chem. Gesellschaft bekannt gegeben.

hauptsächlich die Herstellung der Chinolin- γ -carbonsäuren durch *A. Kaufmann*¹⁾ in Betracht kommt. Eine Synthese von Verbindungen der zweiten Art (z. B. vom Typus des Merochinens) ist noch nicht gelungen und dürfte auf beträchtliche Hindernisse stossen²⁾; die Einführung der Vinylgruppe in die verlangte Stellung bildet dabei die Hauptschwierigkeit. Leichter zu bewerkstelligen wäre wohl die Herstellung der entsprechenden Dihydroverbindungen vom Typus des Cincholoipons (Dihydromerochinens), und die bisher auf diesem Gebiete bekannt gewordenen Versuche bewegen sich auch ausschliesslich in der letzteren Richtung. So haben *Wohl*³⁾ und Mitarbeiter in zahlreichen Untersuchungen, ausgehend vom 3-Piperideinaldehyd, zwar die Cincholoiponsäure erhalten können, die Methode liess sich aber nicht zur Alkaloidsynthese verwerten.



Noch weiter zurück liegen Versuche, die auf Veranlassung von *W. Königs*⁴⁾ unternommen wurden, zur Synthese des β -Collidins, eines auf verschiedenen Wegen aus der „zweiten Hälfte“ der Chinaalkaloidmolekel entstehenden Körpers, der von *W. Königs*⁵⁾ als geeignetes Ausgangsmaterial für die Alkaloidsynthese angesehen wurde. Auch diese Arbeiten hatten nicht den gewünschten Erfolg, führten aber zur 4-Methylnicotinsäure, die nun *Rabe* und *Kindler*⁶⁾ durch Umwandlung der Carboxylgruppe in Äthyl nach einer noch unveröffentlichten Methode für die Synthese des β -Collidins verwerten wollen. Letzteres dürfte durch Kondensation

1) Zusammenfassend dargestellt in B. 51, 116 (1918).

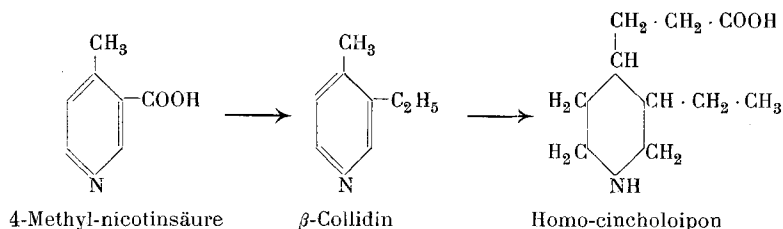
2) Vergl. dazu auch *P. Rabe* und *Kindler*, l. c.

3) Hauptsächlich in B. 40, 4679—4730 (1907); B. 42, 627 (1909); B. 43, 3280 (1910).

4) *Byvanck*, B. 31, 798, 2145 (1898); *Königs*, B. 34, 4336 (1901).

5) A. 347, 188 (1906).

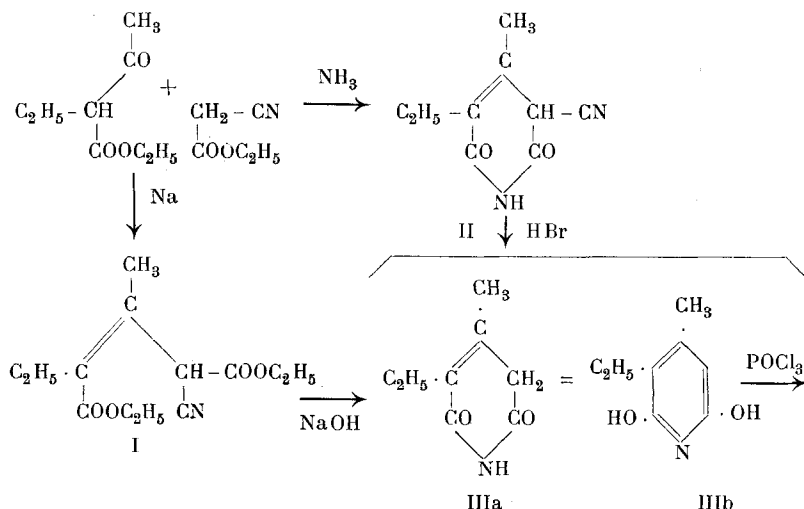
6) Angekündigt in B. 51, 1361 (1918).



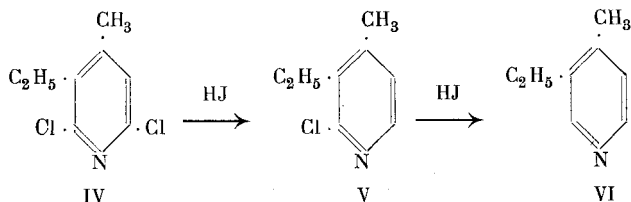
mit geeigneten Aldehyden ins Homocincholoipon überführbar sein — eine Verbindung, die für den eingangs erwähnten Aufbau der Chinaalkaloide nach *Rabe* geeignet wäre.

Für die Synthese der ungesättigten Chinaalkaloide scheinen alle diese Methoden jedoch unbrauchbar zu sein. Im folgenden möchten wir einen Weg beschreiben, der zur Gewinnung sowohl von Verbindungen des Cincholoipon- wie des Merochinotypus führen dürfte.

*I. Guareschi*¹⁾ erhielt bei der Kondensation von Acetessigester und seiner Monoalkylderivate mit Cyanessigester durch Ammoniak Verbindungen von der Konstitution des Glutaconimids, speziell aus Äthylacetessigester das Kondensationsprodukt der Formel II. Dieses konnten wir durch Verseifen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure ins Methyläthylglutaconimid (IIIa) überführen, welcher Körper auch



¹⁾ Referiert in C. 1896, I. 601 und B. 29, R. 654 (1896).



von *Rogerson* und *Thorpe*¹⁾ aus den gleichen Ausgangsstoffen durch vorhergehende Kondensation mit Natrium und Verseifung des entstehenden Cyanglutaconesters I erhalten wurde. Das Verfahren von *Guareschi* scheint uns das präparativ zuverlässigere zu sein. Das Methyläthylglutaconimid, das auch als 2,6-Dioxy-3-äthyl-4-methylpyridin (2,6-Dioxy- β -collidin) (IIIb) aufgefasst werden kann, wäre nun durch Eliminierung der beiden Sauerstoffatome ins β -Collidin (3-Äthyl-4-methylpyridin VI) überzuführen.

Die Umwandlung des einfachen Glutaconimids (2,6-Dioxy-pyridin) ins Pyridin spielte eine Rolle bei der Aufstellung der Pyridinformel und wurde von *Kekulé*²⁾ mittels der Zinkstaubdestillation durchgeführt. Letztere Methode ergibt jedoch bei diesen Körpern — wie wir uns überzeugten — eine äusserst geringe Ausbeute. Es war daher ein anderer Weg geboten, nämlich die Reduktion des Dichlorprodukts mit Jodwasserstoffsäure, die bei Dioxypyridincarbonsäuren wiederholt angewandt wurde.

Die Chlorierung der Dioxypyridincarbonsäuren wird gewöhnlich nach dem Verfahren von *A. W. Hofmann*³⁾ durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf ca. 220° vorgenommen, da bei gewöhnlichem Druck die Oxygruppen nicht angegriffen werden⁴⁾. *K. Bittner*⁵⁾ zeigte im Falle der Citrazinsäure, dass schon Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf die gleiche Temperatur zur Gewinnung der Dichlorsäure genügt. Bezüglich der Chlorierung der Dioxypyridine selbst ist nur bekannt, dass im 2,6-Dioxypyridin²⁾ bei höherer Temperatur durch Phosphorpentachlorid alle Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden, eine Reaktion, die insofern wenig charakteristisch ist, da sie be-

¹⁾ Soc. **87**, 1685 (1905).

²⁾ *Richter*, Org. Chemie, II. Bd. 844 (1913) 11. Aufl. Genauere Angaben liegen über diese Reaktionen nicht vor.

³⁾ B. **17**, 2681 (1884).

⁴⁾ *Guthzeit* und *Dressel*, A. **262**, 89 (1891).

⁵⁾ B. **35**, 2933 (1902).

kanntlich auch beim einfachen Pyridin eintritt. Analoge Eigenschaften zeigte uns das Dioxy- β -collidin, welches sogar schon bei gewöhnlichem Druck durch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid in ein Gemisch z. T. zersetzlicher Produkte übergeht. Dieses Verhalten des Dioxy- β -collidins steht in direktem Gegensatz zu dem der an zahlreichen Beispielen untersuchten α -Monooxypyridine, die bei der erwähnten Reaktion das entsprechende Monohalogenprodukt liefern. Die Gewinnung des gesuchten Dichlor- β -collidins (IV) gelang dagegen nur, und zwar in guter Ausbeute, durch Erhitzen des Dioxykörpers mit Phosphoroxychlorid auf 200—210°.

Bei kurzem Erhitzen des Dichlor- β -collidins mit Jodwasserstoffsäure auf 180° wird nur ein Chloratom glatt reduziert und man kann so das Monochlor- β -collidin in reiner Form isolieren; erteilt man diesem die Formel V, so ist ohne weiteres plausibel, dass durch die Nachbarstellung des Äthyls das Chloratom reaktionsträge wird. Durch längeres Behandeln mit Jodwasserstoffsäure gelingt es, auch das zweite Chloratom zu entfernen und in ergiebiger Weise reines β -Collidin zu erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem bisher nur aus den Chinaalkaloiden zugänglichen Produkte übereinstimmt.

Die Arbeit wird in der eingangs geschilderten Richtung fortgesetzt, wobei an Stelle des Äthyls andere Gruppen in obiges Reaktionsschema eingeführt werden sollen, die an geeigneter Stelle der späteren Reaktionsfolge eine Umwandlung ins Vinyl gesfatten. Ferner soll versucht werden, auch die Zwischenprodukte vom Typus III—V für die Synthese zu verwenden; es ist ja bekannt, dass z. B. Chloratome bei der Reduktion vom Pyridin zum Piperidinring miteliminiert werden. Für die letztere Arbeitsrichtung ist es von Bedeutung, dass nach vorläufigen Versuchen die Methylgruppe im Dioxy- β -collidin sehr glatt mit Aldehyden reagiert.

Experimenteller Teil.

Kondensationsversuche mit Äthylacetessigester.

Es wurden einige Versuche unternommen in der Absicht, Monooxyverbindungen vom Typus III herzustellen, zu welchem Zwecke Acetaldehydammoniak oder Cyanacetaldehydacetal anstatt Cyanessigester zur Einwirkung auf Aethylacetessigester gebracht werden sollten. Das noch unbekannte Cyanacetal war

durch Umsetzung von Bromacetal¹⁾ mit Cyankalium in wässrig alkoholischer Lösung entsprechend der Gewinnung des β -Cyanpropionacetals von A. Wohl²⁾ nicht zu erhalten.

Auch zwischen Äthylacetessigsäureamid und Acetaldehydammoniak tritt in wässrig-ammoniakalischer Lösung (also nach den Reaktionsbedingungen von I. Guareschi³⁾) nicht die gewünschte Reaktion ein. Hantzsch³⁾ gibt an, dass bei dem Versuche, äquimolekulare Mengen von Acetessigester, Äthylacetessigester und Acetaldehydammoniak zu kondensieren, der Äthylacetessigester unverändert bleibt und nur Acetessigester in Reaktion tritt. Wir erhitzen Acetaldehydammoniak mit Äthylacetessigester allein längere Zeit auf 100°. Beim Extrahieren des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure und Uebersättigen der letzteren mit Pottasche wird neben viel unverändertem Äthylacetessigester ein Gemisch basischer z. T. harzartiger Reaktionsprodukte erhalten, von denen ein geringer Anteil bei ca. 90° (12 mm) siedet, ohne die Eigenschaften des gesuchten Oxy- β -Collidins aufzuweisen.

Herstellung des 2,6-Dioxy-3-äthyl-4-methyl-5-cyanpyridins.

(1-Äthyl-2-methyl-3-cyan-glutaconimid, Formel II.)

Versuche, bei der Kondensation von Äthylacetessigester mit Cyanacetamid an Stelle von Ammoniak saure Kondensationsmittel (Acetanhydrid oder Chlorzink) anzuwenden, blieben erfolglos. Dagegen konnte durch Erhitzen der beiden Körper in alkoholischer Lösung unter Druck bei 150° in geringer Menge das Ammoniumsalz des Kondensationsproduktes II infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser isoliert werden.

Da uns die Originalabhandlungen von I. Guareschi⁴⁾ nicht zugänglich waren und in den Referaten⁵⁾ keine genauen Angaben (hauptsächlich bezüglich Ausbeute) vorliegen, so soll unsere Arbeitsweise bei der Reaktion von Guareschi kurz beschrieben werden.

Nach ca. 6-tägigem Schütteln von Äthylacetessigester mit 4 Teilen konzentrierten Ammoniaks wird vom kristallinisch abgeschiedenen 1-Äthyl-2-aminocrotonsäureester abfiltriert (entsprechend der Hälfte des angewandten Äthylacetessigesters), und zur ammoniakalischen Lösung, die die andere Hälfte des Ausgangsstoffes als Amid enthält, wird die berechnete Menge Cyanessigester⁶⁾ zugegeben, der sich rasch auflöst. Es tritt allmählich Braunfärbung ein und nach 2-3-tägigem Stehen beginnt reichliche

¹⁾ Nach den Angaben von Freundler und Ledru, C. 1905, I. 1219, ist das Bromacetal auch sonst für Austauschreaktionen wenig geeignet.

²⁾ B. 39, 1951 (1906). ³⁾ A. 215, 74 (1882).

⁴⁾ Estr. d. Mem. d. Reale Accad. d. Scienze di Torino, II. 46, 1 (1895).

⁵⁾ C. 1896, I. 601 und B. 29, R. 654 (1896).

⁶⁾ Malonester kondensiert sich nach unseren Versuchen bei analoger Arbeitsweise nicht mit Äthylacetessigester.

Flockenabscheidung, die nach etwa 14 Tagen beendet ist, wobei fast die ganze Lösung erstarrt. Durch Abfiltrieren wird das oben erwähnte Ammoniumsalz vom Smp. ca. 315° ¹⁾ als weisse Krystallmasse erhalten. Durch Verdunsten der Mutterlauge am Dampfbade kann noch ein kleiner Rest des Reaktionsproduktes in weniger reiner Form gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt mindestens 85 %. Beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit Salzsäure wird die freie Dioxyverbindung vom Smp. ca. 220° (roh) erhalten.²⁾

Verseifung des 2,6-Dioxy-3-äthyl-4-methyl-5-cyanpyridins (II).

Durch längeres Kochen mit wässriger Natronlauge wird der Körper infolge der Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes nicht angegriffen. Beim Kochen mit viel konzentrierter Salzsäure tritt zuerst Auflösung ein, sobald jedoch das überschüssige Salzsäuregas entwichen ist, scheidet sich wieder der unveränderte Ausgangskörper aus. Sogar mehrstündiges Erhitzen mit der 5fachen Menge konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 120° greift die Cyangruppe nicht merklich an. Erst vierstündige Behandlung in der gleichen Weise bei 150° bewirkt vollständige Verseifung; in der Bombenröhre ist starker Druck vorhanden und der Inhalt ist völlig in Lösung gegangen. Nach dem Abdampfen der Salzsäure am Wasserbade wird der chlorammoniumhaltige Rückstand mit Chloroform heiss ausgezogen und die gelöste Substanz im Vakuum destilliert, wobei das Destillat erstarrte. Schmelzpunkt sowie Mischprobe mit dem unten beschriebenen Dioxy- β -collidin 175° (III).

Am zweckmässigsten, hauptsächlich beim Arbeiten mit grösseren Mengen, ist die Verseifung mit der ca. 8fachen Menge 48 %iger Bromwasserstoffsäure. Es wurde hiezu das Ammoniumsalz angewandt, wie es direkt bei der Kondensation gewonnen wird. Nach 10stündigem Kochen am Rückflusskühler, wobei allmählich Lösung eintritt, wird die Hauptmenge der überschüssigen Bromwasserstoffsäure abdestilliert und der letzte Anteil im Vakuum bei 80° abgesaugt. Wird hiebei nur kurz erhitzt, so besteht der Rückstand neben Bromammonium aus dem krystallwasserhaltigen Bromwasserstoffsalz des Dioxy- β -collidins, das durch Auskochen

¹⁾ Nach Guareschi ca. 300° .

²⁾ Nach Guareschi 234° .

mit Chloroform gewonnen werden kann und bei 80—81° schmilzt. Beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure oder bei 50° geht es ins wasserfreie Salz über, das bei ca. 165° schmilzt.

0,2351 gr Subst. gaben 0,1905 gr AgBr

$C_8H_{12}O_2NBr$ Ber. Br 34,34 %

Gef. Br 34,47 %

Das wasserfreie Salz ist in Chloroform zu schwer löslich, um bequem in der beschriebenen Weise vom Chlorammonium getrennt werden zu können. Auch durch Wasser kann keine Trennung bewirkt werden, da das Bromwasserstoffsalz zwar in Wasser schwer löslich ist, sich jedoch in der bromammoniumhaltigen Flüssigkeit auflöst. Beim Verarbeiten grösserer Mengen wird der Rückstand nach dem Absaugen der Bromwasserstoffsäure (siehe oben) am besten völlig getrocknet, wonach durch Digerieren mit absolutem Alkohol in der Kälte das Bromwasserstoffsalz des Dioxy- β -collidins extrahiert wird. Um daraus das freie Dioxy- β -collidin zu isolieren, wird nach dem Verdampfen des Alkohols der Rückstand in heissem Wasser gelöst und von etwas Schmierien abfiltriert. Nach dem Erkalten scheidet sich dann das Dioxy- β -collidin direkt aus. Aus der Mutterlauge sowie den erwähnten Schmierien kann durch Destillation im Vakuum der Rest gewonnen werden. Die Ausbeute nähert sich der theoretischen. Das so gewonnene Dioxy- β -collidin besitzt die von *Rogerson* und *Thorpe* (l. c.) beschriebenen Eigenschaften. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 175°. In ganz farblosem Zustand kann es nur erhalten werden, wenn es aus schwach saurer (z. B. salzsaurer) Lösung krystallisiert wird; aus neutraler Lösung wird es schwach gefärbt abgeschieden. Die wässrige Lösung färbt sich beim Stehen blau und wird sowohl durch Zusatz von Säure wie Alkali wieder farblos. In alkoholischer Lösung erzeugt Eisenchlorid eine Violettfärbung. Der freie Dioxykörper ist in Alkohol schwerer löslich als das bromwasserstoffsäure Salz, in Chloroform dagegen ziemlich leicht löslich.

0,1221 gr Subst. gaben 0,2812 gr CO_2 und 0,0802 gr H_2O

0,1339 gr Subst. gaben 0,3089 gr CO_2 und 0,0893 gr H_2O

0,2080 gr Subst. gaben 16,05 cm^3 N_2 (15°, 723 mm)

$C_8H_{11}O_2N$ (III) Ber. C 62,75 H 7,19 N 9,15 %

Gef. „ 62,81, 62,92 „ 7,35, 7,46 „ 8,91 %

Chlorierung des Dioxy- β -collidins (III).

a) Mit Phosphorpentachlorid. 1 Mol des Dioxy- β -collidins wurde mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in einem mit Steig-
röhre versehenen Bombenrohr im Ölbad auf 150° erwärmt und
nach beendigter Salzsäureentwicklung die Reaktion im geschlos-
senen Bombenrohr durch mehrstündiges Erhitzen auf 200—220°
zu Ende geführt. Beim Öffnen der Röhre ist starker Druck be-
merkbar. Der Inhalt wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert und
das Reaktionsprodukt im absoluten Vakuum destilliert. Es geht
nur eine kleine Menge eines bei ca. 150° siedenden, hellen, ziem-
lich dünnflüssigen Öles über, das sich schon bei gelindem Er-
wärmen unter Dunkelfärbung zersetzt. Im Destillationskolben
verbleibt ein grosser Rückstand.

0,2403 gr Subst. gaben 9,2 cm³ N₂ (18,5°, 723 mm)

0,2581 gr Subst. gaben 0,6585 gr AgCl

C₈H₆NCly Ber. N 4,7 Cl 60,1 %

Gef. „ 4,1 „ 63,0 %

Es scheint sich also in der Hauptsache ein pentachloriertes
Produkt gebildet zu haben. Ähnlich verlief eine Chlorierung
mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei gewöhn-
lichem Druck.¹⁾

b) Mit Phosphoroxychlorid. Beim Kochen des Dioxy-
 β -collidins mit Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler tritt all-
mählich Auflösung ein und es scheidet sich unter Schwarzfärbung
etwas kohlige Substanz ab. Nach dem Eingiessen auf Eis kann
kein ätherlösliches Reaktionsprodukt gewonnen werden.

Durch Erhitzen des Dioxy- β -collidins mit der doppelten
Gewichtsmenge Phosphoroxychlorid während 4 Stunden auf 200
bis 210°, wobei sich keine Salzsäure entwickelt, wird in guter
Ausbeute das Dichlor- β -collidin erhalten. Isoliert wurde es durch
Versetzen mit Eis und Ausäthern, wobei nur geringe Mengen
kohligter Substanz ungelöst bleiben. Nach dem Trocknen mit
Pottasche wird die bräunlich gefärbte ätherische Lösung hell und
es setzt sich nochmals etwas dunkles Pulver ab. Das in Äther
gelöste Öl geht beim Destillieren im Vakuum ohne Rückstand
vollständig bei 140° (12 mm) über. Die Menge ist gleich der des

¹⁾ Auch durch Phosphortribromid wurde keine eindeutige Reaktion erzielt.

angewandten Dioxykörpers. Das Dichlor- β -collidin ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl von etwas stechendem Geruch; auf die Haut gebracht ruft es Entzündung hervor.

0,1837 gr Subst. gaben 12,7 cm³ N₂ (19°, 731 mm)

0,2665 gr Subst. gaben 18,5 cm³ N₂ (17°, 716 mm)

0,1839 gr Subst. gaben 0,2710 gr AgCl

C₈H₉NCl₂ (IV) Ber. N 7,37 Cl 37,37 %

Gef. „ 7,77, 7,70 „ 37,25 %

Reduktion des Dichlor- β -collidins (IV).

Durch Behandeln mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr tritt in alkoholischer Lösung keine Einwirkung ein, ebensowenig beim Durchleiten von Wasserstoff durch eine mit Platinmohr versetzte kochende Benzollösung der Substanz.

Auch beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure am Wasserbade unter andauerndem Durchleiten von Salzsäuregas bleibt das Dichlor- β -collidin unverändert. Bei längerem Digerieren mit Zinn und konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 100° tritt zwar Reaktion ein, nach dem etwas tieferen unscharfen Siedepunkt des regenerierten Produkts zu urteilen; die Methode ist aber präparativ ebenso wenig geeignet wie die durch Behandeln mit Zinn und Jodwasserstoffsäure.

Monochlor- β -collidin (V). Bei 3—4stündigem Erhitzen des Dichlor- β -collidins mit der 5-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. 1,96) auf 170—180° im Bombenrohr wird viel Jod abgeschieden. Davon wurde abfiltriert und die Lösung mit Pottasche übersättigt und ausgeäthert. Beim Destillieren wird ein farbloses dünnflüssiges nach Pyridin riechendes Öl vom Sdp. 110° (12 mm) erhalten. In einem kleinen Vorlauf konnte durchs Pikrat (siehe unten) etwas β -Collidin nachgewiesen werden.

0,2327 gr Subst. gaben 18,6 cm³ N₂ (14°, 729 mm)

0,2287 gr Subst. gaben 0,2085 gr AgCl

C₈H₁₀NCl (V) Ber. N 9,00 Cl 22,79 %

Gef. „ 9,16 „ 22,54 %

Das Pikrat des in guter Ausbeute entstandenen Monochlor- β -collidins ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei ca. 110°.

Beim analogen Behandeln des Pentachlorprodukts mit Jodwasserstoffsäure wird ein Reduktionsprodukt vom ungefähr gleichen Siedepunkt erhalten, das auch ein ähnlich schmelzendes Pikrat liefert, welches jedoch nach der Mischprobe mit obigem nicht identisch ist.

β -Collidin (VI). Durch etwa 24 stündiges Erhitzen sowohl des Dichlor- wie des Monochlor- β -collidins mit Jodwasserstoffsäure, am besten unter Zusatz von 10—20 % roten Phosphors, wird das Chlor aus der Molekel fast vollständig entfernt. Nach dem Übersättigen mit Pottasche wurde ausgeäthert und beim Destillieren das bei 76—77° (12 mm) siedende β -Collidin in reichlicher Menge erhalten. Es ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl von Pyridingeruch. Je nach der Dauer des Erhitzens mit Jodwasserstoffsäure wird noch mehr oder weniger Monochlor- β -collidin zurückgewonnen.

0,1548 gr Subst. gaben 0,4507 gr CO₂ und 0,1262 gr H₂O

0,1988 gr Subst. gaben 21,05 cm³ N₂ (18°, 716 mm)

C₈H₁₁N (VI) Ber. C 79,34 H 9,09 N 11,57 %

Gef. „ 79,41 „ 9,12 „ 11,69 %

Das gelb gefärbte Pikrat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 147—148° entsprechend den Angaben für das β -Collidin aus den Chinaalkaloiden.

0,0908 gr Subst. gaben 13,2 cm³ N₂ (12°, 723 mm)

C₁₄H₁₄O₇N₄ Ber. N 16,01 %

Gef. „ 16,57 %

Zürich, Chemisches Institut der Eidgenössischen
Technischen Hochschule.

Action de la dépression sur la fixation de l'Azote sous forme d'Oxyde au moyen de l'arc électrique

par

E. Briner et Ph. Naville.

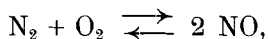
(I. V. 19.)

Des recherches précédentes¹⁾ sur la formation de l'ammoniaque au moyen de l'arc électrique ont mis en évidence l'action très favorable exercée par la réunion des trois conditions de travail suivantes: la mise en dépression du mélange gazeux, l'emploi d'un matériel d'électrodes choisi et la présence d'un très grand

¹⁾ Briner et Baerfuss, Helv. 2, 95 (1919).

excès d'azote. Cette dernière condition doit être tout particulièrement retenue, car, à première vue, elle se trouve en contradiction avec la théorie qui prévoit l'obtention des rendements les plus élevés à partir de mélanges renfermant trois volumes d'hydrogène pour un d'azote.

Il y avait lieu d'examiner jusqu'à quel point ces particularités se reproduisent quand on combine l'azote à l'oxygène par l'action de l'arc électrique, opération qui est si importante au point de vue technique. Dans ce cas, l'équation d'équilibre:

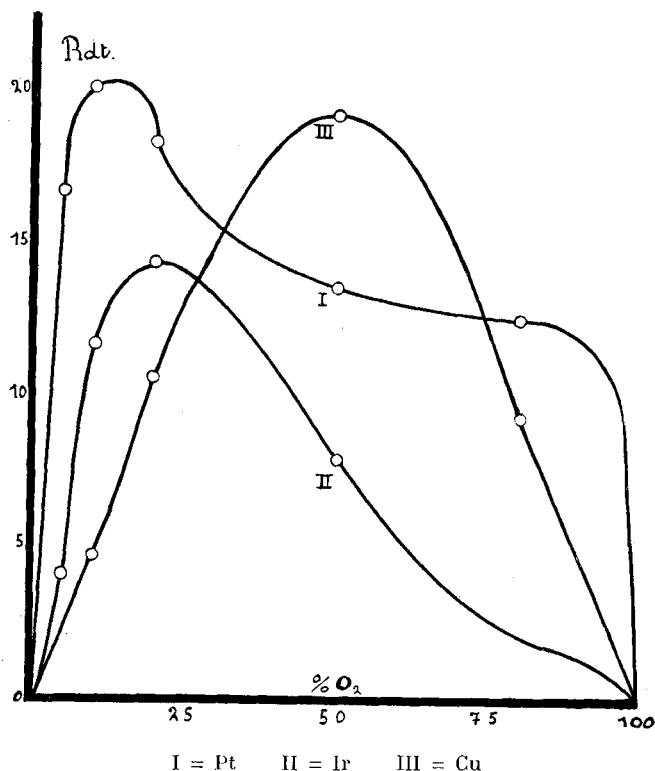


qui a surtout été prise en considération jusqu'ici, comporte un optimum de rendement, lorsque l'on part d'un mélange équimoléculaire d'azote et d'oxygène. De fait, de nombreuses expériences ont confirmé qu'il en était souvent ainsi, et ces prévisions se sont vérifiées également dans certaines opérations effectuées en dépression¹⁾.

Pour atteindre le but proposé, nous nous sommes rapprochés autant que possible des conditions de travail adoptées dans les recherches sur l'ammoniaque citées plus haut. La principale difficulté qui s'est présentée réside dans la détermination de l'oxyde NO formé, qu'il n'est pas facile de retenir en raison de sa grande dilution dans le mélange circulant en dépression. Le seul procédé qui nous ait donné satisfaction et que nous avons adopté, après en avoir reconnu l'exactitude suffisante, consiste à condenser l'oxyde d'azote à des températures inférieures à -200° et à le transformer ensuite en nitrate de soude par absorption dans une solution de peroxyde de sodium à la pression atmosphérique.

Les résultats les plus caractéristiques de nos recherches se rapportent à la variation du rendement énergétique en fonction de la composition du mélange gazeux azote-oxygène soumis à l'action d'un arc très court, à des pressions de l'ordre de 100 mm Hg. Ils sont résumés par le graphique ci-dessous, dans lequel on a porté en abscisses la composition en volumes des mélanges, et en ordonnées, le rendement de l'opération exprimé en gr. HNO_3 par kilowatt-heure.

¹⁾ *Briner et Durand*, C. R. **145**, 248 (1907) et J. ch. phys. **7**, 1 (1909); *Haber et Koenig*, Z. El. Ch. **13**, 724 (1907).



Comme dans la formation de l'ammoniaque au moyen de l'arc, l'optimum de rendement se produit avec les mélanges surazotés lorsqu'on opère en dépression, à l'aide d'électrodes convenables, et ce sont les mêmes métaux qui donnent lieu aux mêmes particularités: le fer et le nickel se comportent normalement (optimum à 50 % d'oxygène); avec le platine le déplacement de l'optimum vers les mélanges surazotés est le plus accusé, puis viennent l'iridium et le cuivre. Mais le phénomène est moins marqué, en ce sens que le travail en dépression avec excès d'azote n'a pas permis de réaliser les améliorations très notables de rendement qui ont été signalées à propos de l'ammoniaque.

Mais plus encore que pour l'ammoniaque, le déplacement imprévu de l'optimum de rendement paraît lié à une réaction localisée dans le voisinage des électrodes. Il se manifeste, en effet, seulement si les arcs sont courts, et d'une façon tout spécialement nette si les électrodes sont parallèles. Dans les fours indus-

triels, où l'on cherche au contraire à donner la plus grande extension possible à l'arc, ce phénomène ne joue pas de rôle important.

Le déplacement de l'optimum de rendement peut s'interpréter, de même que dans la synthèse de l'ammoniaque par l'arc, en admettant que l'oxyde d'azote NO se forme à partir des particules activées et non à partir des molécules N_2 et O_2 ; dès lors si l'azote et l'oxygène, soumis au même traitement, ne s'activent pas au même degré, on conçoit que la composition la plus avantageuse puisse être obtenue à partir d'un mélange différent du mélange équimoléculaire. Il n'y aura donc pas désaccord avec la théorie, si, dans l'application de la loi de *Guldberg* et *Waage*, l'on spécifie bien que *les masses actives sont représentées par les concentrations en particules activées, et non par les concentrations moléculaires de ces éléments.*

Si, d'autre part, le système azote-oxygène se comporte, dans une certaine mesure, différemment du système azote-hydrogène vis-à-vis de l'arc, cela résulte de la stabilité de l'oxyde d'azote, qui, aux températures élevées, est plus grande que celle de l'ammoniaque. Alors que ce dernier corps se forme presque exclusivement en dehors des zones chaudes¹⁾, la part qui revient au phénomène statique, dans le cas de l'oxyde d'azote, devient de plus en plus importante avec l'extension de l'arc en dehors des électrodes, au point de masquer complètement les particularités que l'on a étudiées ici.

Quant à la nature des particules activées, on a invoqué, dans les mémoires relatifs à l'ammoniaque, toute une série d'arguments en faveur de l'hypothèse d'après laquelle celles-ci ne seraient autres que les atomes neutres libérés par l'action dissociante de l'arc sur les molécules. A l'appui de cette hypothèse, il suffit d'ajouter ici que la commune origine de NO et NH_3 trouve une explication rationnelle dans l'exothermicité, très forte selon la règle générale²⁾, de ces deux composés lorsqu'ils sont formés à partir des atomes³⁾. D'ailleurs, la présence favorable d'un excès

¹⁾ *Briner*, *Helv.* **2**, 62 (1919).

²⁾ *Briner*, *J. ch. phys.* **12**, 112 (1914).

³⁾ L'ordre de grandeur de ces chaleurs de formation est de 250 Cal. pour NH_3 et 150 Cal. pour NO; *Briner*, *J. ch. phys.* **13**, 472 et 473 (1915).

d'azote cadre bien avec cette conception, car la molécule d'azote oppose à la dissociation en atomes une résistance beaucoup plus grande que la molécule d'oxygène. Il faudra donc utiliser un mélange surazoté si l'on veut que, lors de la formation de NO, les atomes N et O se trouvent en nombre absolu à peu près égal, de façon à réaliser les conditions de rendement optimum.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université, Avril 1919.

Un mémoire détaillé sur le sujet de cette note paraîtra prochainement dans le Journal de Chimie Physique.

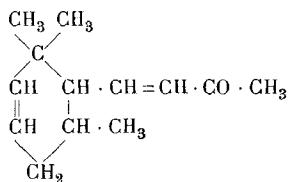
Über die Beziehungen zwischen den Jononen und Iron

von

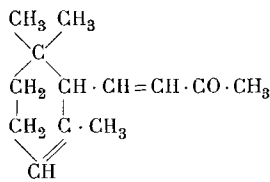
L. Ruzicka.

(5. V. 19.)

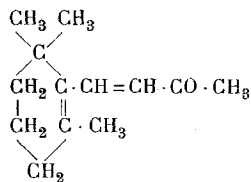
Tiemann und *Krüger*¹⁾ gaben dem von ihnen entdeckten Riechstoff der Iriswurzel Iron die Formel I, wonach sich derselbe von den synthetisch erhaltenen α -Jonon und β -Jonon (II und III) nur durch die Lage der Ringdoppelbindung unterscheiden sollte.



I Iron



II α -Jonon



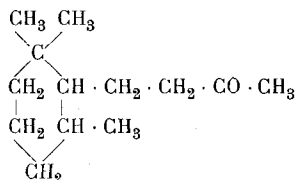
III β -Jonon

Diese Formulierung des Irons beruht hauptsächlich auf den Abbauresultaten des daraus beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehenden Kohlenwasserstoffs Iron, und dann auch indirekt (infolge des ähnlichen Geruchs)²⁾ auf den

¹⁾ B. 26, 2675 (1893). ²⁾ B. 26, 2706 (1893).

Formeln der Jonone¹⁾, die durch direkte Oxydation mit Kaliumpermanganat sichergestellt sind²⁾. Bei der Übertragung der letzteren Arbeitsweise auf Iron konnten *Tiemann* und *Krüger*³⁾ nur Produkte eines weitgehenden Abbaus isolieren, aus denen kein Schluss auf die Konstitution möglich war; die ungünstige Lage der Ringdoppelbindung des Irons lässt derartige Versuche schon von vornherein wenig aussichtsreich erscheinen. Auch bei der Ozonisation besteht aus dem gleichen Grunde die Möglichkeit der Bildung eines Gemisches von Polyaldehyden und -carbonsäuren; unter Anwendung dieser Methode erhielt ich aus Iron keine charakteristischen Spaltstücke.

Da also danach der einzigen direkten Stütze der Ironformel eine Reaktion zugrunde liegt, bei der Umlagerungen möglich sind, so wären weitere Untersuchungen des Irons für die Klarlegung seiner Konstitution sehr erwünscht. Zu diesem Zwecke unternahm ich die katalytische Reduktion des Irons mit Platinmetallen bei gewöhnlicher Temperatur, wobei als gut charakterisiertes Produkt das Tetrahydroiron (IV) erhalten werden konnte.



IV Tetrahydroiron (Tetrahydrojonon)

Dadurch ist auch der exakte chemische⁴⁾ Beweis geliefert, dass das Iron wirklich zwei Doppelbindungen besitzt, denn der Nachweis derselben über das Iron ist insofern unsicher, als sich beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure leicht Doppelbindungen aus einem bicyclischen System bilden können, wie z. B. beim Übergange vom Thujon ins Isothujon und ähnlichen Reaktionen.

Das Tetrahydroiron war noch aus einem anderen Grunde von Interesse. Nach den Formeln für die Jonone und für Iron sollte man erwarten, dass die Tetrahydroderivate dieser Körper

¹⁾ Die Synthese der Jonone aus Citral durch stark saure Reagentien ist für die Konstitution weniger entscheidend.

²⁾ *Tiemann*, B. **31**, 857, 872 (1898).

³⁾ B. **26**, 2683 (1893).

⁴⁾ Bisher nur durch die Molekularrefraktion.

identisch seien bis auf die optische Aktivität: die Jonone sind bekanntlich optisch inaktiv, das Iron besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und ist auch rechtsdrehend. *Skita*¹⁾ gibt nun an, dass die beiden Jonone dasselbe Tetrahydroprodukt liefern, ohne jedoch ein krystallisiertes Derivat zum Vergleich beschrieben zu haben. Die aus diesem Grunde hergestellten Semicarbazone des α - und des β -Tetrahydrojonons sind in der Tat identisch. Dagegen unterscheidet sich das Tetrahydroiron ausser durch seine Rechtsdrehung noch in anderen Eigenschaften vom Tetrahydrojonon: schon sein spezifisches Gewicht ist höher, und, was besonders auffällt, der Siedepunkt des Tetrahydroirons (ca. 143°, 13 mm) liegt um etwa 14° höher als der des Tetrahydrojonons (ca. 129°, 13 mm)²⁾. Da die optische Isomerie keinen Siedepunktunterschied bedingt, so kann ein solcher bei Annahme der gleichen Strukturformel nur auf Cis-trans-Isomerie beruhen. Es wurden bisher bei cis-trans-isomeren cyclischen Verbindungen in zahlreichen Fällen Siedepunktunterschiede³⁾ beobachtet, die aber nie 10° übersteigen und sich gewöhnlich zwischen ca. 4—8° bewegen. Die ausnahmsweise hohe Differenz in unserem Falle dürfte vielleicht durch die relativ lange Seitenkette der Veilchenketone bedingt sein; man besitzt in dieser Beziehung allerdings mangels vergleichbarer Beispiele keinen sicheren Anhaltspunkt.

Zur Entscheidung der Strukturidentität des Tetrahydrojonons und Tetrahydroirons stehen nun zwei Wege offen: Versuche zur gegenseitigen Umwandlung oder Abbau zu gleichen Spaltprodukten. Der erstere Weg blieb sowohl beim Erhitzen mit Salzsäure wie mit Alkali auf höhere Temperatur erfolglos; das Tetrahydroiron wurde so nicht einmal racemisiert. Auch die Abbauversuche durch Oxydation sind in dieser Hinsicht gescheitert. Die gesättigten Veilchenketone sind gegen Permanganat so beständig, dass daneben die zu erwartenden empfindlicheren Oxydationsprodukte⁴⁾ (Geronsäure und 1,1-Dimethyladipinsäure) nicht isolierbar waren. Auch die Oxydationsversuche mit den wässerigen

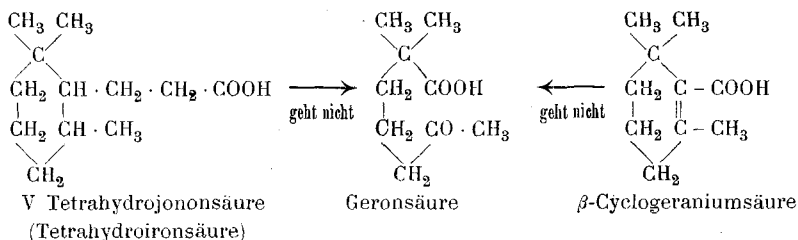
¹⁾ B. 45, 3314 (1912).

²⁾ Nach *Skita*, l. c. 126—127° (13 mm), wohl nicht korrigiert. Obige Siedepunkte beziehen sich auf ein abgekürztes Normalthermometer.

³⁾ Vergl. die Zusammenstellung bei *A. Werner*, Lehrbuch der Stereochemie S. 119 und 161 ff. (1904).

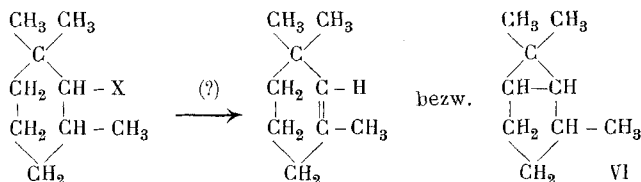
⁴⁾ Vergl. darüber *Tiemann*, B. 31, 853 (1898) und B. 33, 3724 (1900).

Lösungen der Natriumsalze der aus den Ketonen durch Natriumhypobromit gewonnenen Tetrahydrojononsäure und Tetrahydroironsäure (V) zeigten das gleiche Ergebnis. Das Auftreten grösserer Mengen Oxalsäure in allen diesen Fällen deutet darauf hin,



dass zuerst wohl die lange Seitenkette wegoxydiert wird. Der weitere Abbau verläuft dann vermutlich analog wie bei der β -Cyclogeraniumsäure, aus der *Tiemann* und *Schmidt*¹⁾ auch die primären Oxydationsprodukte nicht fassen konnten, obwohl die Bedingungen hier infolge des Vorhandenseins einer Doppelbindung noch günstiger liegen als bei den oben genannten gesättigten Säuren.

Es würde nahe liegen, einen systematischen Abbau der Tetrahydroketone resp. der Säuren zu versuchen, wozu verschiedene Methoden in Betracht kämen; da aber letzten Endes alle solchen Versuche auf eine Abspaltungsreaktion nach einem Schema hinauslaufen müssten,



das ein klassisches Beispiel für die Möglichkeit einer *Wagnerschen* Umlagerung (VI) bietet²⁾, so ist dieser Weg für eine Konstitutionaufklärung zu unsicher.

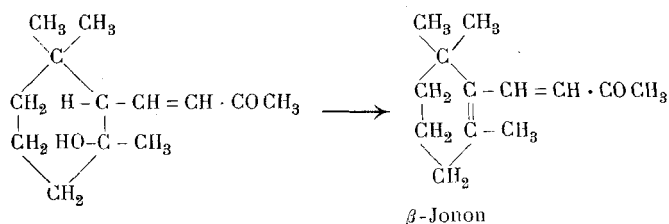
Über das Tetrahydroiron die Konstitutionserforschung des Irons weiter zu verfolgen, hat daher wenig Aussicht auf Erfolg. Am

¹⁾ B. **33**, 3724 (1900).

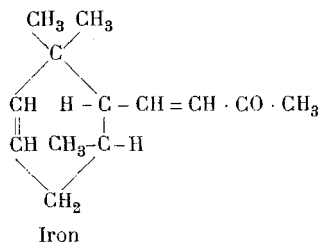
²⁾ In analogen Fällen sind von *Meerwein*, A. **405**, 103 ff (1914) bei der Abspaltungsreaktion tatsächlich nur Umlagerungsprodukte isoliert worden. Vergl. auch *Helv.* **1**, 132 (1918).

zweckmässigsten würde es noch sein, die Ozonisation eventuell unter Verbindung mit anderen Oxydationsmethoden an Hand grösserer Mengen Irons zu untersuchen, die aber zurzeit nicht zu beschaffen sind.

Versucht man nun auf Grund des bisher gewonnenen¹⁾ Materials, unter Annahme der immerhin wahrscheinlichen Ironformel von *Tiemann* und *Krüger*, sich eine Vorstellung über die Unterschiede zwischen den Jononen und Iron zu machen und berücksichtigt hierbei die Bildungsreaktion des β -Jonons, bei der eine Wasserabspaltung stattfindet, so kommt für die Jonone und das



Tetrahydrojonon in erster Linie die Cis-Stellung der beiden Seitenketten an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen in Betracht, für das Iron und Tetrahydroiron dagegen die Trans-Stellung:



¹⁾ Ein Fünfring z. B. kommt für Iron schon deshalb nicht in Betracht, da alle Ironderivate höher siedend als die der Jonone, und sonst allgemein Fünfringe einen tieferen Siedepunkt aufweisen als analoge Sechsringe. Bei einem Siebenring müssten sich wieder leichter Oxydationsprodukte fassen lassen. In diesem Zusammenhange wäre es auch von Interesse, die Konstanten des von *Merling* und *Welde* [A. 366, 199 ff (1909)] gewonnenen synthetischen racemischen Irons kennen zu lernen. *Merling* und *Welde* haben die diesbezüglichen experimentellen Daten dem schon vor zehn Jahren erschienenen theoretischen Teil ihrer schönen Untersuchungen noch nicht folgen lassen, so dass es vorläufig dahingestellt bleiben muss, wie weit das synthetische Iron mit dem natürlichen übereinstimmt.

Experimenteller Teil.

Reduktion des Irons.

Das zu den Versuchen angewandte Iron wie auch die Jonone waren von der Firma *Haarmann & Reimer*, Holzminden, bezogen. Es zeigte den Sdp. von 90—95° bei 0,2 mm (140—145° bei 12 mm) sowie $[\alpha]_D = +33,3^\circ$ in ca. 20 %iger ätherischer Lösung.

a. Mit kolloidalem Palladium. 5 gr Iron wurden in wässrig alkoholischer Lösung nach dem Verfahren von *Skita* mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff geschüttelt beim Druck einer Wassersäule von etwa 30 cm. Die erste Molekel Wasserstoff wurde in ca. 6 Stunden aufgenommen, eine weitere Molekel in zwei Tagen. Nach noch längerem Schütteln wird kein Wasserstoff mehr absorbiert. Der Siedepunkt des entstandenen Tetrahydroirons liegt bei 143—145° (13 mm); es ist ein farbloses Öl von charakteristischem Cederngeruch und entfärbt Brom in Schwefelkohlenstofflösung ziemlich rasch unter Bromwasserstoffentwicklung.

$[\alpha]_D = +25,2^\circ$ (in ca. 6 %iger ätherischer Lösung)

$d_{15} = 0,9274$

0,0967 gr Subst. gaben 0,2806 gr CO₂ und 0,1059 gr H₂O

0,1081 gr Subst. gaben 0,3139 gr CO₂ und 0,1181 gr H₂O

C₁₃H₂₄O (IV) Ber. C 79,58 H 12,25 %

Gef. „ 79,18, 79,21 „ 12,25, 12,23 %

Das Semicarbazon fällt fast momentan aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 202—203°.

0,1101 gr Subst. gaben 16,3 cm³ N₂ (15,5°, 715 mm)

C₁₄H₂₇ON₃ Ber. N 16,60 %

Gef. „ 16,47 %

Bei der Spaltung des Semicarbazons durch Kochen mit Kaliumbisulfatlösung wurde das Keton regeneriert; dasselbe besass den unveränderten Siedepunkt.

0,0863 gr Subst. gaben 0,2522 gr CO₂ und 0,0943 gr H₂O

C₁₃H₂₄O (IV) Ber. C 79,58 H 12,25 %

Gef. „ 79,73 „ 12,23 %

b. Mit Platinschwarz. Auch bei der Reduktion nach der Methode von *Willstätter* mit 1 gr Platinschwarz in ätherischer

Lösung wurden von 5 gr Iron in etwa 10 Stunden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Bricht man nun die Reduktion ab, so erhält man, nach dem Siedepunkt des Ketons und dem Schmelzpunkt des Semicarbazons zu schliessen, das gleiche Tetrahydroiron.

Versuche zur Darstellung des Dihydroirons.

Lässt man etwas weniger als 1 Mol. Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium auf Iron einwirken, so dass noch unveränderte Substanz in der Lösung vorhanden sein muss, und stellt daraus das Semicarbazon her, so zeigt sich die Anwesenheit von Iron durch die entstandenen etwas klebrigen Krystalle an, da das Iron nur ein amorphes, schwer krystallisierendes Semicarbazon liefert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Entfernen des leicht löslichen Ironsemicarbazons lässt sich kein einheitliches Semicarbazon gewinnen. Es besitzt auch frach oftmaligem Umkrystallisieren je nach den einzelnen Fraktionen einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zwischen 170—200°.

Lässt man etwas mehr als 1 Mol. Wasserstoff auf Iron einwirken, so kann man durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Semicarbazons reines Tetrahydroironsemicarbazon von Schmelzpunkt und Mischprobe 202—203° erhalten. Das mit 1 Mol. Wasserstoff behandelte Iron enthält also schon beträchtliche Mengen Tetrahydroiron. Es ist daher auch unsicher, ob Skita¹⁾ bei der analogen Behandlung der Jonone die reinen Dihydrojonone in den Händen gehabt hat, da er keine krystallisierten Derivate beschrieb. Die Ringdoppelbindung des Irons scheint wenigstens teilweise noch vor der der Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffdoppelbindung reduziert zu werden.

Reduktion der Jonone.

Nach Skita²⁾ absorbieren die beiden Jonone beim Schütteln mit kolloidalem Palladium in wässrig alkoholischer Lösung bei 1 Atm. Ueberdruck in etwa einer Stunde 2 Mol. Wasserstoff und liefern ein Tetrahydroprodukt vom gleichen Sdp. 126—127° (13 mm). In essigsaurer Lösung³⁾ wird durch denselben Katalysator (bei hohem Ueberdruck) in etwa vier Stunden unter Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff der Alkohol gebildet, den man statt Hexahydrojonon zweckmässiger als Tetrahydrojonol bezeichnen kann.

¹⁾ B. 45, 3313 (1912). ²⁾ B. 45, 3314 (1912).

³⁾ B. 48, 1490 und 1495 (1915).

a. Mit kolloidalem Palladium. Bei gewöhnlichem Druck verläuft die Wasserstoffaufnahme nach meinen Versuchen wesentlich langsamer. So waren z. B. für die Reduktion von 28 gr β -Jonon (Sdp. 135—140°, 16 mm) zu Tetrahydrojonon nach dem Verfahren von *Skita* einige Tage nötig. Das erhaltene Reduktionsprodukt siedet bei 131—134° (16 mm) und liefert mit alkoholischer Semicarbazidacetatlösung innerhalb einiger Minuten quantitativ ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 183—184° schmilzt.

0,1220 gr Subst. gaben 0,2964 gr CO₂ und 0,1175 gr H₂O

C₁₄H₂₇ON₃ Ber. C 66,40 H 10,68 %

Gef. „ 66,28 „ 10,76 %

Ein in der gleichen Weise aus α -Jonon (Sdp. 128—130°, 10 mm) hergestelltes Tetrahydrojonon siedete bei 128—130° (14 mm) und liefert ein nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit obigem identisches Semicarbazon. Von zwei verschiedenen Fraktionen des letzteren Tetrahydrojonons wurde das spez. Gew. zu $d_{15} = 0,9158$ und $0,9151$ gefunden.

b. Mit Platinschwarz. Bei der Reduktion nach der Methode von *Willstätter* in ätherischer Lösung mit $\frac{1}{5}$ des Gewichtes Platinschwarz unter Atmosphärendruck werden in etwa 8 Stunden 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen und wenn man jetzt aufarbeitet, kann aus dem Öl das gleiche Semicarbazon erhalten werden. Schüttelt man jedoch weiter, so wird noch 1 Mol. Wasserstoff in etwa zwei Tagen absorbiert und es entsteht das Tetrahydrojonol (Alkohol entsprechend Formel IV) vom Sdp. 142—143° (17 mm). Es ist dickflüssiger als das Keton, liefert kein Semicarbazon und zeigt schwachen Cederngeruch von einer angenehmeren Nuance als der des Ketons.

$d_{15} = 0,9144^1)$

0,0832 gr Subst. gaben 0,2400 gr CO₂ und 0,0974 gr. H₂O

C₁₃H₂₆O Ber. C 78,77 H 13,13 %

Gef. „ 78,70 „ 13,10 %

Auch aus diesem Beispiele erhellt die wiederholt beobachtete energischere Reduktionswirkung von Platinschwarz im Vergleich zum kolloidalen Palladium, das nach den Angaben *Skitas* in wässrig alkoholischer Lösung sogar bei 1 Atm. Überdruck Tetrahydrojonon nicht mehr weiter reduziert.

¹⁾ Nach *Skita*, B. 48, 1490 und 1495 (1915), ist der Sdp. 142—143° (20 mm) und $d_{20} = 0,9126$.

c. Mit Nickel. Wesentlich verschieden verläuft die Reduktion mit dem Nickelkatalysator von *Kelber*¹⁾. 25 gr α -Jonon wurden in einer Lösung von 50 %igem Alkohol einige Wochen mit Wasserstoff geschüttelt unter oftmaligem Zusatz von je 10 gr des 20 %igen Katalysators (auf Klärerde niedergeschlagen). Die Wasserstoffaufnahme verlief sehr langsam und war nur kurze Zeit nach dem erneuten Katalysatorzusatz einigermaßen von Bedeutung. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs konnte so nicht genau bestimmt werden. Das derart behandelte Öl zeigte den Sdp. 135—140° (14 mm), ist dickflüssiger als das Tetrahydrojonon und lieferte keine Spur Semicarbazon. Es wurde danach anfangs für Tetrahydrojonol angesehen und sollte durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung auf dem Wasserbade ins Keton übergeführt werden. Das Oxydationsprodukt zeigt fast quantitative Semicarbazonbildung; letzteres wurde durch Destillation mit Wasserdampf mit Kaliumbisulfatlösung gespalten. Das erhaltene Keton ist dünnflüssig, im Geruch verschieden vom Tetrahydrojonon und siedet bei 130—132° (14 mm).

$$d_{15} = 0,9240$$

0,1204 gr Subst. gaben 0,3550 gr CO₂ und 0,1252 gr H₂O

0,1324 gr Subst. gaben 0,3898 gr CO₂ und 0,1381 gr H₂O

C ₁₃ H ₂₂ O	Ber. C	80,41	H	11,34 %
Gef. „	80,44,	80,32	„	11,63, 11,67 %

Das daraus quantitativ entstehende Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 166—168° und zeigt die Zusammensetzung des Dihydrojononsemicarbazons.

0,1061 gr Subst. gaben 0,2590 gr CO₂ und 0,0972 gr H₂O

C ₁₄ H ₂₀ ON ₃	Ber. C	66,92	H	9,96 %
Gef. „	66,61	„	10,25 %	

Es liegt hier wohl ein ziemlich reines Dihydrojonon, C₁₃H₂₂O, vor und der ursprünglich bei der Reduktion entstandene Alkohol wäre als Dihydrojonol aufzufassen. Der Nickelkatalysator scheint also die Reduktion der Carbonylgruppe vor der einen Kohlenstoffdoppelbindung im α -Jonon (wahrscheinlich der im Ringe) zu begünstigen. Ein ähnlicher Fall ist meines Wissens bei katalytischen Reduktionen bisher noch nicht

¹⁾ B. 49, 55, 1868 (1916).

beobachtet worden. Dass der Nickelkatalysator auch sonst Carbonylgruppen leicht angreift, wurde kürzlich von *Rupe, Werder und Takagi*¹⁾ beim Camphoryliden-3-aceton gezeigt.

d. Mit Zink und Natronlauge. Schliesslich wurde noch versucht — in der Erwartung, etwa ein isomeres Tetrahydrojonon zu gewinnen —, das β -Jonon durch Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade zu reduzieren. Hierbei entstehen als Hauptprodukt Harze und nur ca. 20% des Reaktionsprodukts sieden unscharf zwischen 100–150° (12 mm), besitzen einen angenehmen charakteristischen Geruch und wurden nicht weiter untersucht.

Tetrahydroironsäure (Formel V).

9,5 gr Tetrahydroiron wurden mit einer Lösung von Natriumhypobromit (dargestellt aus 50 gr Natriumhydroxyd in 500 cm³ Wasser und 50 gr Brom) in 2 Portionen je 5–6 Stunden unter Dampfheizung geschüttelt. Die eisgekühlte Lösung wurde mit überschüssigem Natriumbisulfit versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und bei 15 mm destilliert. Neben unverändertem Tetrahydroiron erhält man 5,5 gr der Säure vom Sdp. 185–190°; dieselbe erstarrt fast ganz (Smp. roh ca. 80°) und ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Mit Natronlauge bildet sie eine seifenartige Lösung, woraus das Natriumsalz durch Kochsalz gefällt werden kann.

0,0998 gr Subst. gaben 0,2669 gr CO₂ und 0,1007 gr H₂O.

C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Ber. C 72,73	H 11,11 %
	Gef. „ 72,98	„ 11,28 %

Tetrahydrojononsäure (Formel V).

Kleinere Mengen lassen sich nach der für die Tetrahydroironsäure beschriebenen Methode herstellen. Sollen grössere Mengen auf einmal gewonnen werden, so ist zu beachten, dass das in Alkali nur schwer lösliche Natriumsalz der Tetrahydrojononsäure ausgeschieden wird und das Tetrahydrojonon vor der weiteren Einwirkung des Natriumhypobromits schützt. Man muss daher die Reaktion etwa alle 3 Stunden abbrechen und nach dem Abheben des Öls das darin suspendierte Natriumsalz der Tetrahydrojononsäure durch Schütteln mit Wasser entfernen. Das unangegriffene Keton kann mit derselben Hypobromitlösung weiter geschüttelt werden. Es wurden so aus 25 gr Tetrahydrojonon

¹⁾ Helv. 1, 337 (1918).

durch dreimalige Wiederholung der Operation neben 10 gr unveränderten Ketons 10 gr destillierte Säure erhalten, die ein zähes Öl vom Sdp. 173—178° (12 mm) darstellt.

0,1440 gr Subst. gaben 0,3820 gr CO ₂ und 0,1426 gr H ₂ O			
0,1174 gr Subst. gaben 0,3115 gr CO ₂ und 0,1180 gr H ₂ O			
0,0867 gr Subst. verbrauchten 4,42 cm ³ 0,1-n. Alkali			
C ₁₃ H ₂₂ O ₂	Ber. C 72,73	H 11,11%	Aequ. Gew. 198
	Gef. „ 72,38, 72,46	„ 11,08, 11,26%	„ 197

Oxydationsversuche.

Tetrahydrojonon. 5,1 gr Keton wurden in wässriger Suspension (200 cm³) mit der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat (= 2,8 gr) geschüttelt und nach der in einigen Stunden erfolgten Entfärbung mit weiteren 5,6 gr Kaliumpermanganat wieder bis zur Entfärbung (Dauer 6 Tage) behandelt. Da nach nochmaligem Zusatz von 5,6 gr Permanganat in 6 Tagen keine Entfärbung eintrat, wurde wie üblich aufgearbeitet und dabei 4 gr unverändertes Keton zurückerhalten. Der saure Anteil besteht hauptsächlich aus Oxalsäure.

Die Oxydation des Tetrahydroirons zeigte einen analogen Verlauf.

Tetrahydrojononsäure. Lässt man die drei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat auf die wässrige Lösung des Natriumsalzes der Tetrahydrojononsäure einwirken, so ist nach etwa zweitägigem Schütteln Entfärbung eingetreten und es können reichliche Mengen Oxalsäure nachgewiesen werden. Die Tetrahydrojononsäure ist noch zum grossen Teil unverändert. Es wurden deshalb andere Proben mit viel Permanganat (bis zu 14 Atom Sauerstoff) längere Zeit (bis 10 Tage) geschüttelt; auch so konnte von krystallisierten Säuren nur Oxalsäure gewonnen werden. Die nebenbei entstehenden öligen und zähflüssigen Oxydationsprodukte gaben nur sehr wenig Kupfersalz und kein krystallisiertes Semicarbazon. Beim Destillieren tritt weitgehende Zersetzung ein.

Auch bei der Oxydation der Tetrahydroironsäure wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. In einem Falle konnten hiebei noch geringe Mengen einer bei etwa 180° schmelzenden Säure (Dimethylmalonsäure?) isoliert werden.

Umlagerungsversuche.

Tetrahydroiron. Beim Erhitzen des Ketons mit der fünffachen Menge 15%iger Salzsäure während 6 Stunden im Bombenrohr auf ca. 180° tritt nur schwache Braunfärbung ein. Das regenerierte Produkt ist nach Siedepunkt, Schmelzpunkt und Mischprobe seines Semicarbazons, sowie Drehungsvermögen mit dem Ausgangsketon identisch. Auch nach mehrstündigem Erhitzen des Tetrahydroirons in derselben Weise auf 280° wird daraus das gleiche Semicarbazon erhalten.

Für den Umlagerungsversuch durch Alkali wurde das Keton mit der gleichen Menge 50%iger Kalilauge und der fünffachen Menge Alkohol einige

Stunden auf 150° und dann kurze Zeit bis auf 220° erhitzt (im Bombenrohr), ohne dass im Siedepunkt und Drehungsvermögen des noch unveränderten Teils der Substanz eine Aenderung beobachtet werden konnte; es wird nur ein grosser Teil des Ketons kondensiert.

Tetrahydrojonon bleibt bei ähnlicher Behandlung mit Salzsäure (bei 180°) und Kalilauge (150°) gleichfalls unverändert.

Kurze Zusammenfassung:

Der Unterschied zwischen den Veilchenriechstoffen α - und β -Jonon einerseits und Iron andererseits besteht unter Zugrundelegung der allgemein gebräuchlichen, aber noch nicht streng bewiesenen Ironformel von *Tiemann* und *Krüger* nicht nur in einer verschiedenen Lage der Ringdoppelbindung — wie bisher angenommen wurde —, sondern auch in einer Cis-trans-Isomerie, wobei für die Jonone die Cis- und für Iron die Trans-Stellung der bezüglichen Substituenten wahrscheinlich ist.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über optisch aktive Ketone: Ketone des 1,2,2,3-Cyclopentans

von

H. Rupe und C. A. Kloppenburg.

(12. V. 19.)

Bis vor kurzer Zeit waren optisch aktive Ketone und Diketone der aliphatischen Reihe oder der cyclischen Verbindungen mit extracyclischer Stellung der Ketogruppen kaum bekannt¹⁾. Im Verlaufe unserer Untersuchungen über den Zusammenhang von optischer Aktivität mit chemischer Konstitution erwies es sich aber als notwendig, diese Lücke auszufüllen, da von der Untersuchung dieser Körper, besonders auch im Hinblick auf ihre grosse Reaktions- und Verbindungsfähigkeit, wichtige Aufschlüsse

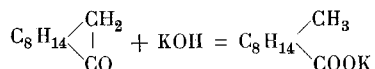
¹⁾ Die Konstitution des *Pulegon-acetones* von *Barbier*, C. R. **127**, 870 (1890) ist unsicher. Vergl. auch *Winzer*, A. **257**, 317 (1890).

zu erwarten waren. Unlängst sind deshalb von *S. Wild*¹⁾ aliphatische Ketone und Diketone mit dem optisch aktiven Amylrest dargestellt worden und von *Werder* und *Takagi*²⁾ einige Ketone des Camphers. Wir möchten jetzt einen weiteren Beitrag zu diesem Kapitel bringen, indem wir, ausgehend von der jetzt leicht zugänglichen Campholsäure (1,2,2,3-Tetramethyleyclopentan-Carbonsäure), einige optisch aktive Ketoverbindungen darstellten. Die Ergebnisse der optischen Untersuchung dieser verschiedenen Ketone sind nicht leicht zu verstehen und zu deuten, wir ziehen es deshalb vor, dieses Thema im Anschluss an weitere Arbeiten, welche gegenwärtig in Angriff genommen sind, später zu behandeln.

Seitdem *Delalande*³⁾ auf sehr mühsame Weise zuerst aus Campher Campholsäure dargestellt hatte, ist diese Substanz häufig Gegenstand der Untersuchung geworden. Sie wurde stets entweder durch Einwirkung von Alkalimetall oder vermittelt Kalischmelze aus Campher erhalten, immer aber waren die Ausbeuten bei diesen Verfahren sehr schlechte, so dass die Säure als schwer zugänglich bezeichnet werden musste. Erst *Guerbet*⁴⁾ ist es vor kurzem gelungen, die Darstellungsmethode so auszuarbeiten, dass Campholsäure jetzt leicht erhalten werden kann. Beim Suchen nach einer leicht zu beschaffenden genügend stark optisch aktiven einbasischen Säure von nicht zu hohem Molekulargewicht — ein Körper von solchen Eigenschaften fehlte bisher noch der experimentellen Stereochemie — wurden wir auf diese Säure aufmerksam. Da in der Mitteilung von *Guerbet* über die Darstellungsweise der Campholsäure fast keine Angaben gemacht werden, ausser der Temperatur der Kalischmelze, so mussten wir das Verfahren selbst ausarbeiten und geben nachstehend unsere Vorschrift.

Campholsäure.

Die Säure entsteht aus Campher mit Kali nach der Gleichung:



Die von *Guerbet* über die Darstellungsmethode gemachten Angaben beschränken sich darauf, dass er angibt, die günstigste

¹⁾ *Rupe* und *Wild*, A. **414**, 111 (1917).

²⁾ *Rupe*, *Werder* und *Takagi*, Helv. **1**, 309 (1918).

³⁾ *Delalande*, A. **38**, 337 (1841). ⁴⁾ *Guerbet*, C. R. **148**, 7 (1909).

Temperatur für die Kalischmelze sei 280—290° und man könne diese in einem Autoklaven ausführen¹⁾.

Wir benützten²⁾, da uns ein geeigneter Autoklav nicht zur Verfügung stand, ein eisernes, an einem Ende autogen zugeschweisstes Rohr von 60 cm Länge und 3 cm innerer Weite, zum Verschlusse diente ein aufschraubbarer Deckel, in dem innen zur vollkommenen Abdichtung eine Kupferplatte angebracht war. Die Röhre wurde beschickt mit 50 gr Campher und 100 gr Ätzkali, das vorher geschmolzen und in die Röhre gegossen wurde. Dann wurde 20 Stunden auf 280—290° erhitzt; nach dieser Zeit finden sich nur noch sehr kleine Mengen Campher unverändert in der Schmelze vor. Das wichtigste ist das, dass beim Arbeiten in einem gewöhnlichen Schiessofen die Ausbeuten an Campholsäure schlecht sind, man erhält nicht mehr als 30 % der Theorie, man muss einen Schüttelofen anwenden, in welchem das Rohr während der ganzen Dauer des Erhitzens langsam auf und ab bewegt wird, dann aber erhält man 90 % der theoretisch möglichen Menge. Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salzsäure grösstenteils abgesättigt und filtriert, worauf Kohlendioxyd eingeleitet wird. Wie nämlich *Guerbet* fand, bildet sich bei der Kalischmelze des Camphers neben der Campholsäure noch in kleiner Menge die Isocampholsäure, durch Kohlensäure wird nur die erste ausgefällt, die viel stärkere Isosäure aber erst durch Mineralsäure. Die in weissen Flocken ausgeschiedene Campholsäure wird abgesogen, gewaschen und nach dem Trocknen unter vermindertem Drucke destilliert. Sie siedet unter 12 mm Druck bei 146° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer blendend weissen, harten, krystallinischen Masse vom Smp. 105°. In der Regel konnten aus 50 gr Campher 42 gr Campholsäure und 8 gr Isocampholsäure erhalten werden³⁾.

Campholsäure-Äthylester.

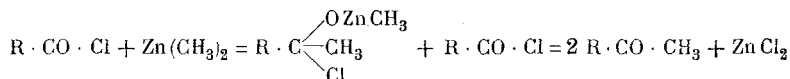
Schon von *Kachler* wurde die Beobachtung gemacht, dass die Ester der Campholsäure sich nicht direkt, z. B. mit Alkohol

¹⁾ Wir fanden später erst eine Angabe von *O. Wallach* und *Wienhaus* (A. 369, 73 (1909), die Fencholsäure und Campholsäure durch Kalischmelze nach *Guerbets* Methode bei einer Temperatur von 220—240° darstellten.

²⁾ Siehe auch *O. Jantsch*, Diss. Basel 1917.

³⁾ Ueber die Reindarstellung der Isocampholsäure wird später berichtet werden.

Acetessigester-Derivate der Campholsäure in Betracht, welche aber recht umständlich ist, oder aber das Verfahren, das auf der Einwirkung der Säurechloride auf Zinkmethyl¹⁾ beruht. Mit diesem erzielten wir recht gute Ausbeuten.



Während die Darstellung des Zinkaethyles verhältnismässig leicht und bequem verläuft, findet man über die Darstellung des Zinkmethyls und über das Arbeiten damit sozusagen nichts in der Literatur. Die Hauptschwierigkeit, welcher wir zuerst begegneten, lag darin, dass, während die Zersetzungstemperatur des Zinkaethyljodides (170°) weit über der Temperatur liegt, bei der dieser Körper sich bildet (Sdp. des Aethyljodides 72°), diese beiden Temperaturen für das Zinkmethyljodid sehr nahe bei einander und unter 100° liegen. Daher kommt es, dass beim Kochen von Zinkkupferpaar mit Methyljodid im offenen Kolben mit Rückflusskühler das zunächst entstandene Zinkmethyljodid sich schon zu einem grossen Teile zu Zinkdimethyl zersetzt und, da dessen Sdp. von 46° nahe bei dem des Methyljodides liegt (42,3°) und da es ferner ungemein flüchtig ist, so gehen bedeutende Mengen Zinkalkyl verloren. Die Herstellung grösserer Quantitäten Zinkmethyl gestaltet sich aber einfach und praktisch, wenn man sich einer kleinen Bombe bedient. Die von uns benützte ist aus Stahl gebohrt, Wanddicke 10 mm, Inhalt 120 cm³. Als Verschluss dient ein massiver Stöpsel, in welchen ein Ventil mit Hahn und Ablassrohr eingefügt ist, der Stöpsel wird eingeschraubt, zur vollständigen Abdichtung wurde ein Ring aus Weichkupfer angewendet, der in eine ausgebohrte Rinne zwischen Verschluss und Bombenkörper zu liegen kommt und durch das Einschrauben des Stöpsels festgepresst wird²⁾. Der Apparat wird mit 60 gr Zinkkupferpaar und 71 gr Methyljodid beschickt; um ein Zusammenballen der Masse zu verhindern, werden noch Stahlspäne dazugegeben. Dann erhitzt man die Bombe, nachdem sie hermetisch verschlossen

¹⁾ Nachdem diese Arbeit schon seit einem halben Jahre abgeschlossen war, erschien eine interessante Arbeit von *H. Meerwein*, A. 417, 270 (1918), der auf dieselbe Weise dieses Keton erhalten hat.

²⁾ Der Apparat wurde vom Mechaniker unseres Institutes, *A. Kohler*, angefertigt.

wurde, während 24 Stunden im siedenden Wasserbade. Bei dieser Arbeitsweise wird das Methyljodid vollkommen ausgenützt und es geht kein Zinkmethyl verloren.

Um nun dieses selbst zu erhalten, wird die erkaltete Bombe an einem Stativ befestigt, ihr Ableitungsrohr wird mit Hilfe eines gebogenen Vorstosses mit einem gläsernen Schlangenkühler verbunden, der durch ein Gefäss hindurchgeht, das mit Eis-Kochsalz-Gemisch gefüllt ist; das Kühlrohr selbst mündet in einen grösseren Filtrierstutzen. Vermittelst eines Glashahnes, der an dem gebogenen Vorstosse angeschmolzen ist, werden Kühler, Filtrierstutzen und Vorlage mit trockenem Kohlendioxyd angefüllt; nun bringt man das Kältegemisch um den Schlangenkühler, schliesst den Glashahn und öffnet den Ventilhahn der Bombe, während man jetzt die Bombe direkt mit einem Bunsenbrenner von allen Seiten erwärmt, leitet man fortwährend Kohlendioxyd in den Filterstutzen, in welchem sich die Vorlage befindet. Zinkmethyl destilliert rasch über, die Ausbeute beträgt 22—24 gr, dies entspricht 90 % der Theorie, eine weitere Reinigung ist unnötig ¹⁾. Das pulverige rückständige Zinkjodid wird natürlich auf Jod verarbeitet.

Zur Darstellung des Ketones wird der das Zinkmethyl enthaltende Kolben in einer Kohlensäureatmosphäre mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen, durch den ein Chlorcalciumrohr und ein Tropftrichter gesteckt sind, verschlossen. Unter Schütteln und guter Kühlung mit Eis-Kochsalz, immer in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, lässt man 95 gr Campholsäurechlorid (für 22 gr Zinkmethyl) langsam zutropfen, die Reaktion verläuft sehr heftig. Man lässt noch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, bringt dann vorsichtig Eisstücke in den Kolben, schüttelt mit Äther aus, wäscht den Äther zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Soda und trocknet über Magnesiumsulfat.

Unter 10 mm Druck destilliert das Keton bei 93—95° über, die Ausbeute beträgt 79 gr, gleich 88,5 % der Theorie. Um die Verbindung für die optische Untersuchung so rein als möglich zu erhalten, wurde sie in ihr Semicarbazon verwandelt und dieses durch Erhitzen mit konzentrierter Oxalsäurelösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf zersetzt, wobei das

¹⁾ Das Produkt enthält nur noch Spuren von Jod.

Keton überdestilliert. Farbloses dünnflüssiges Öl von starkem anhaftendem Geruch nach Cedernholzöl. $d_{4}^{20} = 0,9163$.

0,2295 gr Subst. gaben 0,6600 gr CO₂ und 0,2482 gr H₂O

C₁₁H₂₀O Ber. C 78,49 H 12,01 %

Gef. „ 78,24 „ 12,13 %

Polarisation I ohne Lösungsmittel

		C	D	Hg ¹⁾	F
	α	23,49	29,17	33,98	42,76
$d_{4}^{20} 0,9163$	$[\alpha]$	51,27	63,67	74,17	93,32
5 cm Rohr	$[M]$	86,24	107,12	124,78	157,02

Polarisation II in Benzollösung

		C	D	Hg	F
p = 10,0 %	α	3,83	4,75	5,47	6,83
$d_{4}^{20} 0,8841$	$[\alpha]$	43,45	53,89	62,06	77,49
10 cm Rohr	$[M]$	73,11	90,67	104,41	130,37

Einwirkungsprodukt von Campholsäurechlorid auf Natriummalonsäureester (bezw. Natriumacetessigester).

4,6 gr Natrium werden unter Toluol staubfein gekörnt, mit 250 cm³ Äther übergossen; unter gutem Kühlen und Rühren lässt man 32 gr Malonester zutropfen, dann rührt man noch unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit 6 Stunden kräftig weiter und lässt über Nacht stehen. Darauf lässt man, wieder unter Kühlung und Rühren, 34 gr Campholsäurechlorid zutropfen, die anfangs dicke Masse wird dünnflüssig und gelb. Nach mehrstündigem Stehen zersetzt man mit Wasser, schüttelt mit Äther aus, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert. Unter 11 mm geht die Hauptmenge von 160—195° über, nach mehrmaligem Fraktionieren konnten 19 gr einer von 192—195° übergehenden

¹⁾ Die Linie $\lambda = 546,3 \mu\mu$.

Substanz erhalten werden (dickes Öl). Aus den Analysen ging hervor, dass ein Gemisch von Mono- und Dicumphylmalonsäure-ester entstanden war, deshalb wurde auf eine Trennung der beiden Körper verzichtet und das Produkt verseift, indem 11 gr des Estergemisches mit 10 gr Eisessig, 10 gr reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 gr Wasser während 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden¹⁾. Sodann verdünnte man mit Wasser, machte mit Natronlauge vorsichtig alkalisch, schüttelte mit Äther aus usw. Zwischen 90 und 100° destillierte ein stark riechendes Öl über, es gab ein Semicarbazon, das denselben Smp. von 225° besass wie das Semicarbazon des vermittelst Zinkmethyl dargestellten Ketones.

0,1504 gr Subst. gaben 25,05 cm³ N₂ (23°, 736 mm)

C ₁₂ H ₂₃ ON ₃	Ber. N 18,76 %
Gef. „	18,70 %

Die Ausbeute war sehr unbefriedigend, sie wurde etwas besser, als auf 2 Mol. Natriummalonester 1 Mol. Campholsäurechlorid angewendet wurde; das Einwirkungsprodukt destillierte unter 10 mm Druck von 185—188° und lieferte bei der Verseifung 10 gr Keton (aus 17 gr Campholsäurechlorid). Die Verseifung kann übrigens auch gut durch Erwärmen mit alkoholischem Kali durchgeführt werden. Jedenfalls ist das Verfahren vermittelst Zinkmethyl bei weitem vorzuziehen.

Bessere Resultate als beim Arbeiten mit Malonsäureester erzielt man mit Natriumacetessigester. Mit 26 gr Acetessigester und 4,6 gr Natrium (fein gekörnt) unter 250 cm³ Äther wurde Natriumacetessigester dargestellt, darauf liess man 19 gr Campholsäurechlorid einwirken, die Arbeitsweise war wie oben für Natriummalonester beschrieben. Die Destillation des Reaktionsproduktes unter 10 mm Druck lieferte 24 gr eines gelben, von 168—172° übergehenden Öles; trotz des ziemlich konstanten Siedepunktes war dieser Körper der Analyse nach nicht einheitlich, sondern zweifellos ein Gemenge eines einfach und zweifach substituierten Acetessigesters. Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge verlief glatt und lieferte in ordentlicher Ausbeute das Tetramethylcyclopentan-methyl-keton.

¹⁾ Vergl. *Rupe, Werder und Takagi*, *Helv.* 1, 331 (1918).

Derivate des Tetramethyl-cyclopentan-methyl-ketones.

Semicarbazon. 8,5 gr des Ketones wurden mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 6 gr Semicarbazidchlorhydrat und so viel Alkohol vermischt, dass gerade eine klare Lösung entstand. Dann wurde mit 6 gr festem Kaliumacetat durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation des Semicarbazones, nach zwei Tagen wurde abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Äthylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 8 gr. Schöne weisse quadratische Säulen mit flachen Pyramiden, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Smp. (unter Zersetzung) 226° ¹⁾).

0,1523 gr Subst. gaben $26,45 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (24° , 740 mm)

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ Ber. N 18,76 %

Gef. „ 18,85 %

Oxim. Zu einer Lösung von 16,8 gr Keton in 50 cm^3 Alkohol fügte man eine Lösung von 10 gr Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser und von 16,5 gr Ätzkali in 30 cm^3 Alkohol, gab, um vollkommene Lösung zu erzielen, noch etwas Alkohol dazu und erhitzte während 4 Tagen auf siedendem Wasserbade. Jetzt wurde in Wasser gegossen, unter Kühlung angesäuert, mit Äther ausgezogen und der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der Destillation ging unter 10 mm Druck bei 137° ein gelbes Öl über. Eine Probe auf einem Uhrglase unter Abkühlung mit Alkohol verrieben wurde fest; mit diesen Krystallen angeimpft, erstarrte das ganze Destillat zu einer festen Masse. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden schneeweisse doppelbrechende, anscheinend quadratische Krystalle erhalten, welche einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch besaßen. Smp. $69,5^{\circ}$. Ausbeute: 5 gr.

0,2005 gr Subst. gaben $13 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (22° , 742 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}$ Ber. N 7,64 %

Gef. „ 7,74 %

p-Nitro-phenylhydrazon. Als wir 1,7 gr des Ketones mit 1,5 gr p-Nitrophenylhydrazin in einem Gemische von 50pro-

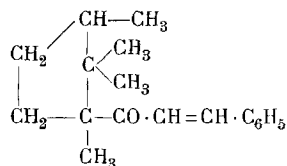
¹⁾ Meerwein a. a. O. fand den Smp. 232° . Wir fanden den Smp. 226° bei sehr langsamem Erhitzen.

zentiger Essigsäure und Alkohol einige Tage stehen liessen, bildeten sich allmählich lange, grünlichgelbe quadratische Krystalle (durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhalten) vom Smp. 134°. Ausbeute: 1,8 gr.

0,1580 gr Subst. gaben 19,8 cm³ N₂ (21°, 738,5 mm)

C₁₇H₂₅O₂N₃ Ber. N 13,96 %
Gef. „ 13,88 %

Benzylidenderivat. Wir vermischten 8 gr des Ketones



mit 5 gr frisch destilliertem Benzaldehyd, 1 cm³ konzentrierter Natronlauge und noch so viel Alkohol, bis alles in Lösung gegangen war. Als sich nach einigen Stunden zwei Schichten bildeten, fügten wir Wasser dazu, schüttelten mit Äther aus und trockneten das Extrakt über Calciumchlorid. Nach dem Verjagen des Äthers wurde unter vermindertem Drucke destilliert; unter 10 mm Druck ging bei 202—205° ein gelbes Öl über, das nach einiger Zeit fest wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir schwach gelbe Krystalle, anscheinend tetragonale, doppelbrechende Pyramiden von oktaëdrischem Habitus, leicht löslich in Äther und heissem Alkohol; sie zeigten den Smp. 45°.

0,1606 gr Subst. gaben 0,4964 gr CO₂ und 0,1354 gr H₂O

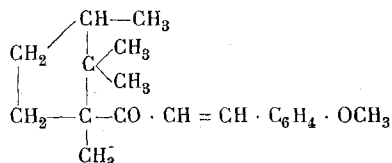
C₁₈H₂₄O Ber. C 84,31 H 9,43 %
Gef. „ 84,29 „ 9,43 %

Polarisation in Benzol

		C	D	Hg	F
p = 10,0 %	α	3,94	4,83	5,47	6,17
d ₄ ²⁰ 0,8896	[α]	44,29	54,29	61,49	69,36
1 dm Rohr	[M]	113,51	139,15	157,59	177,75

Das gleiche Benzylidenderivat konnte auch beim Einleiten von trockenem gasförmigen Chlorwasserstoff in eine gekühlte alkoholische Lösung von Keton und Benzaldehyd erhalten werden.

Kondensation von Anisaldehyd mit Tetramethyl-cyclopentan-methyl-Keton.



Genau auf dieselbe Weise wie mit Benzaldehyd gelang es, auch das Keton (8,4 gr) mit 6,8 gr Anisaldehyd (und 1 cm³ Natronlauge) zu kondensieren. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt destillierte unter 10,5 mm Druck von 234—237⁰ über, erstarrte nachher beim Reiben mit einem Glasstabe und konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schwachgelben, anscheinend quadratischen Prismen gewonnen werden, Smp. 54⁰. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Ausbeute 4 gr.

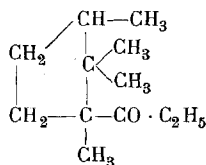
0,1648 gr Subst. gaben 0,4794 gr CO₂ und 0,1354 gr H₂O

C₁₉H₂₆O₂ Ber. C 79,63 H 9,15 %
 Gef. „ 79,61 „ 9,19 %

Polarisation in Benzollösung

		C	D	Hg	F
p = 10,0 %	α	4,52	5,66	6,61	8,08
d ₄ ²⁰ 0,8924	$[\alpha]$	50,65	63,43	74,07	90,54
1 dm Rohr	$[M]$	145,02	181,58	212,07	259,24

1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentan-aethyl-keton.



Das Aethyl-Keton konnte sowohl vermitteltst Zinkaethyljodid und Campholsäurechlorid nach der Methode von *Blaise* und *Maire*

als mit Zinkdiaethyl dargestellt werden; das letztere Verfahren aber gibt weit bessere Ausbeuten.

1. Darstellung vermittelt Zinkaethyljodid. In einen Rundkolben von 500 cm³ Inhalt bringt man 70 gr Zinkkupferpaar (25 % Überschuss), 1 Mol. Aethyljodid = 156 gr, $\frac{1}{2}$ Mol. Essigester = 44 gr und 88 gr reines trockenes Toluol. Die Reaktion beginnt von selbst unter Wärmeentwicklung, doch fängt man bald an, im Ölbad auf 100° zu heizen und geht allmählich bis 120° (Rückflusskühler mit Calciumchloridrohr). Unter zeitweiligem Schütteln des Kolbeninhaltes kann man die Reaktion nach $\frac{3}{4}$ Stunden zu Ende führen; man erkennt das daran, dass nur noch wenig Toluol aus dem Kühler zurücktropft. Nach dem Erkalten dekantiert man rasch in einem trockenen Erlenmeyer-Kolben und wäscht den Rückstand mit Toluol nach, der Kolben ist mit einem Korkstopfen verschlossen, durch den ein Tropftrichter und ein Calciumchloridrohr gesteckt sind. Unter guter Kühlung (Eis-Kochsalz) und kräftigem Schütteln lässt man tropfenweise langsam, da die Reaktion heftig ist, 1 Mol. Campholsäurechlorid (188,5 gr) hinzufließen. Ist alles Säurechlorid eingetragen, so lässt man das Reaktionsprodukt sich auf Zimmertemperatur erwärmen, doch muss sofort wieder gekühlt werden, wenn die Temperatur höher steigt. Nach einer Stunde wird vorsichtig mit Eiswasser zersetzt, verdünnte Schwefelsäure zugegeben, mit Äther ausgeschüttelt, mit Sodalösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Nach dem Verjagen des Äthers destilliert das Keton unter 10 mm Druck von 102—105°. Ausbeute: 95 gr gleich 53 % der Theorie.

2. Darstellung vermittelt Zinkdiaethyl. Auf 1 Mol. Zinkdiaethyl¹⁾ lässt man in demselben Apparate wie er für Zinkmethyl benützt wurde, vorsichtig in einer Kohlensäureatmosphäre unter guter Kühlung — denn die Reaktion ist sehr heftig — 2 Mol. Säurechlorid zutropfen, man lässt dann während einer Stunde bei Zimmertemperatur stehen, das Reaktionsprodukt färbt sich rötlich und wird nach und nach fest. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie, d. h. mit

¹⁾ Dargestellt nach *Rupe*, Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung über organische Chemie. Braunschweig (Vieweg) 1909.

82 gr Säurechlorid wurden 71 gr Keton erhalten. Das rohe Keton wurde durch sorgfältige, öfters wiederholte fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke mit einem Kolonnenapparate gereinigt. Es ist ein farbloses, aromatisch riechendes Öl vom Sdp. 104° unter 10 mm Druck.

0,1626 gr Subst. gaben 0,5258 gr CO₂ und 0,2038 gr H₂O

C₁₂H₂₂O Ber. C 79,12 H 12,08 %

Gef. „ 79,38 „ 12,29 %

Polarisation I ohne Lösungsmittel

		C	D	Hg	F
d ₄ ²⁰ 0,9124	α	23,10	28,81	33,71	42,22
0,5 dm Rohr	[α]	50,64	63,15	73,89	94,08
	[M]	92,28	115,09	134,66	171,46

Polarisation II in Benzol

		C	D	Hg	F
p = 10,0 %	α	3,88	4,83	5,61	7,13
d ₄ ²⁰ 0,8809	[α]	44,05	54,83	63,68	80,94
1 dm Rohr	[M]	80,27	99,92	116,08	147,48

Erstaunlich ist die ungemein geringe Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe in diesem Keton. Trotz aller Bemühungen gelang es uns nicht, den Körper mit Semicarbazid oder Hydroxylamin zu kondensieren¹⁾; bloss die Darstellung eines p-Nitrophenylhydrazones war möglich.

In dem eben genügenden Gemische von 50 %iger Essigsäure und Alkohol löst man 1,5 gr p-Nitrophenylhydrazin und 1,8 gr des Ketones und lässt drei Tage stehen; das Hydrazon scheidet sich allmählich in krystallinischen Krusten aus. Man

¹⁾ Derartig träge reagierende CO-Gruppen finden sich häufig in cyclischer Bindung. Das Carbonyl des Camphers ist bekannt für geringe Reaktionsfähigkeit, die Ketogruppe des Bromfenchons kondensiert sich nicht mit Semicarbazid und Hydroxylamin. Semmler und Bartelt, B. 40, 434 (1907).

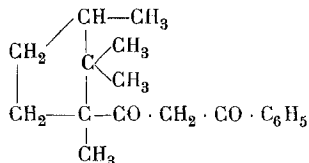
krystallisiert aus verdünntem Alkohol um; gelb-grünes Krystallpulver, anscheinend (unter dem Mikroskop) monokline Krystalle. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Smp. 201°. Ausbeute: 2 gr.

0,1592 gr Subst. gaben 19,8 cm³ N₂ (27°, 736 mm).

C₁₈H₂₇O₂N₃ Ber. N 13,24 %

Gef. „ 13,22 %

Diketon: 1,2,2,3-Tetramethyl-1-benzoyl-acetyl-cyclopentan.



Das Diketon konnte entweder durch Kondensation von Campholsäureester mit nach *Claisen*¹⁾ dargestelltem Natriumaceto-phenon, oder aber durch Einwirkung von Benzoësäureester auf Acetyltetramethylcyclopentan gewonnen werden; die letztere Methode lieferte aber bessere Ausbeuten, so dass nur sie hier beschrieben sein möge²⁾.

In einem mit Calciumchloridrohr verschlossenen Kolben wurden 2 gr unter Toluol feingepulvertes Natriumamid mit 17 gr Acetyltetramethylcyclopentan und 15 gr Benzoësäureaethylester vermischt, unter starker Ammoniakentwicklung erwärmte sich der Kolbeninhalt, so dass von Zeit zu Zeit gekühlt werden musste. Nach dem Stehen über Nacht erwärmte man noch 4 Stunden auf dem Wasserbade, fügte Eiswasser dazu und entfernte unveränderten Benzoësäureester durch Ausschütteln mit Äther. Als dann wurde unter Kühlung mit Essigsäure angesäuert, mit Äther extrahiert und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Das rohe Diketon destillierte unter 10 mm Druck bei 198—204° über. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in das *Kupfersalz* verwandelt, zu diesem Zwecke gab man portionenweise konzentrierte alkoholische Kupferacetatlösung zum Diketon und sorgte durch kräftiges Reiben mit einem Glasstabe, dass die anfangs schmierig

¹⁾ *Claisen*, B. **38**, 702 (1905).

²⁾ Die Einzelheiten der verschiedenen Versuche findet man in der Dissertation des Herrn *Kloppenburger*. Basel 1919.

ausfallenden Teile des Salzes krystallinisch wurden. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt, in wenig Chloroform aufgelöst und mit Alkohol versetzt; das Kupfersalz fiel dann als graugrünes Krystallpulver aus vom Smp. 188°. Das aus der Kupferverbindung rein dargestellte Diketon zeigte unter 10 mm Druck den Sdp. 205°; geruchloses, dickflüssiges, gelbes Öl.

0,1502 gr Subst. gaben 0,4364 gr CO₂ und 0,1205 gr H₂O

C₁₈H₂₄O₂ Ber. C 79,36 H 8,88 %

Gef. „ 79,24 „ 8,97 %

Eine Lösung des Körpers in Alkohol gibt mit Ferrichlorid eine intensive Rotfärbung.

Polarisation I ohne Lösungsmittel

		C	D	Hg	F
d ₄ ²⁰ 1,0500	α	26,35	33,51	39,94	52,98
0,5 dm Rohr	[α]	50,19	63,83	76,08	100,92
	[M]	136,66	173,79	207,15	274,77

Polarisation II in Benzol

		C	D	Hg	F
p = 10,0 %	α	4,03	5,12	6,10	8,07
d ₄ ²⁰ 0,8942	[α]	45,07	57,26	68,22	90,25
1 dm Rohr	[M]	122,72	155,90	185,75	245,73

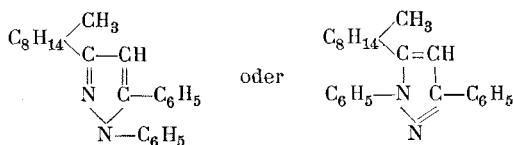
Phenylhydrazinderivat. Zu einer Mischung von 25 gr Diketon und 11 gr Phenylhydrazin gibt man etwas Alkohol, beim Reiben mit einem Glasstabe wird das Gemenge unter Erwärmung fest. Zum Umkrystallisieren löst man in Benzol und fügt Alkohol dazu, die Verbindung kommt dann in langen, weissen, verfilzten Nadeln heraus; sie schmelzen bei 142° und werden beim Reiben stark elektrisch.

0,1524 gr Subst. gaben 11,55 cm³ N₂ (23,0°, 739 mm)

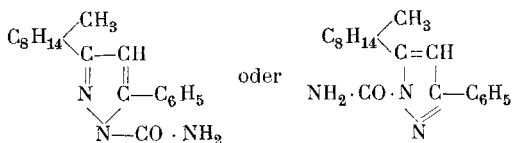
C₂₄H₂₈N₂ Ber. N 8,13 %

Gef. „ 8,25 %

Wie zu erwarten war, ist hier ein diphenyliertes Pyrazol entstanden:



Auch mit Semicarbazid bildet sich eine ringförmige Substanz.



10 gr Diketon, 7 gr Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser gelöst, Alkohol bis zur klaren Lösung und schliesslich 7 gr festes Kaliumacetat werden zusammen gemischt, dann lässt man eine Woche stehen. Auf Zusatz von Wasser fällt ein fester weisser Körper aus; abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird er aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Kurze, anscheinend monokline Prismen, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1601 gr Subst. gaben 19,5 cm³ N₂ (19,0°, 743 mm)

C₁₉H₂₅N₃O Ber. N 13,50 %
Gef. „ 13,62 %

Basel, Organische Abteilung der Chemischen Anstalt.

Über Carbazin-Farbstoffe, eine neue Klasse von Chinonimid-Derivaten.

Zweite Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenylmethans

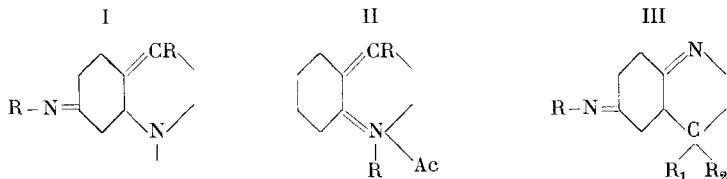
von

F. Kehrmann, Henri Goldstein und Peter Tsehudi.

(24. V. 19.)

Theoretischer Teil.

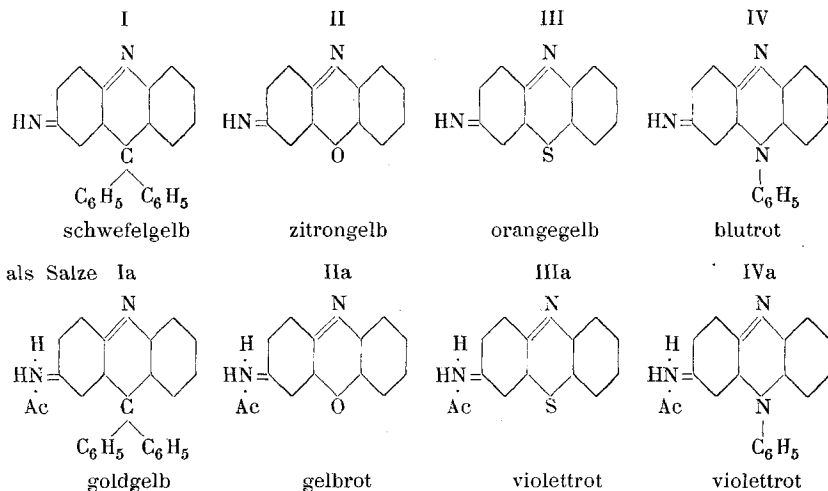
In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir einige Nitro-Derivate beschrieben, die sich vom C-Diphenyl-dihydroacridin ableiten. Wir haben erwähnt, dass die durch Reduktion derselben darstellbaren Amine sich wie Leuko-Verbindungen von Farbstoffen verhalten, in welche sie durch Oxydation übergehen. Wir wollen letztere wegen ihrer offenbaren Analogie mit den Azoxin- und Thiazin-Farbstoffen als „Carbazin-Farbstoffe“ bezeichnen. Ihr Stamm-Leukokörper, das Diphenyldihydroacridin, erhält dann den Namen „Diphenyl-Carbazin.“ Sie haben trotz ihrer Beziehung zum Acridin mit den bekannten Acridinfarbstoffen sehr wenig Ähnlichkeit, was sich ohne weiteres durch die Verschiedenheit der beiderseitigen Chromophore erklärt. Während die Acridin-Farbstoffe entweder die parachinoide Gruppe I oder aber die orthochinoide II enthalten, also Derivate der Chinomethane sind,



befindet sich in den neuen Farbstoffen die Gruppe III. Sie sind also, genau wie die Azin-, Azoxin- und Thiazin-Farbstoffe, Derivate des Chinondiimids und diese Verwandtschaft kommt in den Eigenschaften deutlich zum Ausdruck, so dass wir geglaubt haben, die Namen entsprechend wählen zu sollen.

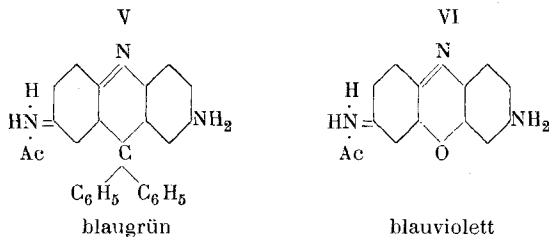
¹⁾ Helv. 2, 315 (1919).

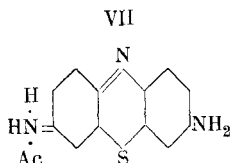
Als ihr Chromogen wird die durch Oxydation des p-Monamins erhältliche schwefelgelbe Chinonimid-Base, resp. deren goldgelbe Salze zu gelten haben (Formel I resp. Ia). Ihnen entsprechen in den Gruppen des Phenazoxins, Thiodiphenylamins und Phenyldihydrophenazins die folgenden Basen (Formel II bis IV) resp. deren Salze (Formel IIa bis IVa).



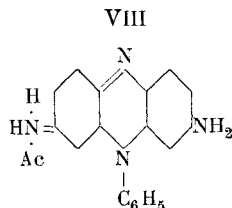
Die Salzbeständigkeit nimmt in dieser Reihe von links nach rechts regelmässig zu und in demselben Sinne auch die Farbtiefe der Basen und deren Salze. Die Carbazin-Base verbindet sich nicht mit Essigsäure, während Aposafranin (Formel IV) leicht ein Carbonat liefert. Interessant ist es ferner, die optische Wirkung der Einführung einer Amino-Gruppe in die zweite p-Stellung zum Ring-Stickstoff in allen 4 Chromogenen zu vergleichen.

Das symmetrische Leukodiamin geht durch Oxydation in blaugrüne Salze (Formel V) über. Die Farben der 4 p-Amido-Farbstoffe in Form der einsäurigen Salze sind alsdann die folgenden:





violettblau

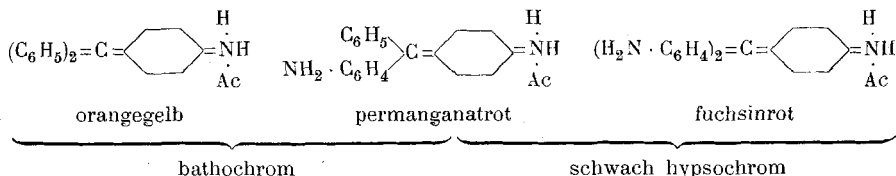


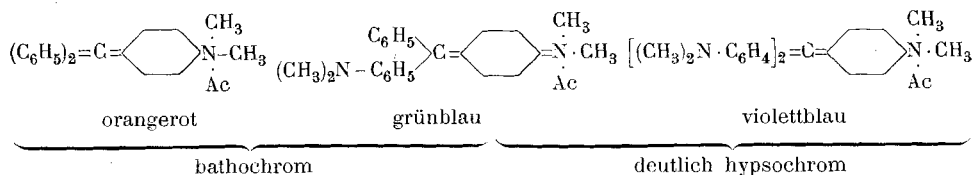
bläulich-scharlachrot

Die Veränderung infolge Einführung der Amino-Gruppe ist also	beim Carbazin von Gelb	nach Blaugrün
„	Azoxin „ Gelbrot	„ Blauviolett
„	Thiazin „ Violettröt	„ Violettblau
„	Safranin „ Violettröt	„ Scharlachrot
	danach beim Carbazin stark	bathochrom
„	„ Azoxin schwächer	„
„	„ Thiazin noch schwächer	„

und wird beim Safranin deutlich hypsochrom. Also je stärker basisch das Chromogen, desto geringer hier der im allgemeinen bathochrome Effekt der p-Amino-Gruppe, welcher beim am stärksten basischen Aposafranin das Vorzeichen ändert und negativ, also hypsochrom wird.

Man kann aus dieser Zusammenstellung schliessen, dass der absolute Wert der bathochromen oder hypsochromen Wirkung der Einführung einer Amino-Gruppe in ein Chromogen im allgemeinen eine Funktion der Basizität des Komplexes sein wird, in welchen sie eingeführt wird. Sie wird um so stärker bathochrom wirken, je schwächer diese Basizität entwickelt ist. Man kann danach sehr wohl den Fall voraussehen, wo diese Wirkung von bathochrom nach hypsochrom umschlagen wird, nämlich überall da, wo man weitere Amino-Reste in ein bereits teilweise mit solchen beladenes, demnach relativ basisches Gebilde einfügt. Eine sehr schöne Illustration hierzu bieten vor allem die Farben der einsäurigen Salze der einfachsten Triphenylmethan-Farbstoffe.





Die so lange auffallend gebliebene Tatsache, dass das grünblaue Malachit-Grün durch Einfügung einer zweiten p-Dimethylaminogruppe zum blauvioletten Krystallviolett wird, erscheint in neuer Beleuchtung. Es ist hier nicht notwendig, die Hypothese der Farben zweiter Ordnung, die in manchen anderen Fällen sich bewährt hat, zur Erklärung heranzuziehen. Der Zusammenhang ist im gegebenen Falle offenbar ein anderer. Man muss vielmehr dem Glauben entsagen, dass die Einführung von Amin-Resten in farbige Komplexe¹⁾ auch nur im Allgemeinen farbertiefend wirken müsse. Ob dieses eintreten wird oder nicht, hängt in allererster Linie von der chemischen Natur dieses Komplexes ab, ferner aber auch noch, wie man dieses bereits erkannt hatte, von dem Ort dieser Einfügung (das rote 2-Aminophenazin wird durch Einführung einer zweiten Amino-Gruppe gelb, wenn die Ortho-Stellung 3 davon betroffen wird).

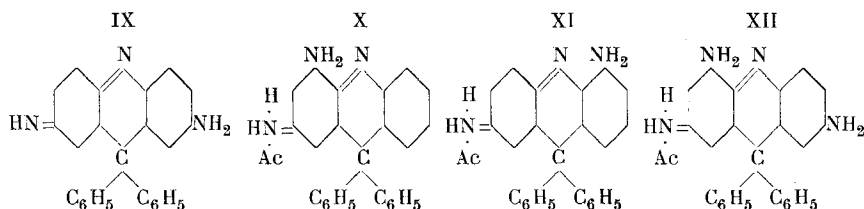
Auch der Übergang des gelben Azobenzolsulfats in das himbeerrote p-Monamin- und das violettrote Di-p-diaminsulfat, alle drei als einsäurige Salze verglichen²⁾, passt gut hierher, insofern als die auxochrome Wirkung der ersten Amino-Gruppe grösser ist, als diejenige der zweiten.

Wir kommen nun wieder auf die Carbazine zurück.

Die den oben erwähnten blaugrünen einsäurigen Salzen entsprechende Chinonimid-Base (Formel IX) ist in ätherischer Lösung gelblichrot und fluoresciert stark gelb. Sie wird schon durch Ammoniumcarbonat völlig aus ihren Salzen abgeschieden. Oxydiert man das durch Reduktion des früher beschriebenen isomeren gelb-roten Dinitrokörpers erhältliche farblose Leukodiamin mit Eisenchlorid, so erhält man einen Farbstoff, der als einsäuriges Salz dunkelolivgrün erscheint. Ihm kommt, wie im Schlusskapitel der Arbeit ausgeführt ist, entweder Formel X oder XI zu. Die entsprechende dunkelkirschrote Base ist noch schwächer wie die vorhergehende, da ihre Salze durch Natriumacetat zersetzt werden.

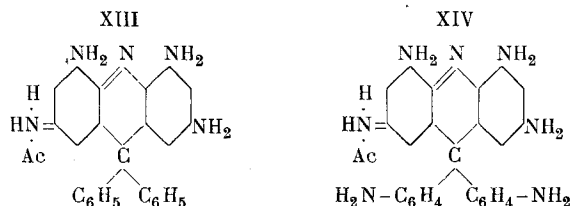
¹⁾ Und wohl auch sonst.

²⁾ Kehrman und Hempel, B. 50, 856 (1917).



Der früher beschriebene Trinitrokörper geht durch Reduktion in ein farbloses Leukotriamin über, welches mit Eisenchlorid oxydiert einen als einsäuriges Salz intensiv und rein violett gefärbten Körper liefert. Dieser entspricht fast sicher der Formel XII. Die Base, welche wohl durch Ammoniak, aber nicht völlig durch Ammoncarbonat aus den Salzen ausgeschieden wird, ist in ätherischer Lösung dunkelorange, aber nicht fluoreszierend. Während demnach in beiden isomeren Monaminen die in das gelbe Chromogen eingeführte erste Amino-Gruppe bathochrom wirkt, wirkt die zweite deutlich hypsochrom, jedoch mit der Einschränkung, dass gleichzeitig damit die Intensität der Auslöschung oder, um die Ausdrucksweise der Färberei-Praxis zu gebrauchen, die Farbstärke eine sehr erhebliche Vergrößerung erfährt. Wie vergleichende Ausfärbungen auf tannierter Baumwolle ergeben haben, steigt die Farbstärke vom Chromogen an gerechnet bis zum violetten Diamin stark an. Sie erreicht hier ein Maximum und sinkt dann bis zum Pentamin allmählich wieder.

Das Leukotetramin gibt bei der Oxydation ein rein blaues einsäuriges Salz von der wahrscheinlichen Zusammensetzung Formel XIII, ebenso das Hexamin ein Salz der wahrscheinlichen Formel XIV, ebenfalls von blauer Farbe. Beiden Salzen entsprechen Imid-Basen, welche aus ihren Salzen nur durch die stärksten anorganischen Basen ganz, oder wie bei Formel XIV, nur unvollkommen in Freiheit gesetzt werden. Ihren violettroten ätherischen Lösungen entzieht destilliertes ausgekochtes Wasser quantitativ die blauen Hydrate.



Sämtliche Farbstoffe gehen unter der Einwirkung überschüssiger mehr oder weniger konzentrierter Säuren, besonders Schwefelsäure, in andersfarbige mehrsaurige Salze über, die meistens durch Wasser leicht hydrolysiert werden. Ueber deren Farbtöne ist im experimentellen Teil das Nötige gesagt.

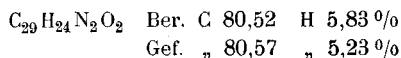
Versuchs-Teil.

Amino-Derivate des Diphenyldihydroacridins.

Die den 6 früher beschriebenen Nitrokörpern entsprechenden Amin-Basen wurden durchweg daraus durch Reduktion, Kochen mit Stannochlorid und Salzsäure unter Zusatz von etwas Zinnmetall, dargestellt. Als Lösungsmittel diente eine Mischung von Alkohol mit mehr oder weniger Benzol, und zwar um so mehr von letzterem, je schwerer löslich der Nitrokörper in Alkohol ist.

Der Mononitrokörper löste sich unter diesen Umständen ziemlich schnell unter Entfärbung auf und das Zinn-Doppelsalz desamins krystallisierte teilweise schon in der Hitze, völlig aber nach dem Abdestillieren des grössten Teiles des Lösungsmittels und Erkalten in farblosen Krystallen. Zur Verwandlung in das Chlorid kochte man diese nach dem Absaugen und Trocknen mit viel Wasser wiederholt aus, wodurch das Zinn als basisches Chlorid ausfiel. Da infolge Hydrolyse etwas organische Base mit niederfällt, muss das zum Auskochen benützte Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt werden. Die vereinigten Auszüge werden mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorhydrat nunmehr frei von Zinn als farbloses krystallinisches Pulver ausfällt; es ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in siedendem löslich, jedoch unter teilweiser Hydrolyse und Ausscheidung der in Wasser ganz unlöslichen Base. Gegenwart von wenig Salzsäure im Überschuss verhindert zwar die Hydrolyse, erschwert aber gleichzeitig die Löslichkeit derartig, dass es verhältnismässig sehr grosser Wassermengen bedarf, um 1 bis 2 gr Chlorhydrat umzukrystallisieren. Ausserdem ist es notwendig, vorher ausgekochtes Wasser zu verwenden, da sich sonst das Salz in Lösung leicht teilweise oxydiert und zersetzt. Zur besseren Charakterisierung wurde ein Teil durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumazetat ins Diacetyl-Derivat verwandelt, welches bei 268° schmelzende, farblose luft-

beständige Krystalle bildet, die in Wasser nicht, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich sind.

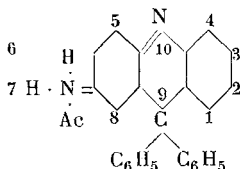


Der symmetrische gelbe Dinitrokörper liefert bei der Reduktion ein in Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwerlösliches, in farblosen Nadeln krystallisierendes Zinndoppelsalz des entsprechenden Diamins. Das Chlorhydrat haben wir nur in Lösung dargestellt und diese durch Oxydation mit Eisenchlorid in den Farbstoff verwandelt; das durch Reduktion des rotgelben unsymmetrischen Dinitrokörpers erhaltene Zinndoppelsalz krystallisiert in farblosen Täfelchen. Beide Salze, wie auch die folgenden, scheiden sich aus warmen Lösungen leicht ölförmig ab, werden aber dann beim Stehen in der Kälte krystallinisch. Auch hier, wie auch in den folgenden Fällen, wurde das Chlorhydrat nur in Lösung erhalten und diente zur Darstellung des entsprechenden Farbstoffs.

Während der Reduktion der höher nitrierten Derivate, vom Trinitro- bis zum Hexa-Derivat, beobachtet man, dass sich die Reduktionslösung zuerst unter Bildung von Zwischen-Produkten, wahrscheinlich Nitroaminokörper, dunkel orange färbt, welche Färbung nachher verschwindet. Die Zinndoppelsalze sind leicht löslich, farblos, schwer krystallisierend; sie wurden nicht gereinigt, sondern durch Schwefelwasserstoff in Lösung entzint und als Chlorhydrate oxydiert.

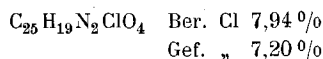
Carbazin-Farbstoffe.

Salze des 9-C-Diphenyl-Carbazimoniums.



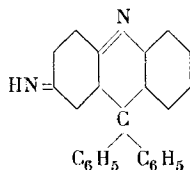
Man erhält die Salze des Chromogens der Gruppe durch Oxydation seines Leukokörpers, des Monaminodiphenyldihydroacridins (Monaminodiphenyl-carbazins) in sauren Lösungen durch Eisenchlorid. Versetzt man eine frisch dargestellte verdünnte wässrige Lösung des Chlorhydrats tropfenweise mit diesem Reagens, so beobachtet man zuerst das Auftreten einer grünen Zwischenstufe (Chinhydron-Salz), welche nach genügendem Zusatz des

Oxydationsmittels rasch verschwindet, um einer intensiven goldgelben Farbe Platz zu machen. Während die Darstellung anderer fester Salze aus dieser Lösung mit Schwierigkeiten verbunden ist, entsteht auf Zusatz von Überchlorsäure-Lösung alsbald ein schwerer, pulvrig krystallinischer rein gelber Niederschlag des Perchlorates, welcher abgesaugt und ohne wesentlichen Verlust zuerst mit verdünnter Überchlorsäure und dann mit reinem Wasser gewaschen werden kann. In kaltem Wasser ist das Salz wenig, mit zitrongelber Farbe, unzersetzt löslich, wird aber durch Erwärmen rasch unter Bildung grünlicher Flocken zersetzt. Alkohol und Eisessig lösen auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht mit grünlich-gelber Farbe; indessen auch hier muss Erwärmen vermieden werden. Zur Analyse konnte das Salz bei 100° getrocknet werden. Es verpufft bei höherer Temperatur.

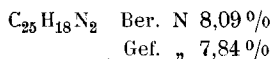


Schwefelsäure von etwa 60 % löst mit kirschroter Farbe, welche nach Zusatz von kaltem Wasser oder Eis in rein hellgelb umschlägt. Schwefelsäure von 90 % oder mehr zerstört dagegen den Körper vollkommen. Entsprechend den beiden Haftstellen des Chromophors existieren also zwei Salzreihen und die Bildung des zweisäurigen roten aus dem einsäurigen gelben ist normaler Weise mit Farbvertiefung verbunden.

9-C-Diphenyl-Carbazim.

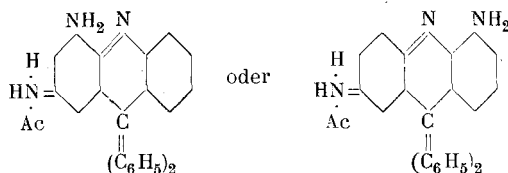


Diese Verbindung krystallisiert in hellgelben kleinen Kryställchen aus, wenn eine Suspension des beschriebenen Perchlorats in wenig Alkohol zuerst bis zur Lösung des Salzes mit wässrigen Ammoniak und dann portionsweise mit Wasser versetzt wird. Sie wird abgesaugt, gewaschen und bei 100° getrocknet.



Ein Umkrystallisieren gelingt nur unter teilweiser Zersetzung und Bildung einer grünlichen Verbindung. Die Substanz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 160°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol mit hellgelber Farbe, löslich in verdünnten Mineralsäuren mit goldgelber Farbe unter Salzbildung, in Essigsäure hingegen ohne Salzbildung. Es handelt sich daher um eine sehr schwache Base.

Salze des 4(?) oder 5(?) Amino-Diphenyl-carbazimoniums

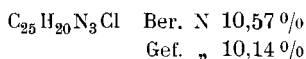


Das Eisenchlorid-Doppelsalz fällt in Gestalt eines dunkel-olivengrünen Niederschlags aus, wenn man die Lösung des Chlorhydrats des entsprechenden Leuko-Amins zuerst mit Eisenchlorid-Lösung in genügender Menge versetzt und dann mit festem Kochsalz aussalzt. Zur Darstellung einer zur Oxydation geeigneten Lösung der Leuko-Verbindung löst man das nach erfolgter Reduktion des rotgelben Dinitro-Körpers ausgeschiedene Zinndoppelsalz in heissem Wasser, entzinnt völlig mit Schwefelwasserstoff, kocht das ausgeschiedene Schwefelzinn zwei- bis dreimal mit Wasser, dem man einen Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, aus und dampft die vereinigten Filtrate auf ein passendes Volumen ein. Genau dasselbe Verfahren wendet man zur Darstellung geeigneter Lösungen der Chlorhydrate der nachfolgend benutzten Leuko-Amine an. In den Fällen, wo die Zinndoppelsalze leicht löslich sind, wird die ganze Reduktionslösung, nach dem Verjagen der Salzsäure auf dem Wasserbade, entzinnt. Das Eindampfen der Filtrate geschieht zweckmässig durch heftiges Einkochen in Glaskolben mit aufgesetztem kleinen Glastrichter¹⁾, der als Ventil dient, wodurch die Oxydation der heissen Lösungen an der Luft auf ein Minimum reduziert wird.

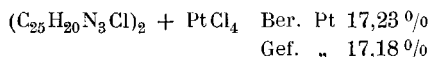
Chlorid. Zu seiner Reindarstellung wurde das vorn erwähnte Eisenchlorid-Doppelsalz abgesaugt, mit wässriger gesättigter Kochsalzlösung und dann mit etwas reinem Wasser ge-

¹⁾ Trichter-Rohr nach unten.

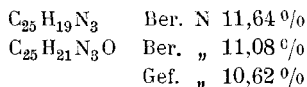
waschen, hierauf in sehr viel Wasser, 500 cm³ auf 0,2 gr, suspendiert, mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzt und die in Gestalt dunkelroter Flocken ausgeschiedene Imid-Base durch Schütteln mit Äther in diesem aufgenommen. Nach dem Abtrennen und Waschen mit Wasser im Scheidetrichter diente die so dargestellte rote ätherische Lösung der Base zur Darstellung der Salze. Schüttelt man sie mit ganz verdünnter Salzsäure durch, so fällt aus der wässrigen Schicht das reine Chlorid als dunkel-olivengrüne krystallinische Flocken, die abgesaugt, mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 95° getrocknet wurden.



Chloroplatinat, erhalten durch Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Platinchlorwasserstoff, bildet kleine dunkelgrüne, in Wasser fast unlösliche Kryställchen, die bei 105° getrocknet und analysiert wurden.



Imid-Base. Die Ätherlösung der Base wurde mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt und die dunkelgrüne saure Lösung des Acetats mit reinem Natriumcarbonat gefällt. Die ausgefallenen dunkelroten Flocken verwandelten sich nach einigen Minuten in feine Krystalle, die abgesaugt und im luftleeren Raum über Calciumchlorid getrocknet wurden.



Wahrscheinlich liegt ein Hydrat der Imid-Base vor, deren Natur im übrigen durch die von den Salzen abweichende rote Farbe und die Ätherlöslichkeit bewiesen wird.

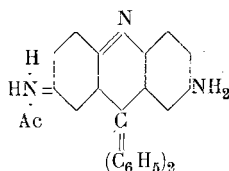
Chlorid und Chloroplatinat sind in kaltem Wasser wenig, etwas mehr bei vorsichtigem Erwärmen mit dunkel-olivengrüner, übrigens wenig intensiver Farbe löslich, das Acetat dagegen leicht löslich. Sie werden schon durch Bicarbonate der Alkalien zerlegt. Die Base ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Äther mit dunkel-kirschroter Farbe ohne jede sichtbare Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rötlichbrauner Farbe in

dünnere Schicht rosa, welche auf Zusatz von wenig Wasser nach zitrongelb, von viel Wasser nach grün umschlägt.

Es existieren danach drei Salzreihen, von denen die zweisäurigen gelben in der Lichtabsorption mit den gelben einsäurigen des Chromogen, die dreisäurigen rötlichen mit den roten zweisäurigen desselben ungefähr übereinstimmen.

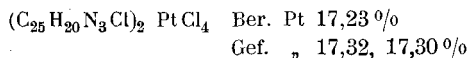
Bei längerem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Kochen der Lösungen, zersetzen sich die Salze unter Bildung dunkelblauer, in Wasser unlöslicher Zersetzungsprodukte.

Salze des 2-Amino-Diphenyl-carbazimoniums.



Die passend eingeeengte Lösung des Leukodiaminchlorhydrats, erhalten durch Reduktion des gelben Dinitrokörpers, wird mit festem Natriumcarbonat nahezu neutralisiert und dann durch Zusatz von Eisenchloridlösung oxydiert. Sobald letzteres nicht mehr reduziert wird, salzt man mit festem Kochsalz aus, saugt ab, wäscht zuerst mit Kochsalz-Lösung, dann mit etwas Wasser, suspendiert den abgesaugten Niederschlag in viel Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt die Imid-Base mit viel Äther aus. Falls, wie dieses bisweilen geschah, die Base aus dem Äther krystallinisch ausfällt, wird sie abgesaugt und mit Äther und Wasser gewaschen. Den im Äther verbliebenen Anteil gewinnt man als Acetat durch Ausschütteln mit etwas verdünnter Essigsäure.

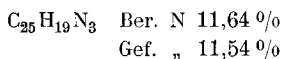
Chloroplatinat. Man stellt es durch Fällen der wässrigen, nicht zu verdünnten Lösung des Acetats mit Platinchlorwasserstoffsäure dar. Es fällt in metallisch grünen Kryställchen aus, die in Wasser etwas mit grünblauer Farbe löslich sind.



Chlorid fällt aus der Lösung des Acetats auf Zusatz von Kochsalz in metallisch grünen Krystallen. Besonders schön krystallisiert erhält man es, wenn man seine kalte konzentrierte alko-

holische Lösung allmählich mit Äther versetzt. Es bildet dann ziemlich grosse Krystallblätter, die einen prachtvollen Messingglanz zeigen. In Wasser, Alkohol und Eisessig ist es gut mit intensiv grünblauer Farbe löslich. Der Farbton gleicht demjenigen von Capri-Blau oder Malachit-Grün. Tannierte Baumwolle färbt es bläulichgrün, ist aber ein nur mässig starker Farbstoff.

Imid-Base. Wenn, wie oben erwähnt, aus Äther krystallisiert, bildet sie goldglänzende kupferrote Blättchen, die in Wasser unlöslich, nicht leicht in Äther, besser in Alkohol mit gelblich-roter Farbe und starker gelber Fluorescenz löslich sind. Sie schmilzt bei 240—250° unter Zersetzung und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



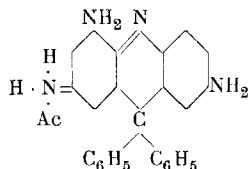
Kocht man die wässrigen Lösungen der Salze, so tritt rasch Zersetzung und Niederschlagsbildung ein, während sie bei Zimmertemperatur recht beständig sind.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe, welche auf stufenweisen Eiszusatz über grün nach blau geht.

Die Basizität ist etwas grösser wie diejenige des Isomeren. Man kann dies dadurch beweisen, dass aus einer Äther-Lösung, welche beide Basen enthält, durch ganz verdünnte Essigsäure zuerst diese und dann auch die andere ausgezogen wird.

Beide vorstehend beschriebenen Farbstoffe lassen sich in Form ihrer zweisäurigen Salze leicht monodiazotieren. Die so entstehenden reingelben Diazo-Lösungen kuppeln mit alkalischem β -Naphtol unter Bildung roter Azokörper. Die Diazo-Lösung des 2-Amins färbt sich auf Zusatz von Ammoniak oder Natriumcarbonat vorübergehend rein violett, dann rot, worauf schnell Entfärbung unter Bildung eines Niederschlags eintritt.

Salze des 2,5-Diamino-Diphenyl-carbazimoniums.



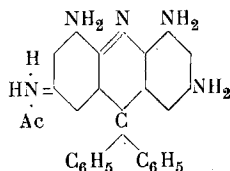
Die Lösung des Leuko-Triamins wird nach dem Neutralisieren mit Eisenchlorid-Lösung oxydiert, wobei sie sich intensiv violett färbt, und mit Kochsalz der Farbstoff völlig als dunkles Pulver ausgesalzen. Zur Reinigung löst man in Wasser von 50—60°, kühlt dann ab, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt die in roten Flocken ausgefallene Base mit Äther aus. Die Lösung ist dunkel-orangerot und ohne Fluorescenz. Im Gegensatz zur Base des 2-Diamins haben wir niemals eine spontane Krystallisation aus derselben beobachtet.

Chlorid. Man schüttelt die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Essigsäure aus, erwärmt diese Lösung auf 80° und versetzt mit etwas gesättigter Kochsalzlösung. Das Chlorid des Farbstoffs krystallisiert dann etwas allmählich in kupferglänzenden ziemlich kompakten Krystallen, die in kaltem Wasser wenig, leicht in siedendem mit tiefer und rein violetter Farbe löslich sind. Es wurde zur Analyse bei 125° getrocknet.

$C_{25}H_{21}N_4Cl$	Ber. N 13,58 %
Gef. „	13,44 %

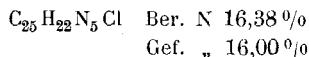
Das Chloroplatinat, aus der wässrigen Lösung des Chlorids gefällt, bildet in Wasser unlösliche, schwarzviolette mikroskopische Krystalle. Schüttelt man die ätherische Lösung der Base mit CO₂-haltigem Wasser, so färbt sich dieses violett unter Bildung des Carbonats. Ganz verdünnte Essigsäure extrahiert aus einer Ätherlösung, welche Diamin neben den Monaminen enthält, zuerst dieses allein, wenn sie in passend beschränkter Menge zur Anwendung kommt. Tannierte Baumwolle wird rein violett angefärbt. Die Lösungen der einsäurigen Salze vertragen ohne Schaden längeres Erhitzen auf 80°, sie sind in der Hitze blauer als in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit bräunlich-gelber Farbe, welche durch stufenweises Verdünnen über rosa nach violett umschlägt.

Salze des 2,4,5-Triamino-Diphenyl-Carbazimoniums.



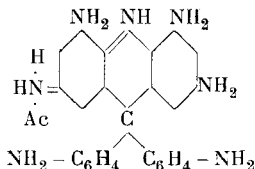
Das Chlorid wird im allgemeinen so dargestellt, wie dasjenige des Diamins, mit dem Unterschiede, dass zur Gewinnung der ätherischen Base-Lösung hier Natronlauge statt Ammoniak angewendet wird.

Man extrahiert die violettrote ätherische Lösung der Base mit Wasser, dem man eine Spur Essigsäure hinzugefügt hat, und fällt die Lösung des Acetats allmählich mit Kochsalz-Lösung. Das Chlorid krystallisiert dann in kupferglänzenden Nadelchen, die in kaltem Wasser wenig, gut in siedendem löslich sind. Die konzentrierte wässrige Lösung ist violettblau, die verdünnte grünlichblau gefärbt. Die Base krystallisiert leicht aus der ätherischen Lösung in bronzeglänzenden Blättchen, die in Wasser blau löslich sind und aus der Luft CO_2 anziehen. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Wasser, so löst sie sich darin fast völlig als blaues Hydrat. Carbonate und Ammoniak zersetzen die Salze nicht. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 120° getrocknet.



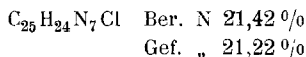
Konzentrierte Schwefelsäure löst mit bräunlichgelber Farbe, welche durch stufenweises Verdünnen über rosa und violett nach rein blau umschlägt. Letztere Farbe erscheint jedoch nur nach völliger Neutralisation der Lösung. Tannierte Baumwolle wird ziemlich rein blau gefärbt.

Salze des Pentamino-Diphenyl-carbazimoniums.



Die nicht zu konzentrierte Lösung des Chlorhydrats des Leukohexamins wird mit Natriumcarbonat bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt. Sie oxydiert sich dann sehr schnell durch Schütteln mit Luft, färbt sich dunkelblau und der Farbstoff krystallisiert grösstenteils als fast schwarzes krystallinisches Pulver aus, das nach beendeter Oxydation abgesaugt wird. Zur Reinigung löst man es in wenig heissem, mit etwas Salzsäure

angesäuertem Wasser, filtriert, macht das noch warme Filtrat mit etwas Ammoniak oder Natriumbicarbonat schwach alkalisch und lässt krystallisieren. Da so dargestelltes Salz bisweilen etwas Carbonat enthält, so löst man es nochmals in kochendem Wasser und versetzt die heisse Lösung mit etwas Kochsalz-Lösung. Das ganz reine Chlorid krystallisiert dann während des Erkaltes in kleinen, fast schwarzen, schwach metallisch glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut in heissem mit dunkelblauer nicht grünstichiger Farbe löslich sind. Zur Analyse wurde es bei 125° getrocknet.

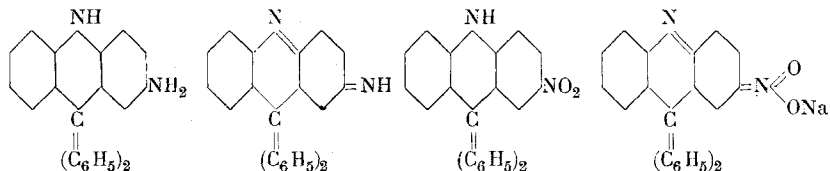


Die Darstellung der Base gelingt nicht, da sie selbst durch Ätz-Alkalien aus ihren Salzen nicht völlig freigemacht wird und aus der Luft auch in ätherischer Lösung schnell Kohlendioxyd anzieht unter Ausscheidung blauen Carbonats. Schüttelt man die rotviolette ätherische Lösung mit wenig Wasser, so geht alles mit blauer Farbe in dieses über, offenbar als wasserlösliches Hydrat. Sogar Gegenwart von etwas Natriumhydroxyd hindert dies nicht. Es handelt sich demnach um eine äusserst starke Base. Tannierte Baumwolle wird dunkel-indigoblau gefärbt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit zitronengelber Farbe, welche durch stufenweises Verdünnen über rosa, violett nach blau übergeht.

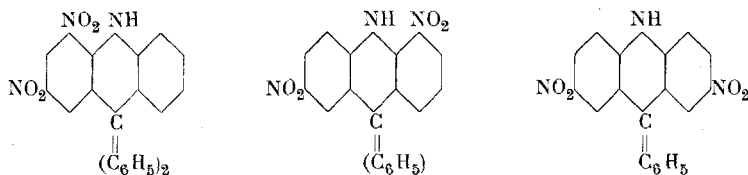
Konstitution der Farbstoffe.

Die Tatsache, dass die durch Oxydation des Leuko-monamins erhaltene Farbbase in der Imid-Form existiert, beweist, dass die Amino-Gruppe und demnach auch die Nitro-Gruppe in para-Stellung zum Azin-Stickstoff steht. Dementsprechend bildet der Nitrokörper mit alkoholischen Laugen ein Nitronsäure-Salz, welches in der Durchsicht (in Lösung) rot gefärbt ist.



Da die beiden Dinitrokörper durch weiteres Nitrieren aus dem p-Mononitro-derivat erhalten werden können, muss in ihnen je eine Nitro-Gruppe in para-Stellung zum Stickstoff stehen; der Ort der andern folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den nachstehenden Überlegungen.

a. Mit Rücksicht auf das bekannte Verhalten des Phenazoxins und des Thiodiphenylamins beim Nitrieren ist es a priori sehr wahrscheinlich, dass auch hier die Nitro-Gruppen zuerst die ortho- resp. para-Stellungen zum Azin-Stickstoff aufsuchen werden. Nimmt man dieses an, so können aus dem p-Mononitroderivat drei verschiedene Dinitroderivate entstehen, nämlich die folgenden



Zwei sind erhalten worden, nämlich ein orangefarbenes und ein rein gelbes.

b. Nun sind in der Gruppe des Phenazoxins und des Thiodiphenylamins die beiden o,p-Derivate farbtiefer (braunrot resp. dunkelrot), wie die beiden Di-p-Derivate (orange-gelb bzw. gelbrot). Findet in der Gruppe des Carbazins dasselbe statt, so muss der gelbe Dinitrokörper das Di-p-derivat sein; für den orange-gelben bleibt dann die Wahl zwischen den beiden übrigen Formeln.

Ferner geben in der Gruppe des Phenazoxins und Thiodiphenylamins gerade die farbtiefern o,p-Derivate farbschwächere Nitronsäure-Salze (rotviolett resp. blauviolett), während die hellern Di-p-derivate beide farbtiefere Nitronate geben (beide grün).

Dasselbe zeigt sich auch in der Carbazin-Gruppe, da das orangerote Dinitro-derivat ein schwach violettes, hingegen das gelbe isomere ein intensiv blaues Nitronat gibt.

c. Das Verhalten der zugehörigen, durch Oxydation der beiden Leuko-diamine entstehenden Chinonimid-Farbstoffe stimmt nun durchaus mit diesen Folgerungen überein.

Aus dem orangegelben Dinitrokörper entsteht ein olivgrünes, farbschwaches, hingegen aus dem gelben Isomeren ein blaugrünes viel farbstärkeres Chinonimid-Salz. Dasselbe zeigt sich in der Azoxin- und Thiazin-Reihe. Die o,p-Chinonimid-Farbstoffe sind olivengrün und farbschwach, die Di-p-Farbstoffe blauviolett und farbstark. In allen drei Reihen fluorescieren die olivengrünen weder als Base noch als Salz, während die Di-p-derivate entweder als Base oder als Salze stark fluorescieren.

Fasst man das Vorstehende zusammen, so ergeben sich für die beiden Dinitrokörper und die zugehörigen Chinonimid-Farbstoffe die angenommenen Formeln mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Der Trinitro-Körper entsteht durch Nitrieren der beiden Dinitro-derivate, muss also notwendigerweise das einzige mögliche Di-para-mono-ortho-derivat sein, womit für den zugehörigen Chinonimid-Farbstoff die entsprechende Formel gegeben ist.

Der Trinitrokörper gibt ein fuchsinrotes Nitronat, welches demnach weniger farbtief wie dasjenige des p-Dinitrokörpers (blau) ist. Auch hier herrscht Übereinstimmung mit der Azoxin-Thiazin-Gruppe (p-Dinitrokörper als Nitronate grün, Di-p,o-Trinitrokörper als Nitronate violettblau).

Der Tetra-nitro-Körper, der durch weiteres Nitrieren des Trinitro-derivates entsteht, ist deshalb wahrscheinlich das symmetrische Di-o-di-p-derivat, weil auch in der Azoxin-Reihe das gleiche beim Tetranitrieren stattfindet, d. h. es wird die letzte noch disponible o-Stellung zum Stickstoff in Anspruch genommen. Die Farben der zugehörigen Nitronate, blau in der Azoxin-, fuchsinrot in der Carbazin-Reihe, sind entsprechend, ebenso die Farben der betreffenden Chinonimid-Farbstoffe, deren Formel dementsprechend abgeleitet ist.

Wir kommen nun schliesslich zum Hexa-nitro-Körper. Da er aus sämtlichen übrigen durch weiteres Nitrieren entsteht, muss er 4 Nitro-Gruppen in den Stellungen des Tetranitro-derivates enthalten. Die zwei weiteren werden nun unter denselben Bedingungen eingeführt, wie die Nitro-Gruppen ins Benzol oder Toluol, d. h. nur durch konzentrierte Salpetersäure, und ferner nur paarweise; die Darstellung eines Penta-derivates gelang uns nicht. Die Einführung der 4 ersten Nitro-Gruppen gelingt hin-

gegen schon, und zwar genau wie beim Phenazoxin und Thiodiphenylamin, durch kalte, stark mit Eisessig verdünnte Salpetersäure.

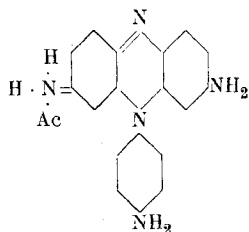
Man darf hieraus schliessen, dass die zwei letzten Nitro-Gruppen in die beiden an Kohlenstoff gebundenen Phenyl-Reste treten und dann wohl sehr wahrscheinlich in para-Stellung zum Fundamental-Kohlenstoff. Dasselbe findet bekanntlich beim Nitrieren des Triphenylmethans statt.

Das Verhalten des zugehörigen Chinonimid-Farbstoffes stimmt in auffallender Weise mit dieser Voraussetzung überein.

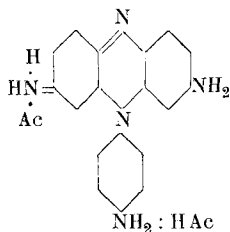
Ein Teil der Amino-Gruppen darin verhalten sich als „extern“ gebunden, d. h. ihrer Salzbildung entspricht keine besondere Nuance. Dies zeigt sich deutlich, wenn man die ein- und mehrsäurigen Farbsalze des Triamino-Chinonimid-Farbstoffes mit denjenigen des Pentamino-derivates vergleicht.

Versetzt man die blaue wässrige Lösung des Triamino-Farbstoffes mit etwas konzentrierter Schwefelsäure, so erscheint zuerst eine violette Farbe, die im Ton mit dem Violett des einsäurigen Diamino-derivats übereinstimmt. Zusatz von mehr Säure bringt dann bei beiden Farbstoffen das Violett zum Verschwinden und die Lösungen werden zuerst trüb rosa, dann orangegelb. Offenbar entspricht jeder neuen Salzbildung ein neuer Farbton, Verhältnisse, die bei den Azoxinen, Thiazinen und Azinen seit langem bekannt und ausführlich untersucht sind.

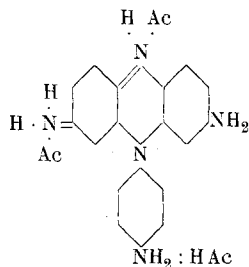
Vergleicht man hiermit das Verhalten des Pentamino-Farbstoffes, so zeigt sich folgendes. Während sich sein einsäuriges Salz sehr schwer in kaltem Wasser und mit rein blauer Farbe löst, löst es sich äusserst leicht auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Säure, aber ohne sichtbare Änderung des Farbtons. Setzt man nun stufenweise mehr Säure zu, so erscheinen der Reihe nach dieselben Farben wie beim Di- resp. Triamino-Farbstoff, weil der Reihe nach die analogen basischen Reste in der Molekel abgesättigt werden. Schliesst man aus den Erfahrungen, die man mit den am Azonium-Stickstoff amidophenylierten Safraninen gemacht hat, so muss es sich auch hier um Salzbildung an externen d. h. an Phenyl gebundenen Amino-Gruppen handeln. Amino-Phenosafranin z. B. gibt die folgenden Resultate beim stufenweisen Ansäuern:



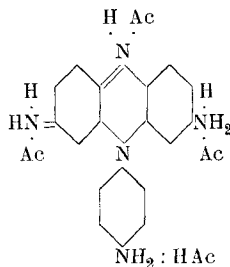
rot, schwer löslich



rot, leicht löslich,
keine Aenderung der Farbe



blauviolett



grün

Die zweite Stufe bleibt aus beim gewöhnlichen Phenosafranin, welches die „externe“ Amino-Gruppe nicht enthält.

Dies sind die Überlegungen, welche uns bei der Konstitutionsbestimmung, die danach noch nicht als absolut sicher betrachtet werden darf, geleitet haben.

Lausanne, Organ. Laboratorium der Universität.

19. Mai 1919.

Eine einfache Methode zur Analyse von „Lagermetall“ und ähnlichen Legierungen

von

G. Oesterheld und P. Honegger.

(28. V. 19.)

Die Bestimmung von Antimon, Blei, Zinn und Kupfer in Lagermetallen wird nach den bis jetzt vorgeschlagenen Methoden meist in der Weise durchgeführt, dass das Material in Salzsäure oder Weinsäure durch Zugabe eines Oxydationsmittel (Salpetersäure, Ferrichlorid, Kaliumchlorat) in Lösung gebracht wird. Die anschliessende Trennungsmethode richtet sich nach der Zusammensetzung der Legierung. Bei stark bleihaltigem Material wird z. B. die Hauptmenge des Bleichlorids mit absolutem Alkohol ausgeschieden¹⁾; darauf der Rest des Bleis durch Sulfidfällung in alkalischer Tartratlösung samt den übrigen Metallen ausgefällt, mit Ausnahme von Zinn und Antimon, die als Sulfosäuren in Lösung bleiben. Bei Anwesenheit grösserer Mengen Zink lässt sich jedoch auf diese Weise infolge des teilweise kolloid ausfallenden Zinksulfids keine brauchbare Trennung erzielen, man ist bei zinkhaltigem Material ebenfalls gezwungen, einen anderen Weg einzuschlagen. Die Trennung von Zinn und Antimon, die durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus oxalsaurer Lösung²⁾, durch Elektrolyse³⁾ oder auch durch Abscheiden des Antimons mit Eisenpulver⁴⁾ geschehen kann, gelingt einwandfrei, sie erfordert jedoch im Betriebslaboratorium einen verhältnismässig grossen Zeitaufwand.

Die nachfolgend beschriebene Methode, die sich uns nach längerer Erfahrung bewährt hat, kann sowohl für blei- oder zinkhaltige Lagermetalle angewendet werden. Sie eignet sich ausserdem in gleicher Weise zur Analyse von Hartblei, Lötzinn

¹⁾ *F. P. Treadwell*, Quant. Analyse, S. 208 (1917).

²⁾ *F. W. Clarke*, Ch. N. **21**, 124 (1870).

³⁾ *Schürmann* und *Arnold*, Mitt. K. Materialprüfungsamt, **27**, 470 (1910), Gross-Lichterfelde, sowie *W. D. Treadwell*, Elektroanalytische Methoden, S. 221.

⁴⁾ *F. Kurek* und *A. Flath*, Ch. Z. **42**, 133 (1918).

und ähnlichen Legierungen. Bei hochwertigem zinkfreiem Lagermetall, wie es als Qualitätsmaterial ausschliesslich in Frage kommt, lässt sich die Bestimmung von Zinn, Antimon, Blei und Kupfer sehr rasch und einfach und ohne Verwendung von Schwefelwasserstoff durchführen.

I. Grundlagen des Analysengangs.

Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Die Legierung wird in kochender konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Im Gegensatz zur Auflösung in Salzsäuregemischen löst sich auch hoch bleihaltiges Material in wenigen Minuten, ausserdem zeigte sich, dass man bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure zu vollständig definierten Verhältnissen gelangt:

Antimon geht quantitativ in dreiwertiger Form in Lösung. Zinn löst sich quantitativ zu Stannisulfat. Kupfer und Blei werden vollständig in die zweiwertigen Sulfate übergeführt, die von der konzentrierten Säure teilweise gelöst werden, beim nachherigen Verdünnen mit Wasser scheidet sich alles Blei als kristallinisches, leicht filtrierendes Bleisulfat aus.

Es bietet sich also der verlockend einfache Weg, das Blei, nach dem Absaugen der verdünnten Lösung durch einen Goochtiiegel, als Sulfat zu wägen, im Filtrat das Antimon direkt mit Kaliumbromat zu titrieren, die titrierte Lösung darauf zu reduzieren und in geeigneter Weise das Zinn und schliesslich noch das Kupfer volumetrisch zu bestimmen.

Die zu erwartenden Schwierigkeiten, die sich aus der leichten Hydrolysierbarkeit des Antimon- und Zinnsulfats beim Verdünnen der Lösung, sowie aus verschiedenen anderen Umständen ergeben, konnten nach eingehenden Versuchen vollständig vermieden werden. Wir sind dabei schliesslich zu einem Verfahren gelangt, welches erlaubt, Antimon, Blei und Zinn unmittelbar nacheinander zu bestimmen. Für die Bestimmung des Kupfers in der gleichen Einwage würden sich ebenfalls Möglichkeiten bieten; da es aber gelang, einen Weg zu finden, nach dem das Kupfer ohne jede zeitraubende Trennung in Gegenwart von Zinn, Antimon und Blei durch eine vereinfachte elektrometrische Titration in wenigen Minuten bestimmt werden kann, haben wir es vorgezogen, für die Kupferbestimmung eine besondere Einwage zu verwenden.

II. Bestimmungsmethoden und Fehlerquellen.

a) Antimon.

Antimon ist sowohl gegen Salzsäure wie auch gegen siedende verdünnte Schwefelsäure sehr beständig, von heisser konzentrierter Schwefelsäure wird es jedoch rasch als Antimonsulfat gelöst. Es zeigte sich, dass in der erkalteten und verdünnten Lösung das Antimon glatt nach der Methode von *St. Györy*¹⁾ durch Titration mit zehntelnormaler Kaliumbromatlösung bestimmt werden kann. Die schon bei mässigem Verdünnen eintretende Hydrolyse der Antimonsulfatlösung lässt sich durch Zusatz von Salzsäure vollständig zurückdrängen. Wie aus der beistehenden Versuchsreihe hervorgeht, besteht bei der Titration in schwefelsaurer Lösung vollständige Proportionalität zwischen der eingewogenen Antimonmenge und der verbrauchten Bromatlösung:

Antimon in je 20 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, auf ca. 100 cm³ verdünnt und mit 5 cm³ konz. Salzsäure versetzt, kalt titriert.

Angewandt gr Sb	Verbraucht cm ³ KBrO ₃	Berechnet cm ³ KBrO ₃
0,0500 gr	8,30	8,25
0,1000 gr	16,5	16,5
0,1500 gr	24,8	24,75
0,2000 gr	33,00; 33,02; 33,00	Titerstellung
0,2500 gr	41,28	41,25

Es ist mehrfach darauf aufmerksam gemacht worden²⁾, dass die jodometrischen Bestimmungsmethoden des Antimons um ca. 1 % niedrigere Resultate ergeben als die gewichtsanalytische Bestimmung (in Form von Sb₂S₃). *F. P. Treadwell*³⁾ hält deshalb das alte Atomgewicht Sb = 122,0 eher für richtig als das neue Sb = 120,2 und legt den Titerberechnungen das alte zu Grunde. Da die Frage noch nicht endgültig entschieden ist und es auch nicht als ausgeschlossen erschien, dass in unserem Fall der Endpunkt der Titration von der vorhandenen Säurekonzentration merklich beeinflusst werden könnte, haben wir es vorgezogen,

¹⁾ Fr. 32, 415 (1893).

²⁾ *A. Weller*, A. 213, 364 (1882); *Youtz*, Z. an. Ch. 37, 337 (1903) u. a.

³⁾ Quant. Analyse, S. 583 (1917).

den Titer der Kaliumbromatlösung unter den bei unsrem Analysengang eingehaltenen Bedingungen mit „Antimon puriss.“ (de Haën) zu stellen¹⁾.

Eine weitere Frage ist, wie sich der Verlauf der Antimontitration bei gleichzeitiger Anwesenheit wechselnder Mengen von Kupfer-, Blei- und Stannisulfat gestaltet und ob Zinn ohne jede Bildung von Stannosalz von Schwefelsäure gelöst wird. Tatsächlich liess sich qualitativ keine Spur von Stannosalz nachweisen, auch ergab eine Lösung von 1 gr chemisch reinem Zinn in 20 cm³ Schwefelsäure, nach dem Verdünnen, bereits mit 0,1 cm³ Bromatlösung vollständige Entfärbung des zugesetzten Methylorange.

Tabelle I liefert ausserdem den Beweis, dass Kupfer-, Blei- und Stannisulfat sich vollkommen indifferent verhalten und die Antimontitration in keiner Weise stören.

Tabelle I.
Antimonbestimmung.

Angewandt gr Sb	Gleichzeitig anwesend			Verbraucht cm ³ 0,1 - n. K Br O ₃	Berechnet cm ³ 0,1 - n. K Br O ₃
	gr Sn	gr Pb ²⁾	gr Cu		
0,1000	0,50	0,30	0,05	16,55	16,5
0,1500	0,60	0,20	0,10	24,79	24,75
0,2000	0,80	0,10	0,20	33,06	33,0
0,2000	0,20	0,60	0,04	33,0	33,0
0,2000	0,50	0,05	0,10	32,96	33,0

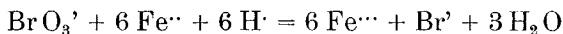
Auch die Befürchtung, dass grössere Mengen von Kupfersulfat durch ihre Blaufärbung die Entfärbung der mit Methyl-

¹⁾ Aus der Bestimmung der Verunreinigungen ergab sich der Gehalt des Präparates zu 99,6% Sb; da es sich leicht pulvern lässt und unverändert hält, ist es zur Titerstellung recht geeignet. Versuche, die mit zwischen 5 und 30 cm³ wechselnden Schwefelsäuremengen angestellt wurden, zeigten, dass die Säurekonzentration innerhalb dieser Grenzen ohne einen praktisch in Betracht kommenden Einfluss ist, vorausgesetzt, dass die Schwefelsäure vollkommen frei von durch Bromat oxydierbaren Verunreinigungen ist.

²⁾ Das Blei muss zuerst in Schwefelsäure gelöst werden, worauf nach dem Erkalten die übrigen Metalle eingewogen werden. Bringt man von Anfang an die sämtlichen Metalle zugleich in die Säure, so gelingt es auch bei andauerndem Kochen nicht, das Blei vollständig aufzulösen. Bei Legierungen tritt diese Schwierigkeit nicht ein.

orange geröteten Lösung verdecken würden, erwies sich als unbegründet. In diesem Falle stellt sich eine rotviolette Mischfarbe ein, die beim Endpunkt der Titration sehr scharf nach Hellblau umschlägt. Es lassen sich sogar Antimonbronzen, die neben 90 und mehr Prozent Kupfer nur wenige Prozente Antimon enthalten, ohne weiteres auf diese Weise titrieren.

Lagermetalle enthalten als zufällige Verunreinigung Eisen in einer Menge von ca. 0,1 bis 0,2 %. Falls Ferro-ion durch Bromat nach der Gleichung



oxydiert wird, so müsste 1 cm³ 0,1-n. KBrO₃ 0,00558 gr Fe entsprechen, d. h. die ermittelten Antimonwerte entsprechend dem Eisengehalt zu hoch ausfallen. Ein Versuch, bei dem vor der Titration eine entsprechende Menge Ferrosulfat zugesetzt wurde, ergab jedoch, dass die Oxydation des Ferrosalzes sehr unvollständig vor sich geht, die Entfärbung des Methylorange tritt schon ein, wenn kaum ein Viertel der nach der Gleichung benötigten Bromatlösung verbraucht ist. Die Grösse des durch die Anwesenheit von 0,1 % Fe entstehenden Fehlers ist so gering, dass er praktisch vernachlässigt werden kann; z. B. würde eine Legierung mit 12 % Antimon (bei 1 gr Einwage) statt 19,70 cm³ infolge des Eisengehaltes (0,1 %) 19,75 % cm³ Kaliumbromat verbrauchen.

b) Blei.

Bleisulfat wird von konzentrierter Schwefelsäure in beträchtlicher Menge gelöst; beim Verdünnen mit Wasser findet jedoch vollständige Ausscheidung statt. Die Ausfällung bleibt bei Gegenwart von Salzsäure oder Salpetersäure allerdings unvollständig, diese müssen deshalb bei der üblichen Bestimmung des Bleis als Sulfat durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure verjagt werden.

Im vorliegenden Falle ergeben sich daraus zwei Schwierigkeiten:

1) Verdünnt man die nur Schwefelsäure enthaltende Lösung mit Wasser, so scheidet sich ausser Bleisulfat auch basisches Antimon- und event. auch Zinnsulfat aus.

2) Sucht man dieser störenden Hydrolyse des Antimonsulfats durch Zusatz von Salzsäure vorzubeugen, so wird ander-

seits wieder das vollständige Ausfällen des Bleisulfats in Frage gestellt.

Es zeigte sich, dass es trotzdem möglich ist, zwischen diesen beiden sich widerstrebenden Anforderungen hindurchzukommen, wenn man den Salzsäurezusatz innerhalb bestimmter Grenzen hält.

Setzt man z. B. zu einer Lösung von 0,200 gr Blei in 20 cm³ Schwefelsäure nach dem Verdünnen (auf ca. 100 cm³) 5 cm³ konzentrierte Salzsäure, so vollzieht sich die Ausscheidung des Bleisulfats derart, dass nach 30 Minuten erst 0,188 gr Blei als Sulfat ausgeschieden sind; auch nach einer Stunde ist immer noch ein erheblicher Teil des Bleis in Lösung; nach Ablauf von 3 Stunden sind 0,197 gr Blei ausgefallen.

Wesentlich rascher und vollständiger vollzieht sich aber die Ausscheidung des Bleisulfats, wenn die Lösung gleichzeitig Antimon- und Stannisalze enthält. Es ist dies zum Teil wohl darauf zurückzuführen, dass hier beim Zusatz von Salzsäure die Bildung komplexer Antimon- und Stannichlorwasserstoffsäuren eintreten kann. Dadurch ist einerseits die hydrolytische Spaltung erschwert, andererseits ist gleichzeitig die Konzentration der freien Salzsäure so gering geworden, dass ihre lösende Wirkung auf das Bleisulfat kaum mehr zur Geltung kommt. Beim Vergleich der eingewogenen und wiedergefundenen Bleimengen in Tabelle 2 zeigt sich der günstige Einfluss zugleich anwesender Antimon- und Stannisalze deutlich. Bei allen Bestimmungen wurde hier eine Stunde nach dem Verdünnen der Lösung und Titrieren des Antimons das Bleisulfat durch einen Goochtiiegel abgesaugt und ohne Verwendung von Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure und wenig destilliertem Wasser nachgewaschen.

Tabelle II.

Blei- und Zinn-Bestimmung.

Gelöst in cm ³ konz. H ₂ SO ₄	Verdünt m. H ₂ O auf cm ³	Versetzt m. cm ³ konz. H Cl	Angewandt				Gefunden	
			gr Sb	gr Cu	gr Pb	gr Sn	gr Pb	gr Sn titriert
20	100	—	—	—	0,2480	—	0,2461	—
20	100	5	—	—	0,2480	—	0,2362	—
20	100	5	0,100	0,05	0,2480	0,6000	0,2489	0,600
20	100	5	0,150	0,05	0,5530	0,2000	0,5520	0,201
20	100	5	0,100	0,05	0,0248	0,8000	0,0242	0,799

c) Zinn.

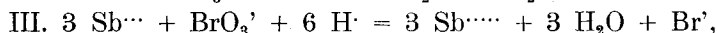
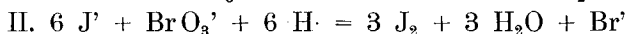
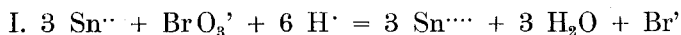
Die massanalytische Bestimmung des Zinns, die auf der Oxydation des Stanno- zu Stanni-ion beruht, kann mit Kaliumbromat-,¹⁾ Ferrichlorid-²⁾ oder Jod-Lösung³⁾ vorgenommen werden.

Für unsere Zwecke schien es von Vorteil, die Bestimmung mit Kaliumbromat durchzuführen, da in diesem Fall die gleiche Titrierlösung wie für die Antimonbestimmung verwendet werden konnte, was für die Vereinfachung der Methode erwünscht war.

Falls nicht eine vollständig farblose Lösung vorliegt, ist bei der Verwendung von Kaliumbromat der Endpunkt der Titration, der in einer schwachen durch freiwerdendes Brom hervorgerufenen Gelbfärbung besteht, nicht sehr auffällig und wird daher leicht überschritten.

Ist gleichzeitig 3-wertiges Antimon zugegen, so wird dieses natürlich mittitriert, man ist daher genötigt, das Antimon vorher abzuschcheiden.

Beide Schwierigkeiten lassen sich in einfacher Weise vermeiden. Gibt man zu der zu titrierenden Lösung, die neben Sn^{++} auch Sb^{+++} enthält, eine geringe Menge Kaliumjodid, so spielen sich beim Titrieren mit Bromat jetzt nacheinander folgende Oxydationen ab:



d. h. zwischen die Oxydation des Sn^{++} und Sb^{+++} ist jetzt noch die des Jodions zu freiem Jod eingeschoben. Die erste dieser Umsetzungen verläuft in genügend saurer Lösung quantitativ zu Ende, bevor die nächste beginnt. Die Wirkung des Zusatzes von Kaliumjodid äussert sich also dahin, dass, sobald alles Zinn titriert ist, der erste überschüssige Tropfen Kaliumbromat Jodausscheidung bzw. bei vorherigem Zusatz von Stärkelösung dauernde Blaufärbung bewirkt.⁴⁾

¹⁾ Methode von H. Zschokke, Fr. Fichter und E. Müller, Ch. Z. 37, 309 (1913). ²⁾ Nach O. Meister, Treadwell, Quant. Analyse S. 601 (1917).

³⁾ S. W. Young, Am. Soc. 19, 809 (1897).

⁴⁾ Die gleiche Wirkung könnte man natürlich erzielen, indem man statt mit Bromat die Titration mit Jodlösung vornehmen würde. Die geschilderte Arbeitsweise hat jedoch den Vorzug, dass der Jodverbrauch viel geringer ist, da dieses dabei nur als Indikator und nicht als Oxydationsmittel dient. Ausserdem wird eine besonders eingestellte Jodlösung entbehrlich, weil die zur Antimonbestimmung dienende Bromatlösung verwendet werden kann.

Dass bei dieser Titration mit Kaliumjodidstärke als Indikator selbst grosse Mengen Sb^{+++} die Bestimmung des Zinns in keiner Weise stören, beweist der folgende Versuch:

a) 40 cm^3 saure Stannochloridlösung mit 5 cm^3 Kaliumjodid und 5 cm^3 Stärkelösung versetzt, verbrauchten

41,61 cm^3 0,1 -n. KBrO_3

b) 40 cm^3 der gleichen Stannochloridlösung, ausserdem noch **1,00 gr Sb Cl_3** zugesetzt, verbrauchten

41,60 cm^3 0,1 -n. KBrO_3

Die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Bromat zu Jod ist allerdings eine „Zeitreaktion“, die in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Stannisalze mit einer Verzögerung von oft über 150 Sekunden eintritt. In der stark sauren Lösung jedoch, wie sie zur vorausgehenden Reduktion des Stannisulfats ohnehin angewendet werden muss, erfolgt die Ausscheidung von Jod so prompt, dass ein Übertitrieren infolge von Verzögerungserscheinungen ausgeschlossen ist.

Zur Reduktion des Stannisalzes zu Stannosalz wird ein aliquoter Teil des Filtrats von Bleisulfat (bei geringem Zinngehalt das ganze Filtrat) mit dem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Zinkspänen¹⁾ reduziert. Die Reduktion wird zweckmässig in einem 500 cm^3 Erlenmeyerkolben mit langem Hals (Erlenmeyer-Messkolben) unter Verwendung eines Contat-Göckelaufsatzes vorgenommen.²⁾ Dadurch wird die Gefahr einer Zertrümmerung des Kolbens durch den Luftdruck beim Abkühlen vermieden, ausserdem bildet sich im Kolben eine reine Kohlendioxyd-Atmosphäre, die bei der nachherigen Titration den Luftzutritt so verzögert, dass eine Rückoxydation durch Luft-sauerstoff bei rascher Ausführung der Bestimmung nicht zu befürchten ist.

Arbeitet man in dieser Weise, so ergibt die Titration mit Kaliumbromat nach *H. Zschokke*, wie sie von *Fr. Fichter* und *E. Müller* vorgeschlagen worden ist, recht brauchbare Resultate,

¹⁾ Gegenüber Aluminium, das stets Eisen und Silicium enthält, bietet Zink den Vorteil, dass es leicht chemisch rein zu beschaffen ist. Zinkstaub oder granuliertes Zink sind wenig geeignet; am besten bewährten sich breite Drehspähne, die von gegossenen Reinzinkstäben abgedreht wurden.

²⁾ Zur Füllung des Ventils verwendet man zweckmässig eine konzentrierte Lösung von Natriumbicarbonat in ausgekochtem Wasser.

ohne dass es nötig ist, die etwas umständlichere Arbeitsweise von *A. Boller*¹⁾ innezuhalten.

Vorbedingung ist allerdings, dass die Reduktion des Stannisalzes vollständig stattgefunden hat. Nach unseren Erfahrungen erfolgt diese nicht so leicht wie man erwarten sollte, auch wenn man mit einem grossen Überschuss des Reduktionsmittels arbeitet. So wurden z. B. je 0,250 gr Zinn in Form von Stannisulfat in salzsaurer Lösung mit je 6 gr Zink — also einem mehr als 20-fachen Überschuss — versetzt, bis zur Auflösung des Zinks und Ausscheidung des Zinns stehen gelassen und darauf unter Luftabschluss bis zur Wiederauflösung des Zinns gekocht. Bei der Titration verbrauchte:

Probe I 33,0 cm³ KBrO₃

Probe II 36,5 cm³ KBrO₃

Wie sich aus der Titration von je 0,250 gr in Salzsäure gelöstem Zinn ergab, hätte der Kaliumbromatverbrauch **41,6** cm³ betragen sollen.

Die Werte bei der in obiger Weise reduzierten Stannilösung waren also viel zu niedrig und schwankend. Der Grund liegt darin, dass, wenn man von Anfang an die gesamte Menge der Zinkspäne in die Stannilösung bringt, sich die Oberfläche der Späne alsbald mit einem Pelz von Zinnschwamm überdeckt, der natürlich das Zutreten der Stannilösung an die Oberfläche des sich auflösenden Zinks ganz beträchtlich erschwert, wenn man nicht durch fortgesetztes energisches Schütteln diesem Übelstand zu begegnen sucht.

Vollkommen sicher und vollständig gelingt die Reduktion des Stannisalzes, wenn man unter fortgesetztem Umschwenken die Hauptmenge des Zinns mit einer ersten Portion von Zinkspänen (ca. 3 gr) abscheidet, darauf mit einer zweiten Portion, die sich nicht mehr so stark mit Zinnschwamm umhüllt, nachreduziert und schliesslich mit weiteren 3 gr Zink die letzten Reste Zinn herausholt. In dieser Weise reduziert verbrauchten je 0,250 gr Zinn (als Stannisulfat angewendet):

I	II	III
41,65	41,55	41,65 cm ³ KBrO ₃

¹⁾ Diss., Zürich 1915.

Die dreimalige Reduktion erfordert im Ganzen nicht mehr als 10 Minuten.

Von grossem Einfluss auf den Endpunkt der Titration ist ferner die in der Stannolösung herrschende Salzsäurekonzentration. Es ist unumgänglich notwendig, den Zinntiter der Bromatlösung unter den gleichen Bedingungen zu ermitteln, wie sie bei dem eingeschlagenen Analysengang bestehen. Hält man diese Bedingung inne, so fallen die Fehlerquellen wie Sauerstoffgehalt der Titrierlösung, Säurekonzentration etc. heraus und man erhält übereinstimmende Werte, und einen den eingewogenen Zinnmengen innerhalb der Fehlergrenzen einer massanalytischen Methode proportionalen Bromatverbrauch, wie aus folgenden Belegen hervorgeht:

Zinn in je 4 cm³ konz. H₂SO₄ gelöst, mit 80 cm³ H₂O + 80 cm³ konz. HCl verdünnt und mit 3 × 3 gr Zink reduziert, rasch gekühlt und nach Zusatz von 5 cm³ Kaliumjodid und 5 cm³ Stärkelösung mit Kaliumbromat titriert:

Angewandt gr Zinn	Verbraucht cm ³ K Br O ₃	Berechnet cm ³ K Br O ₃
0,1000	16,7	16,65
0,1500	25,03	25,00
0,2000	33,3	Titerstellung
0,2500	41,6	

Es bleibt noch die Frage zu erledigen, wie sich das bei der Analyse von Weissmetall gleichzeitig anwesende Antimon und Kupfer bei der Reduktion des Zinns verhält. Beim Einbringen der Zinkspäne werden die beiden Metalle entsprechend ihrem edleren Potential noch leichter als Zinn vollständig ausgefällt. Während der Wiederauflösung des Zinns bewirken sie, dass dieses zur Lösungselektrode eines kurzgeschlossenen Elementes wird und ganz erheblich rascher in Lösung geht, als wenn es in reinem Zustand vorliegt.¹⁾

Antimon und Kupfer selbst sind in Salzsäure bei Luftabschluss und Gegenwart eines Reduktionsmittels sehr beständig und lösen sich während der hier in Frage kommenden Zeit nur

¹⁾ Es ist aus diesem Grunde oft zweckmässig — z. B. bei der Analyse von Lötzinn —, der Stannisulfatlösung vor der Reduktion etwas Kupfer oder Antimonsalz zuzugeben.

unvollständig. Dass selbst grosse Mengen Sb^{+++} bei unserer Methode die Zinnbestimmung nicht beeinflussen, wurde bereits oben nachgewiesen. Bedenklich erschien aber die Anwesenheit von metallischem Antimon und Kupfer in der Stannolösung während der Titration. Wir haben deshalb versucht, zuvor von den Metallpartikeln abzufiltrieren und die klare Stannolösung nochmals einer Nachreduktion zu unterziehen. Es zeigte sich aber, dass ein Abfiltrieren bei der hier angewendeten direkten Titration vollkommen überflüssig ist. Die Blaufärbung der Stärke erfolgt so rasch und die dazu notwendige Konzentration an freiem Jod ist so gering, dass der Mehrverbrauch infolge der Einwirkung des Jods auf die Metalle, in der kalten Lösung, nicht messbar wird. Der Endpunkt ist genau so scharf erkennbar, wie in einer klaren Lösung, er ist erreicht, sobald die Blaufärbung sich von der Einfallstelle der Bromattropfen durch die ganze Flüssigkeit verbreitet und bei kurzem Umschütteln bestehen bleibt. Erst nach einiger Zeit macht sich bei längerem Schütteln eine Entfärbung der Jodstärke bemerkbar.

d) Elektrometrische Titration des Kupfers.

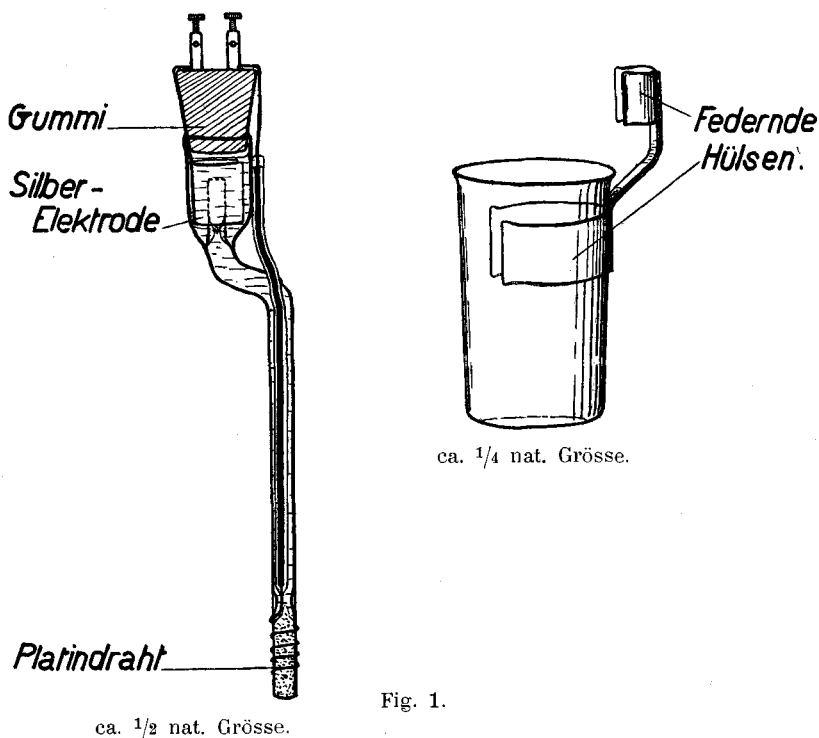
Bei dem Versuch, das Kupfer nach der Methode von *E. d. Häen* und *A. H. Low*¹⁾ zu titrieren, erwies es sich als absolut unmöglich, den Farbumschlag beim Zurücktitrieren mit Thiosulfat zu erkennen, sobald die Lösung neben Kupfersulfat noch Antimonsulfat enthält. Die intensiv rote Suspension des durch den Zusatz von Kaliumjodid ausfallenden Antimontrijodids verdeckt den Umschlag vollständig, überdies ergab sich auch bei Abwesenheit von Antimonsulfat eine ungünstige Einwirkung der in unserem Falle erforderlichen Schwefelsäuremenge auf die rasche Entfärbung der Jodstärke. Wenn ein Indikator aus derartigen Gründen versagt, erlaubt die Beobachtung des Potentialverlaufs oder die Veränderung der elektrolytischen Leitfähigkeit während der Titration, den Endpunkt oft trotzdem mit aller Schärfe festzustellen. Die Leitfähigkeitsmethode liess in der stark schwefelsauren Lösung keinen grossen Erfolg erwarten, dagegen war es mit Hilfe der elektrometrischen Methode möglich, vollständig zum Ziel zu gelangen.

Um in erster Linie die Methode so zu vereinfachen, dass sie auch im Betriebslaboratorium keine grösseren Umstände ver-

¹⁾ *Classen*, Massanalyse, S. 582, (1912).

ursacht als eine gewöhnliche Titration, haben wir in der aus Fig. 1 ersichtlichen Konstruktion die beiden erforderlichen Messelektroden zu einer einzigen vereinigt. Die Normalelektrode besteht aus einem kleinen mantelförmigen Silberblech, das in der oberen Erweiterung des knieförmig ausgebogenen Hebers sitzt, der die elektrolytische Verbindung mit der Flüssigkeit vermittelt.

Doppel - Elektrode.



Die Elektrode ist mit normaler Kaliumchloridlösung gefüllt; um das Auslaufen zu verhüten, ist sowohl die untere wie die obere Mündung (im Innern des Silbermantels) mit einem Filterpapierpfropf verschlossen¹⁾. Die zweite Elektrode bildet der in einigen Windungen aussen am unteren Heberende festgeschmolzene Platin-

¹⁾ Um ein bequemes Einstampfen der Pfropfen in dem gebogenen Heberrohr zu ermöglichen, ist sein Lumen einige Zentimeter vor den beiden Enden verengt.

draht. Seine isolierte Ableitung liegt im Innern eines dünnen auf den Heber aufgeschmolzenen Glasrohres; sie kann in einem mit dem Platindraht verlöteten Kupferdraht oder in einer Quecksilberfüllung bestehen. Der Kopf der Elektrode ist mit einem Gummistopfen verschlossen, der zugleich als Zuleitungen 2 Klemmschrauben trägt. Zur Verbindung mit dem Galvanometer dient eine zu einer dünnen Schnur verdrehte Doppellitze, die äusserst flexibel und von genügender Länge ist, so dass sie volle Bewegungsfreiheit und unbehindertes Umschwenken beim Titrieren gestattet. Mit Hilfe des in Fig. 1 rechts skizzierten Halters kann die Elektrode in einfachster Weise stabil in das Becherglas eingesetzt werden.

Die zur Potentialmessung meistverwendete Kompensationsmethode ist zur Beobachtung von rasch verlaufenden Potentialänderungen wenig geeignet. Da es sich im vorliegenden Falle auch nicht um eine absolute Bestimmung der Potentialwerte handelt, haben wir zur Messung ein gewöhnliches Zeiger-Millivoltmeter¹⁾ verwendet, dessen Skalenbereich durch einen Vorschaltswiderstand von 50 000 Ohm auf eine passende Grösse gebracht war.

Von *P. Dutoit* und *G. v. Weisse*²⁾ ist festgestellt worden, dass bei elektrometrischen Titrationen in der Lösung vorhandene Fremdkörper einen Einfluss auf die Lage des Potentialsprunges ausüben können, auch wenn sie an der Umsetzung weiter nicht teilnehmen. Für uns war es von Interesse, den Einfluss der Schwefelsäurekonzentration zu ermitteln. Aus Fig. 2 ergibt sich, dass bei der Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration auf das zehnfache, der Wendepunkt der Potentialkurve um 0,4 cm³ Thio-sulfat nach links verschoben wird (I: 16,1 cm³ Na₂S₂O₃; II: 15,7 cm³ Na₂S₂O₃). Gleichzeitig findet auch eine Verschiebung der absoluten Potentialwerte und eine schärfere Ausprägung des

¹⁾ Millivoltmeter für Temperaturmessungen von *Siemens & Halske*, 989 Ohm. Bei der Type mit Metallbändchen-Suspension ist der Strombedarf genügend klein (1 Skalenteil = 10⁻⁷ Ampère), dass von den Messströmen an den Elektrodenoberflächen hervorgerufene Konzentrationsänderungen in der bewegten Flüssigkeit nicht störend in Erscheinung treten. Die Schaltung wurde so gewählt, dass trotz dem grossen Vorschaltwiderstand der aperiodische Grenzzustand der Dämpfung gewahrt blieb.

²⁾ *J. Ch. phys.* **9**, 578—640 (1911).

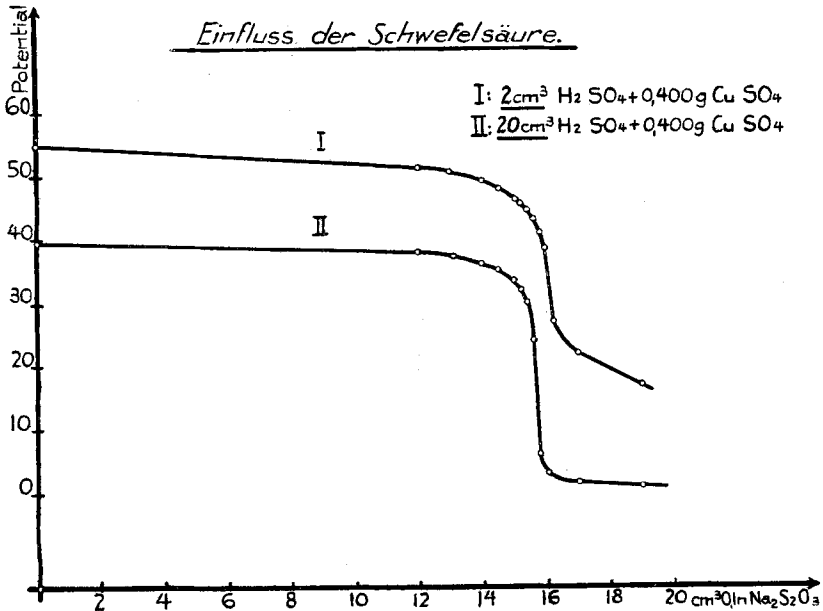


Fig. 2.

Abfalls statt ¹⁾. Bei beiden Versuchen wurden je 0,40 gr Kupfersulfat (enthaltend 0,1033 gr Cu) mit der angegebenen Schwefelsäuremenge versetzt und auf 100 cm^3 verdünnt. Nach dem Abkühlen und Zugabe von 30 cm^3 0,5 n. Kaliumjodidlösung wurden beim Zurücktitrieren des freigewordenen Jods die Kurven aufgenommen.

Weitere Versuche zeigten, dass beim Arbeiten in stark schwefelsaurer Lösung, entsprechend Versuch II, sonstige noch in Betracht kommende Beimengungen ohne Einfluss sind. So zeigt z. B. Fig. 3 einige Kurven, die mit Zusatz von Antimon-, Blei- und Stanni-Sulfat (in ähnlichen Mengenverhältnissen wie in Tabelle I) erhalten wurden. Von der Wiedergabe der entsprechenden Kurven für reine angesäuerte Kupfersulfatlösungen kann abgesehen werden, da sie sich praktisch mit denen der Fig. 3 vollständig decken.

¹⁾ In den Figuren ist das Potential in Skalenteilen des Galvanometers angegeben.

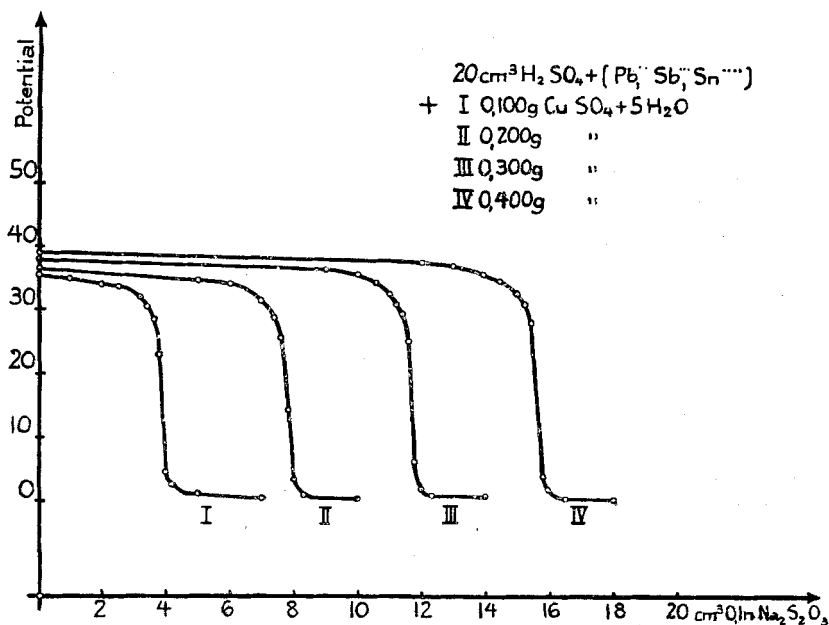


Fig. 3.

Nach dem aus Fig. 2 erhaltenen Ergebnis, dass bei Erniedrigung der Schwefelsäurekonzentration die gleiche Kupfermenge etwas mehr Thiosulfat verbraucht, sollte man erwarten, dass die Resultate bei steigendem Kupfergehalt etwas zu hoch ausfallen. Denn es ist klar, dass die Titrierlösung selbst, entsprechend ihrer ansteigend erforderlichen Menge, die Schwefelsäurekonzentration durch Verdünnen herabsetzt. Vergleicht man sowohl die an reinen Cu^{++} -lösungen als auch die bei Gegenwart von Blei-, Antimon- und Stanni-Sulfat ermittelten Wendepunkte (die unter sich innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen) mit den aus Probe I berechneten Werten, so ergibt sich, dass diese Erwartung zutrifft.

		I	II	III	IV
Thiosulfat- verbrauch cm ³	gr Cu SO_4	0,100	0,200	0,300	0,400
	reine Cu^{++} -lösungen . .	3,85	7,75	11,70	15,68
	$\text{Cu}^{++} + (\text{Pb}^{++}, \text{Sb}^{+++}, \text{Sn}^{++++})$	3,85	7,70	11,70	15,72
	(aus I berechnet) . .	—	7,70	11,56	15,4
	Abweichung			0,14	0,3 cm ³

Aus diesem Befund würde sich bei grösseren Kupfermengen die Notwendigkeit einer Korrektur des gefundenen Thiosulfatverbrauchs ergeben. Einfacher ist es, eine Eichkurve zu verwenden. Die von uns benützte hat als Abszisse die verbrauchten cm^3 Thiosulfat, als Ordinate sind die entsprechenden Kupfermengen aufgetragen. Bei einer Einwage von 1 gr gestattet sie dann ohne weitere Rechnung aus dem ermittelten Thiosulfatverbrauch den Kupfergehalt der Legierung in Prozenten abzulesen.

Bei der praktischen Ausführung der Titration ist es natürlich nicht notwendig, jedesmal die Potentialkurve aufzunehmen. Wenn man mit ihrem Verlauf und dem Gang des Galvanometerzeigers etwas vertraut ist, mahnt das erst langsame, dann immer raschere Zurückgehen des Zeigers automatisch zur Aufmerksamkeit und man kann den Wendepunkt, der annähernd in der Mitte des Abfalls liegt, recht genau treffen. Bei einiger Übung ist die Methode nicht schwieriger als eine gewöhnliche Titration durchzuführen, statt der Farbänderung eines Indikators beobachtet man hier den Ausschlag eines Zeigers, bei dessen Einstellung auf einem bestimmten Wert man die Titration unterbricht.

Hervorzuheben ist noch, dass, sobald man in das steiler abfallende Gebiet der Kurve gelangt, beim Ablesen des Millivoltmeters die Lösung fortwährend umgeschwenkt werden muss. Man erhält dann vollkommen ruhige Zeigereinstellung. Unterlässt man das, so können sich hier, wo die Konzentration des Jods bereits verschwindend gering geworden ist, bei längerem Stehenlassen an der Oberfläche des Platindrahtes Verarmungserscheinungen einstellen, die einen zu frühzeitigen Potentialabfall vortäuschen. Man erkennt dies sofort daran, dass der Zeiger beim Umschwenken des Glases dann wieder steigt.

Der Platindraht der Elektrode wird nach jeder Titration durch Abspülen mit Salzsäure und destilliertem Wasser gereinigt.

III. Ausführung der Analyse.

Nach dieser Sicherstellung der Grundlagen hat sich folgende Arbeitsweise ergeben und seit längerer Zeit bewährt: 1 gr der Legierung wird in einem mit Uhrglas bedeckten 300 cm^3 fassenden Jenaer Becherglas in 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach kurzem Kochen ist das gebildete Schwefeldioxyd vollständig ausgetrieben, man lässt erkalten und verdünnt vor-

sichtig durch Einspritzen von Wasser auf ungefähr 100 cm³. Die Lösung wird nun nach Zugabe von 5 cm³ konzentrierter Salzsäure und etwas Methylorange direkt mit zehntelnormaler Kaliumbromatlösung titriert; gegen Ende ist es gut, noch etwas Methylorange zuzugeben und das Bromat nicht zu rasch zutropfen zu lassen, da die Entfärbung des Indikators in der Kälte eine gewisse Zeit braucht.

Die titrierte Lösung lässt man eine Stunde ruhig stehen, saugt darauf das ausgeschiedene Bleisulfat in einem bei 500° getrockneten, gewogenen Goochtiegel ab, wäscht rasch mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit wenig destilliertem Wasser aus. Der Tiegel wird 15 Minuten bei 500–600° im elektrischen Muffelofen geglüht. Hierbei verdampfen und verbrennen allfällig vorhandene Spuren von Schwefel¹⁾ vollständig; eine höhere Temperatur ist wegen der Verflüchtigung des Bleisulfats zu vermeiden. Nach dem Erkalten und Wägen ist der Goochtiegel zur nächsten Bleibestimmung bereit.

Bei hohem Zinngehalt wird das Filtrat vom Bleisulfat in einen 500 cm³ Messkolben gebracht, mit Salzsäure nachgespült, zur Marke aufgefüllt und nach dem Mischen 100 cm³ in den Reduktionskolben abpipettiert. Bei einem Gehalt von nicht über 30 % Zinn kann auch das ganze Filtrat verwendet werden. Zur Reduktion werden 80 cm³ konzentrierte Salzsäure und dreimal nacheinander je ungefähr 3 gr Zinkspäne zugesetzt, zur Wiederauflösung des Zinns gekocht und unter der Wasserleitung rasch abgekühlt. Nach dem Abnehmen des *Contat-Göckel*-Ventils wird sofort mit 5 cm³ Kaliumjodid und 5 cm³ frischer Stärkelösung versetzt und das Zinn mit zehntelnormaler Bromatlösung titriert.

Zur Kupferbestimmung wird ebenfalls 1 gr eingewogen und in gleicher Weise wie die erste Probe in 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Das Verdünnen auf 100 cm³ wird durch Auffüllen bis zu einem in $\frac{1}{3}$ der Becherglashöhe angebrachten Strich hinreichend genau. Ein Zusatz von Salzsäure ist zu vermeiden. Nach vollständiger Kühlung bewirkt man durch Zusatz von 30 cm³ ca. 0,5-normaler Kaliumjodidlösung die Jodausscheidung, setzt die Doppelelektrode ein und titriert mit 0,1-normaler Thiosulfatlösung bis das Millivoltmeter den Endpunkt anzeigt.

¹⁾ Von der Reduktion der Schwefelsäure durch das Zinn herrührend.

In Tabelle III sind einige Analysen aufgeführt, welche zeigen, dass sich die beschriebene Methode für ziemlich verschiedenartig zusammengesetzte Legierungen verwenden lässt.

Tabelle III.

	Lager- metall	Lager- metall	Lötzinn	„Lötzinn“	Techn. Zinn	Hartblei	Zink- lager- metall
Antimon . .	11,33	9,38	0,51	0,40	0,18	13,3	4,81
Blei	0,95	28,6	36,2	88,3	—	86,6	20,4
Zinn	80,6	57,2	63,5	11,64	99,7	—	11,2
Kupfer . . .	6,7	4,47	—	—	—	—	6,15
Zink	—	—	—	—	—	—	57,2
	99,58	99,65	100,21	100,34	99,88	99,9	99,76

Die Verwendung von Schwefelwasserstoff war einzig bei dem zuletzt angeführten Lagermetall zur Bestimmung des Zinks erforderlich. Hierzu empfiehlt es sich 1 gr besonders einzuwägen, ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure zu lösen und nach dem Verdünnen und Abfiltrieren heiss mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Man erreicht so eine glatte Abscheidung der bereits bestimmten Elemente und kann das Filtrat zur Bestimmung des Zinks und — falls die Bestimmung ein Interesse besitzt — der Verunreinigungen von Eisen, Aluminium etc. verwenden.

Bei der Probenahme ist zu beachten, dass die Lagermetalle aus einem Konglomerat von mindestens 3 verschiedenen Krystallarten bestehen, von denen die würfelförmigen Sb-Sn-mischkrystalle grosse Neigung zum Ausseigern besitzen. Ein richtig bemessener Kupfergehalt wirkt diesem Umstand zwar einigermaßen entgegen, indem sich als primäre Ausscheidung ein Netz nadelförmiger kupferreicher Mischkrystalle bildet, es ist aber bei grossen Barren stets angebracht, die Späne durch Hobeln über den ganzen Querschnitt zu entnehmen oder die Anbohrungen gleichmässig zu verteilen. Ausserdem ist es günstig nicht zu dicke Späne¹⁾ zu verwenden und besonders bei höherem Antimongehalt darauf zu achten, dass beim Bohren nicht zu viel Staub gebildet wird. Sonst treten ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Graphit-

¹⁾ Besonders bei zinkhaltigem Lagermetall, da sich Zink in konz. Schwefelsäure etwas langsam löst.

bestimmung im Gusseisen auf, d. h. es ist dann nicht leicht vom gleichen Material übereinstimmende Analysen zu erhalten. Der feine Bohrstaub ist stets reicher an Antimon und meist auch an Kupfer als die Späne. Zum Beleg seien folgende Analysen angeführt:

1. An richtig entnommenen staubfreien Spänen ergaben 2 Parallelanalysen:

	I	II
Sb . .	8,30	8,32 ‰
Pb . .	7,77	7,73 ‰
Sn . .	75,5	75,4 ‰
Cu . .	8,05	8,03 ‰

2. Eine Versuchslegierung wurde aus analysenreinen Metallen unter allen Vorsichtsmassregeln in reduzierender Atmosphäre zusammengesmolzen, die eingewogene Zusammensetzung war 15% Antimon, 55% Zinn, 20% Blei und 10% Kupfer. Der Abbrand betrug bloss 0,2% und ein Längsschliff durch den Regulus zeigte eine sehr homogene Verteilung der Strukturelemente. Trotzdem lieferten die stark mit Metallstaub vermischten Späne fortwährend schwankende Analysenwerte; es ergaben sich z. B.

	I	II
Sb . .	14,87	13,6 ‰
Pb . .	20,6	22,1 ‰
Sn . .	54,4	— ‰
Cu . .	9,95	— ‰

Nach dem Aussieben zeigte sich in dem pulverförmigen Anteil eine Anreicherung auf **23,0% Sb**, woraus die Bedeutung eines richtig beschaffenen Spänematerials für die zuverlässige Analyse und Beurteilung von Lagermetallen deutlich hervorgeht.

Ludwigshafen a. Rhein, Laboratorium der
Gebrüder *Sulzer*, A.-G., Mai 1919.

Ueber Wasserstoff- und Hydroxylionen-Gleichgewicht in Lösungen

I. Mitteilung

von

W. Löffler und K. Spiro.

(3. VI. 19.)

In einer grossen Reihe von Untersuchungen der letzten Jahre hat sich herausgestellt, dass in den meisten Flüssigkeiten des tierischen Organismus die gleiche Reaktion besteht, die ungefähr beim Neutralitätspunkt liegt; es hat sich ferner gezeigt, dass die Einhaltung dieser Reaktion für viele physiologische Prozesse von grösster Bedeutung ist und Änderungen von stärkerem Einfluss auf den Ablauf wichtiger vitaler Prozesse sind¹⁾.

Auch über die Art, wie diese Regulierung der Reaktion durch sogen. Puffer oder Moderatoren zustande kommt, liegen ausgedehnte Untersuchungen vor, die zeigen, dass die in allen biologischen Flüssigkeiten vorkommenden Ampholyte hierbei eine besondere Rolle spielen²⁾.

Im Verlauf einer Untersuchung, die festzustellen suchte, inwieweit an Kolloidlösungen gemachte Erfahrungen sich auf Krystalloidlösungen übertragen lassen, sind wir zu einer einfachen Demonstration dafür gekommen, dass neben den chemischen Faktoren auch physikalisch-chemische bei der Neutralitätsregulierung in Krystalloidlösungen eine Rolle spielen können. Bei allen Adsorptionsprozessen zeigt sich ja, dass spezifische Kräfte derart vorliegen, dass bezüglich der Adsorbierbarkeit zwischen verschiedenen Körpern erhebliche Differenzen nachweisbar sind.

Eine Änderung in der Reaktion einer Flüssigkeit durch Adsorption lässt sich auch in der Tat sehr leicht zeigen, da man durch die Erfahrungen über Wasserstoffketten und Indikatoren

¹⁾ Vgl. S. P. L. Sørensen, *Asher-Spiro's Ergebnisse der Physiologie* Bd. 12, S. 393 (1912). L. Michaelis, *Die Wasserstoffionenkonzentration*. Berlin, Springer, 1914.

²⁾ Zur Theorie vgl. Koppel und Spiro, *Bio. Z.* **65**, 409 (1914); daselbst Literatur.

in der Lage ist, auch geringe Änderungen im H- und OH-Ionen-Gehalt von Flüssigkeiten quantitativ festzustellen. Es gelingt nicht mit allen als Moderatoren verwendeten Lösungen, eine *Änderung der Reaktion* beim *Schütteln mit Tierkohle* nachzuweisen, z. B. nicht mit Phosphaten, wohl aber, worauf wir in anderem Zusammenhang eingehen werden, *bei Citraten und Boraten*.

Zu den Versuchen diente eine 0,1-mol. Lösung von sekundärem Natriumcitrat und eine alkalische Borsäurelösung. Als Tierkohle wurde ein sehr gutes älteres *Merck'sches* Präparat verwandt.

			pH	
			ohne Schütteln	nach Schütteln mit Tierkohle
7	cm ³ Citrat	+ 3 cm ³ 0,1-n. HCl	4,45	5,21
6	" "	+ 4 " " "	4,16	5,06
5,5	" "	+ 4,5 " " "	3,95	4,96
5	" "	+ 5 " " "	3,69	4,82
4,75	" "	+ 5,25 " " "	3,53	4,65
4,5	" "	+ 5,5 " " "	3,36	4,40

			pH	
			ohne Schütteln	nach Schütteln mit Tierkohle
6	cm ³ Borat	+ 4 cm ³ 0,1-n. HCl	8,29	7,98
7	" "	+ 3 " " "	8,68	8,22
8	" "	+ 2 " " "	8,91	8,72
9	" "	+ 1 " " "	9,09	8,91
10	" "	+ 0 " " "	9,24	9,03
9	" "	+ 1 " 0,1-n. NaOH	9,36	9,14
8	" "	+ 2 " " "	9,50	9,24
7	" "	+ 3 " " "	9,68	9,50
6	" "	+ 4 " " "	9,96	9,75

Die Tatsache, dass die mit Tierkohle geschüttelten sauren Citratlösungen einen geringeren Säuregrad aufweisen als die Kontrolllösungen, und die mit Tierkohle geschüttelten alkalischen Boratlösungen nach dem Schütteln umgekehrt saurer sind, zeigt, ebenso wie die Erfahrungen mit Phosphat, dass es sich nicht um

eine einfache Neutralisierung durch Verunreinigung der Tierkohle handeln kann. Umgekehrt ist aber von Interesse, dass aus einer alkalischen Lösung Hydroxylionen und aus einer relativ sauren Lösung Wasserstoffionen adsorbiert werden und somit die Adsorption durch einen neutralen Körper, der chemisch an der Reaktion nicht beteiligt ist, dazu dient, die Flüssigkeit selbst dem Neutralisationspunkte zuzuführen. Da im Tierkörper und in jeder Zelle die Möglichkeit einer Adsorption im weitesten Masse gegeben ist, so ist damit auch die Möglichkeit vorhanden, Reaktionsverschiebungen zur Neutralisation herbeizuführen.

Bei der umfangreichen Verwendung, welche gerade die Tierkohle in jüngster Zeit als Mittel bei Infektionskrankheiten gefunden hat, ist es vielleicht pharmakologisch von Wichtigkeit hervorzuheben, dass sie also imstande sein kann, nicht nur Bakterien und Toxine aufzunehmen, sondern eventuell auch z. B. einer unter bakteriellem Einfluss entstandenen Säuerung des Darminhaltes mit ihren schädlichen Folgen entgegen zu wirken.

Frl. *Becker* danken wir für ihre freundliche Hilfe.

Basel, Laboratorium der Medizin. Universitätsklinik.

Berichtigung

von

H. Rupe.

(17. VI. 19.)

Der Untertitel der Abhandlung von *H. Rupe* und *A. Akermann*¹⁾ sollte heissen: Neue Reaktionen (und nicht „Reduktionen“) des Methylenamphers.

¹⁾ *Helv.* **2**, 221 (1919).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse

1918.

Octobre.

161. *Baur (Emil)*. Begleitwort zu der Abhandlung von J. Piazza. Zürich. — Z. ph. Ch. **93**, 240.
162. *Bernoulli (A. L.)*. Atomwärme, Volumelastizität und Eigenfrequenz bei einatomigen Metallen. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **1**, 278.
163. *Bernoulli (A. L.)*. Ein Beitrag zur Iontentheorie fester Körper. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **1**, 289.
164. *Bosshard (E.)* und *Comte (F.)*. Neues Verfahren zur genauen Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **1**, 251.
165. *Bürki (Friedrich)*. Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Konstitution auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung durch Wasserstoffkatalyse. Basel. Physikal.-chem. Anstalt. — Helv. **1**, 231 und Dissert. Basel (Prof. Bernoulli).
166. *Fichter (F.)* und *Müller (Jakob)*. Das Verhalten von Phosphaten an der Anode. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **1**, 297.
167. *Fierz (Hans Eduard)*. Ein Vorschlag zur Formulierung von sogenannten chinoiden Farbstoffen. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **1**, 210.
168. *Fierz (Hans Eduard)* und *Koechlin (Hartmann)*. Zur Aufklärung der Heumann'schen Fuchsinsynthese. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **1**, 218.
169. *Karrer (P.)*. Seitenkettentheorie oder Resonanztheorie? Zürich. — Ch. Z. **42**, 521.
170. *Kehrmann (F.)* et *Sandoz (Maurice)*. Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leur spectre d'absorption. Lausanne. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **1**, 276.
171. *Kohlschütter (V.)* und *Vuilleumier (E.)*. Ueber Kathodenvorgänge bei der Metallabscheidung. Bern. — Z. El. Ch. **24**, 300.
172. *Laar (J. J. van)*. Eine neue Beziehung zwischen den kritischen Grössen, und über die Gleichförmigkeit aller Stoffe in ihrem thermischen Verhalten. Fontanivent sur Clarens. — Z. an. Ch. **104**, 57.
173. *Laar (J. J. van)*. Die Additivität der Grössen b und \sqrt{a} der Zustandsgleichung und die fundamentalen Werte dieser Grössen für verschiedene Elemente im Zusammenhang mit dem periodischen System. Fontanivent sur Clarens. — Z. an. Ch. **104**, 66.
174. *Laar (J. J. van)*. Ueber die Geltung von Mathews sogenanntem Valenzgesetz. Fontanivent sur Clarens. — Z. an. Ch. **104**, 77.
175. *Laar (J. J. van)*. Die Fundamentalwerte der Grössen b und \sqrt{a} verschiedener Elemente in Verbindung mit dem periodischen System. Fontanivent sur Clarens. — Z. an. Ch. **104**, 81, 98, 105, 135, 144.

176. *Laar (J. J. van)*. Kritische Temperatur und kritischer Druck von Quecksilber und Phosphor. Fontanivent sur Clarens. — Z. an. Ch. **104**, 26.
177. *Orthner (R.)*. Ueber die Dissoziation der Salicylsäure. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **93**, 220.
178. *Orthner (R.)*. Ueber die Zurückdrängung der Dissoziation der Salicylsäure. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **93**, 236.
179. *Piazza (G.)*. Ueber Bildung und Zerfall der Phloroglucinkarbonsäure. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **93**, 183.
180. *Pictet (Amé)*. Sur la transformation de la lévoglucose en dextrose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **1**, 226.
181. *Pistorius (Otto)*. Ueber das Trithionat $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_5$. Dissert. Neuchâtel (Prof. Billeter).
182. *Reverdin (Frédéric)*. Sur la benzylation de quelques combinaisons aromatiques hydroxylées ou aminées. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **1**, 205.
183. *Schoop (U.)*. Ueber ein neuartiges Prinzip für die Herstellung von Metallüberzügen. Zürich. — Z. ang. Ch. **31**, 204.
184. *Weinhagen (Albert B.)*. Beiträge zur Kenntnis einiger pflanzlicher und tierischer Fette und Wachsarten. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **103**, 84.
185. *Wijck (Richard van)*. Sur le pouvoir additif de la double liaison chez les dérivés du styrène. Thèse. Genève (Dr. Reich).

November.

186. *Caeiro (Bento)*. Dosages physico-chimiques par précipitation accélérée. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
187. *Dubois (Edm. M.)*. Versuche zur Synthese des Fisetols. Dissert. Bern (Prof. Tambor).
188. *Fellenberg (Th. von)*. Eine Oxydationsmethode zur Bestimmung der ligninfreien Rohfaser im Kakao. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. Mitt. Lebensmittelunters. **9**, 277.
189. *Fichter (Fr.)*. Zwei Vorlesungsversuche. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **1**, 430.
190. *Gruner (P.)*. Die Struktur des Atoms. Bern.
191. *Hatt (Emil)*. Ueber die Photolyse des Uranylformates. Prom.-Arbeit. Techn. Hochschule. Zürich (Prof. Baur).
192. *Jantsch (Otto)*. Ueber Campholsäure. Dissert. Basel (Prof. Rupe).
193. *Lievermann (G. S.)*. Ueber einige Nitroverbindungen des Thiodiphenylaminsulfoxids. Dissert. Lausanne (Prof. Kehrman).
194. *Meyer (Leo)*. Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **9**, 283.
195. *Rupe (Hans)*, *Werder (Markus)* und *Takagi (Kunihiko)*. Ketone des Camphers. Basel. Org. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **1**, 309.
196. *Stettbacher (Alfred)*. Neuere Initialexplosivstoffe. Zürich. — Zeitschr. Schiess- und Sprengstoffe **11**, 1.
197. *Stettbacher (Alfred)*. Pentaerythrit und sein Salpetersäureester. Zürich. — Zeitschr. Schiess- und Sprengstoffe **11**, 182.
198. *Stettbacher (Alfred)*. Einfaches Prüfungsverfahren für Sprengstoffe. Zürich. — Zeitschr. Schiess- und Sprengstoffe **11**, 249.

199. *Sträuli (Louis)*. Die Bestimmung flüssiger neben festen Fettsäuren. Prom.-Arbeit. Techn. Hochschule Zürich (Prof. Bosshard).
200. *Stuckgold (Marcus)*. Solubilité et dissociation de quelques électrolytes dans l'éthyluréthane. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
201. *Tobler (Richard)*. Ueber die Darstellung von 2,3-Amidonaphtoësäure und über 2,3-Naphthindigo. Prom.-Arbeit. Techn. Hochschule Zürich (Prof. Cérésolle).
202. *Tunmann (O.)*. Ueber den Nachweis der bei dem Verfahren von Stas-Otto aus der sauren wässerigen Lösung mit Aether ausschüttelbaren Gifte. Bern. — Apotheker-Zeitung **33**, 443, 447, 454.
203. *Tunmann (O.)*. Zum Nachweis des Nicotins. Bern. — Apotheker-Zeitung **33**, 485.
204. *Uhlmann (Fr.)*. Beitrag zur Pharmakologie der Vitamine. Bern. Pharmak. und physiol. Inst. — Zeitschr. Biol. **68**, 419.
205. *Werder (Markus)*. Ueber Ketone des Kamphers. Dissert. Basel (Prof. Rupe).
206. *Winteler (F.)*. Die Bildung von Acetaldehyd aus Acetylen. Baden. — Technik und Industrie **1918**, 391.
207. *Wolter (Franz)*. Die chemische Wertbestimmung der Digitalis. Dissert. Bern (Prof. Tschirch).

Décembre.

208. *Allemann (O.)*. Beitrag zur Kenntnis der sog. Reduktase der Kuhmilch. Liebefeld. — Milchwirtschaftl. Zentralbl. **47**, 282.
209. *Baragiola (W. I.)*. Äpfelweine. Zürich. Techn. Hochschule. — Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel **36**, 225.
210. *Berger (Gerhard)*. Ueber die Mengen der mit Triketohydrindenhydrat reagierenden Bestandteile des normalen und pathologischen Speichels. Dissert. Zürich (Dr. Herzfeld).
211. *Berthoud (A.)*. Détermination de quelques constantes physiques de l'ammoniaque. Neuchâtel. Lab. de ch. physique. — J. Ch. phys. **16**, 429.
212. *Billeter (O.)*. Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic. Neuchâtel. Lab. de chimie de l'Univ. — Helv. **1**, 475.
213. *Blumer (Ferdinand)*. Ueber die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Amine und Amide. Dissert. Zürich (Dr. Dubsky).
214. *Fritsch (R.)*. Findet sich Selen im pflanzlichen und tierischen Organismus? Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **104**, 48.
215. *Jakob (Johann)*. Die Stereochemie der Koordinationsverbindungen. Zürich.
216. *Karrer (P.)*. Bemerkung über das Vorkommen von Selenwasserstoff im Regen und Schnee. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **1**, 499.
217. *Kjöllnerfeldt (Marcus)*. Beitrag zur Kenntnis des Benzidins als Chromogen bei den biologischen Oxydationsreaktionen. Bern. Inst. für physikal.-chem. Biol. der Univ. — Pflügers Archiv **172**, 318.
218. *Kjöllnerfeldt (Marcus)*. Beitrag zur Kenntnis der Peroxydase des Blutes. Bern. Inst. für physikal.-chem. Biol. der Univ. — Pflügers Archiv **172**, 335.
219. *Kohlschütter (V.)*. Ueber disperses Aluminiumhydroxyd. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. an. Ch. **105**, 1.
220. *Kohlschütter (V.)*. Ueber den graphitischen Kohlenstoff. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. an. Ch. **105**, 35.
221. *Kreis (Walter)*. Versuche zur Darstellung von Diketenen. Prom.-Arbeit. Techn. Hochschule Zürich (Prof. Staudinger).

222. *Laar (J. J. van)*. Sur la chaleur de dissociation des gaz biatomiques en rapport avec les valeurs élevées de l'attraction des atomes libres. La Tour près Vevey. — J. Ch. phys. **16**, 411.
223. *Leal de Sa Pereira (Raphael)*. Ein Beitrag zur Kenntnis des Cholins und seiner Beziehungen zur biologischen Radiumwirkung. Dissert. Basel (Prof. Staehelin).
224. *Lifschitz (J.)*. Untersuchungen über Chemiluminescenz. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **1**, 472.
225. *Maggi (H.)*. Zur Frage des Zusammenhangs von Diastase, Peroxydase und Katalase. Bern. Inst. für physikal.-chem. Biol. der Univ. — Helv. **1**, 433.
226. *Pictet (Amé)*. Recherches sur la houille. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — A. Ch. **10**, 249.
227. *Reutter de Rosemont (L.)*. Contribution à l'étude de la constitution de la strychnine. Genève. — J. suisse de pharm. **56**, 650.
228. *Reutter (L.)*. D'une nouvelle méthode d'extraction des alcaloïdes. Genève. — J. suisse de pharm. **56**, 668.
229. *Rupe (H.)*, *Akermann (A.)* und *Takagi (K.)*. Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers. Basel. Org. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **1**, 452.
230. *Takagi (Kunihiko)*. Untersuchungen auf dem Gebiete des Methylen-Camphers. Ueber Camphylcarbinol und seine Derivate. Camphoryliden-aceton. Dissert. Basel (Prof. Rupe).
231. *Wille (F.)*. Beiträge zur Kenntnis der Hemicellulosenverdauung bei höheren Tieren und über das Vorkommen einer Hemicellulose in tierischen Drüsen, nebst einigen Ergänzungen zur Anatomie der Weizenkleie. Zürich. Inst. für Pflanzenbau der Techn. Hochschule. — Landw. Jahrb. **52**, 411.
232. *Winterstein (E.)*. Ueber das Vorkommen von Jod in Pflanzen. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **104**, 54.
233. *Winterstein (E.)* und *Weinhagen (A.)*. Beitrag zur Kenntnis der Nicotinsäurederivate. Ueber Guvacin und Isoguvacin. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **104**, 48.

A. P.

Rapport du Comité de la Société suisse de Chimie pour l'année 1918/19.

Pendant l'année 1918, la liste de nos membres a été épurée. Après des avis réitérés adressés aux intéressés, il a été procédé aux radiations prévues par l'article 5 de nos statuts pour non paiement des contributions depuis plusieurs années. L'état nominatif de nos membres à la fin de l'année 1918 s'établit dès lors comme suit:

Membres au 1 ^{er} janvier 1918	472
Radiations	148
Décès	5
Démissions	6
	313
Membres reçus en 1918	154
Membres au 1 ^{er} janvier 1919	467

dont 2 membres honoraires, 369 membres ordinaires et 96 membres extraordinaires, au total 467.

Depuis le 1^{er} janvier 1919, le comité a encore accepté 11 membres ordinaires. Bien que l'accroissement de notre Société en 1918 soit réjouissant, il s'en faut de beaucoup que tous ceux qui portent intérêt à la chimie suisse nous aient donné leur adhésion. Il est donc du devoir de chacun de faire une active propagande dans ce sens.

Le comité a décidé de faire procéder à la publication d'une liste des membres qui sera distribuée incessamment.

Les *Helvetica Chimica Acta* ont paru régulièrement à partir du mois de mai 1918 et ont reçu dans tous les milieux compétents, en Suisse et à l'étranger, un accueil favorable. Le Comité remercie ici de façon spéciale M. le Prof. *F. Fichter*, président de la rédaction, dont le dévouement et la compétence ont assuré le succès de notre nouveau journal.

Ainsi que vous pourrez le constater par le rapport financier, la première année de publication ne comporte qu'un déficit restreint qui a été prélevé sur le fonds de garantie.

Pour l'avenir, le déficit sera plus élevé, car, avec la suppression des restrictions relatives à la consommation du papier, le nombre de pages imprimées augmentera dès cette année. De là, un nouveau motif impérieux pour chacun de nos membres de recruter de nouveaux adhérents et de faire connaître notre jeune périodique. Aucun travail ou mémoire n'a été présenté pour les prix ou récompenses à décerner en 1919.

Le comité a salué avec grand plaisir la création à partir de 1919 de la nouvelle *Schweizerische Chemiker Zeitung*, organe officiel de la Société Suisse des Industries chimiques. Il fait les vœux les meilleurs pour le succès de cette publication destinée à rendre de grands services dans notre pays; il espère que de nombreux abonnements seront souscrits par les membres de notre Société. A l'heure actuelle, le développement de la science est indissolublement lié à celui de l'industrie et réciproquement. Nous ne devons pas non plus oublier que si la création des *H. C. A* a été possible, c'est grâce à l'appui généreux de nos industriels.

Aux termes de nos statuts, les articles revisés, approuvés par l'assemblée générale de mars 1918 devaient être encore soumis à l'approbation de l'assemblée de septembre 1918 à Lugano, où devaient se tenir en même temps les assises de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Cette réunion ayant été renvoyée, en raison de l'épidémie de grippe, c'est dans la présente séance que doit avoir lieu la seconde votation. Ainsi que vous aurez pu vous en rendre compte, le texte soumis à votre approbation ne comporte que des modifications rédactionnelles sans importance. Si votre approbation est donnée, les statuts seront imprimés et adressés à tous les membres de la Société.

Genève, mars 1919.

Au nom du comité

le Président:

signé: *Ph.-A. Guye*.

Glucoside IV¹⁾. Mitteilungen über die Glucoside der Mandelsäuren, Milchsäure und Salicylsäure.

Eine neue chemische Spaltung der Mandelsäure

von

P. Karrer, C. Nägeli und H. Weidmann.

(6. VI. 19.)

Vor kurzem¹⁾ haben wir zeigen können, dass durch Umsatz der Silbersalze der aktiven und inaktiven Mandelsäuren, der Milchsäure und Glykolsäure mit Acetobromglucose sich gleichzeitig die Tetracetylglucoseester und Tetracetylglucoside dieser Oxy Säuren bilden. Wir hatten versprochen, über die Glucoside der beiden aktiven Mandelsäuren und über dasjenige der Milchsäure noch einige Angaben nachzutragen, was wir im experimentellen Teil dieser Mitteilung tun.

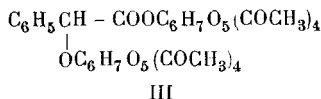
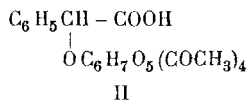
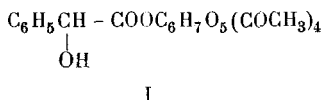
Sowohl d-Glucosido-d-mandelsäure als auch d-Glucosido-l-mandelsäure krystallisieren aus Alkohol in feinen Nadelchen, die eine Molekel Krystallalkohol enthalten. Durch Emulsin werden beide Glucosido-Säuren zerlegt. Es sind somit β -Glucoside.

Die d-Glucosido-d,l-milchsäure konnten wir zwar chemisch rein, aber bisher nicht krystallisiert fassen. Da sie eine Mischung von zwei Dia-stereomeren sein muss, ist die geringe Tendenz zur Krystallisation verständlich. Auch sie wird durch Emulsin bald merklich gespalten.

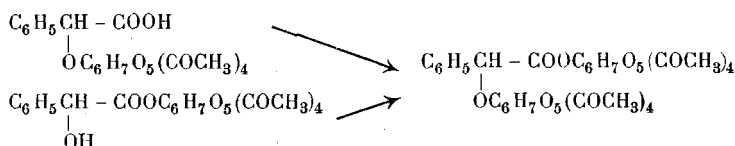
Als wir nach der früher gegebenen Vorschrift Acetobromglucose auf l-mandelsaures Silber zur Wirkung brachten, beobachteten wir neben dem schon beschriebenen l-Mandelsäure-tetracetylglucoseester (I)²⁾ und der d-Tetracetylglucosido-l-mandelsäure (II)²⁾ noch eine dritte Verbindung, die in ziemlich bedeutender Menge entstand. Wir haben ihre Natur jetzt dahin aufgeklärt, dass in ihr das Derivat der l-Mandelsäure vorliegt, in dem sowohl die Hydroxylgruppe als auch das Carboxyl durch Tetracetylglucosereste verschlossen sind. Sie hat also die Konstitution III:

¹⁾ 3. Mitteilung Helv. **2**, 242 (1919).

²⁾ Helv. **2**, 257 (1919).



Die Bildung dieses Körpers ist ohne weiteres verständlich. Sowohl aus der Tetracetyl-glucosido-l-mandelsäure als auch aus dem l-Mandelsäure-tetracetylglucoseester kann er durch Eintritt eines zweiten Zuckerrestes sich bilden:



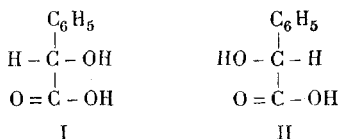
Merkwürdig ist dagegen unsere Feststellung, dass aus dem Silbersalz der d-Mandelsäure ein entsprechender Tetracetylglucosido-d-mandelsäure-tetracetylglucoseester nicht entsteht. Und als wir dann schliesslich auch das Silbersalz der inaktiven Mandelsäure mit Acetobromglucose behandelten, so gewannen wir (neben Tetracetylglucosid und Tetracetylglucoseester) einen Tetracetylglucosido-mandelsäure-tetracetylglucoseester, der mit dem aus dem l-mandelsauren Silber erhaltenen identisch war, sich also von der l-Mandelsäure ableitete, nicht von der inaktiven Form der Mandelsäure. Da endlich die Zuckerreste sich aus diesem Körper wieder leicht abspalten lassen, so haben wir damit eine rein chemische Spaltung der Mandelsäure durchgeführt.

Eine solche ist bekanntlich schon vor Jahren *Marckwald* und *Mc. Kenzie*¹⁾ gelungen, indem sie inaktive Mandelsäure mit l-Menthol veresterten und dabei die wichtige Tatsache festlegten, dass die d-Mandelsäure gegenüber dem l-Menthol eine grössere Esterifizierungsgeschwindigkeit aufweist als die l-Mandelsäure, wodurch eine partielle Zerlegung der inaktiven Mandelsäure in die aktiven Komponenten ermöglicht wurde. Immerhin waren die so gewonnenen Präparate der aktiven Mandelsäuren nicht optisch rein, sondern wiesen eine sehr geringe Drehung auf, so dass die Spaltung nach diesem Verfahren nur ganz unvollkommen gelingt.

¹⁾ B. 32, 2130 (1899); 34, 469 (1901).

Unsere chemische Spaltungsmethode der i-Mandelsäure mit Acetobromglucose bietet dem gegenüber einen sehr wesentlichen Fortschritt: unser Tetracetyl-glucosido-mandelsäure-tetracetylglucose-ester entsteht in optisch reiner Form; es setzt sich also hier wirklich nur die eine aktive Konfiguration mit dem Reagens (Acetobromglucose) um, die andere Konfiguration bleibt unangegriffen.

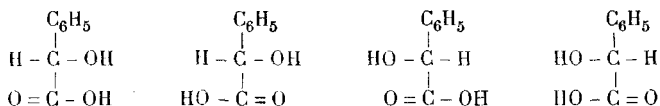
Fragen wir uns nun, woher es kommt, dass die l-Mandelsäure zwei, die d-Mandelsäure aber nur einen Zuckerrest in die Molekel aufnehmen kann, so werden wir fast unwillkürlich zu der folgenden stereochemischen Betrachtung geführt: Bei einer der beiden Mandelsäuren kann das Hydroxyl der Carboxylgruppe räumlich benachbart zum alkoholischen Hydroxyl liegen (I), bei der andern dagegen räumlich entfernt (II).



Es ist nun recht gut denkbar und sehr einleuchtend, dass bei der Verbindung II die beiden vielatomigen Tetracetylglucose-reste räumlich besser Platz haben, weil sie in der Molekel weiter auseinanderliegen als dies bei Verbindung I der Fall sein könnte, wo die beiden OH-Gruppen benachbart stehen und also auch allfällig an ihnen sitzende Zuckerreste sich den Raum streitig machen müssten. Wir müssten daher derjenigen Mandelsäure, aus der sich der Tetracetylglucosido-mandelsäure-tetracetylglucoseester bereiten lässt, die Konfiguration II mit den räumlich entfernten Oxy-Gruppen zuerkennen, während der d-Mandelsäure die Formel I gehören würde. Diese Auffassung, so sinnfällig sie auch sein mag, möchten wir aber heute noch durchaus nicht als eine feststehende Tatsache hinstellen, sie soll, bis mehr Beobachtungsmaterial beigebracht ist, lediglich als Wegleitung dienen. Allerdings wären wir in Verlegenheit, heute noch einen andern eventuell in Betracht fallenden Grund zu nennen, der das so überraschend verschiedene Verhalten der aktiven Mandelsäuren gegenüber Acetobromglucose gleich verständlich machen könnte.

Will man sich unserer eben entwickelten Hypothese anschliessen, so wird man aber auch gezwungen sein, in Zukunft

ganz neuartige Betrachtungen bei optischen Antipodenisomerieen aufzunehmen. Unsere Hypothese setzt voraus, dass das Hydroxyl und der doppeltgebundene Sauerstoff der Carboxylgruppe räumlich fixiert sind, oder zum mindesten unter Umständen räumlich fixiert sein können. Damit werden wir aber weiter zu dem Schluss geführt, vier Konfigurationsformen für die Mandelsäuren als möglich zu erklären, die folgenden Bildern entsprechen müssten:



Die Tatsache, dass nur zwei Mandelsäuren existieren oder wenigstens bisher gefunden worden sind, braucht uns dabei nicht abzuschrecken. Es ist recht wohl möglich, dass je zwei und zwei dieser vier möglichen Stereoisomeren für gewöhnlich im Gleichgewicht stehen¹⁾, im allgemeinen die gleichen Umsetzungen und identischen Reaktionen zeigen und nur in gewissen Derivaten und nur gegenüber ganz bestimmten Reagenzien einen Unterschied im chemischen Verhalten erkennen lassen. Die Asymmetrie des Carboxyl-kohlenstoffatoms, die wir bei solchen Betrachtungen fordern müssen, wäre direkt vergleichbar mit der Stickstoffasymmetrie, die bekanntlich von *Ladenburg* beim Coniin zuerst diskutiert und durch neuere Untersuchungen von *M. Freund*²⁾, *E. Groschuff*³⁾, *K. Hess*⁴⁾ u. a. auch für andere Stickstoffverbindungen wahrscheinlich gemacht worden ist.

So verschieden die Reaktionen sind, die *Marckwald* und *Mc. Kenzie* einerseits und wir andererseits anwandten, um die Mandelsäure mit rein chemischen Mitteln zu spalten, ein gemeinsames Merkmal kommt beiden zu: Die Spaltung wird durchgeführt mit Körpern, die optisch aktiv sind. Bei *Marckwald* und *Mc. Kenzie* war es l-Menthol, bei uns Acetobrom-d-glucose. Wir glauben nun, und müssen es, sofern unsere stereochemischen Betrachtungen richtig sind, fordern, dass die Silbersalze der verschiedenen Mandelsäuren sich gegenüber inaktiver Acetobrom-glucose ganz gleich verhalten, wie gegenüber der aktiven. Denn

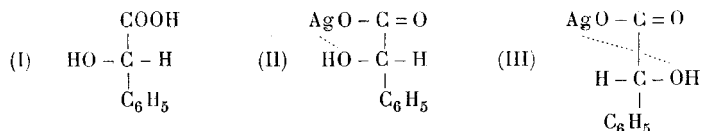
¹⁾ Wie dies die von *Hantzsch* aufgestellte Koordinationsformel der Carbonsäuren ohne weiteres wahrscheinlich erscheinen lässt.

²⁾ A. **384**, 1 (1911); B. **45**, 855 (1912); J. pr. [2] **98**, 233 (1918).

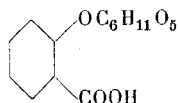
³⁾ B. **34**, 2977 (1901). ⁴⁾ B. **52**, 964 (1919).

wenn lediglich eine zu grosse Raumerfüllung der Grund ist, weswegen die d-Mandelsäure nicht zwei Molekel Acetyl-d-glucose aufnehmen kann, so dürften die Verhältnisse bei der Acetyl-d,l-glucose nicht anders liegen. Auf die ausserordentliche Bedeutung, welche der Spaltung eines Racemats mit einem inaktiven Körper zukäme, brauchen wir wohl kaum besonders hinzuweisen. Wir werden selbstverständlich versuchen, eine solche chemische Spaltung mit inaktivem Material in der angedeuteten Weise durchzuführen. Da wir aber längere Zeit benötigen werden, um uns die geeigneten Materialien zu dieser Untersuchung zu beschaffen, möchten wir bitten, uns dieses Problem für einige Zeit zur Bearbeitung zu überlassen.

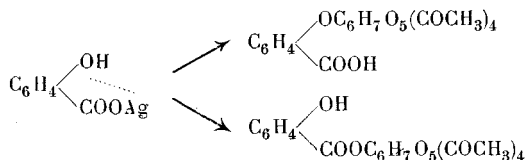
Endlich wollen wir noch hinzufügen, dass, wenn man der für die l-Mandelsäure von C. S. Hudson¹⁾ recht gut begründeten Konfigurationsformel I, welche die OH-Gruppe links der Kohlenstoffkette trägt, beipflichten will, man dann nach dem früher Gesagten fordern müsste, dass das l-mandelsaure Silber mit Acetobromglucose nach der Formel III reagiert, während das Silbersalz der d-Mandelsäure im selben Fall mit der Konfiguration II sich umsetzt:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Mitteilung ist die Beschreibung der d-Glucosidosalicylsäure.



Schon vor 2 Jahren hat der eine von uns²⁾ durch Einwirkung von Acetobromglucose auf das Silbersalz der Salicylsäure den Tetracetylglucosester der Salicylsäure und die Tetracetylglucosidosalicylsäure erhalten:



¹⁾ Soc. 40, 813 (1881).

²⁾ P. Karrer, B. 50, 833 (1917).

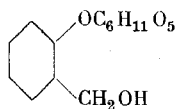
Die durch Verseifung der Tetracetylglucosidosalicylsäure entstehende d-Glucosido-salicylsäure konnte damals nicht in reinem Zustand isoliert werden. Wir haben diese Versuche daher wieder aufgenommen und mit Erfolg zu Ende geführt. Die Verseifung wurde durch Barytwasser vorgenommen.

Die d-Glucosido-salicylsäure ist ein sehr schöner Körper, der ein bemerkenswert gutes Krystallisationsvermögen zeigt. In Wasser ist sie sehr leicht löslich; Alkohol löst in der Kälte schwer, in der Hitze reichlich, in Äther ist die Löslichkeit unbedeutend, so dass Äther dazu dienen kann, den Körper von allfällig noch vorhandener Salicylsäure zu trennen. Ferrichlorid gibt mit Glucosidosalicylsäurelösung keine Färbung.

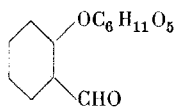
Dass die d-Glucosidosalicylsäure, wie früher angegeben wurde, eine sehr empfindliche und leicht zersetzliche Substanz sein muss, das konnten wir am reinen Körper erneut feststellen. In wässriger Lösung in der Wärme stehen gelassen, spaltet er leicht Salicylsäure ab, was am Auftreten der violetten Eisenchloridreaktion leicht bemerkbar wird. Als wir versuchten, die Glucosidosalicylsäure bei 80° zu trocknen, sublimierten lange weisse Nadeln von Salicylsäure ab.

Aus der Geschichte der Glucosidosalicylsäure ist vielleicht anzuführen, dass *Michael*¹⁾ und besonders *Tiemann* und *Reimer*²⁾ versucht haben, diesen Körper aus Salicin durch Oxydation darzustellen. Es gelang ihnen auch nachzuweisen, dass Glucosidosalicylsäure in der Oxydationsflüssigkeit enthalten sein musste; eine Isolierung glückte dagegen nicht, da sich bei allen darauf abzielenden Versuchen das Glucosid in Zucker und Salicylsäure spaltete.

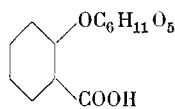
Die d-Glucosido-salicylsäure ist die Carbonsäure des Salicins und Helicins, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



Salicin



Helicin



d-Glucosido-salicylsäure

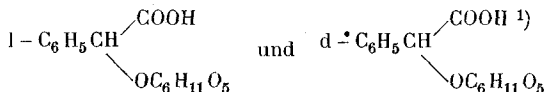
Wir nennen die d-Glucosidosalicylsäure daher Salicinsäure.

¹⁾ B. 15, 1922 (1882).

²⁾ B. 8, 518 (1875).

Experimenteller Teil.

*β-d-Glucosido-l-Mandelsäure (Prunasinsäure) und
β-d-Glucosido-d-Mandelsäure (Sambunigrinsäure)*



Zu unserer früheren Mitteilung über diese beiden Körper²⁾ geben wir nunmehr noch eine genauere Darstellungsvorschrift:

Man verseift die entsprechenden Tetracetylverbindungen (Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure und Tetracetyl-glucosido-d-mandelsäure) durch 24-stündige Einwirkung von kalt gesättigter Barythydratlösung, fällt hierauf den Baryt mit Schwefelsäure quantitativ aus, filtriert, bringt die Lösung im Vakuum bei 40 ° zur Trockene, nimmt den Rückstand in wenig heissem Alkohol auf, worauf beim Erkalten und Eindunsten dieser alkoholischen Lösung sich die Glucosidomandelsäuren in feinen, hübschen Nadelchen abscheiden. Diese enthalten 1 Mol. Krystallalkohol. In Wasser, Alkohol und Pyridin lösen sie sich leicht; in Äther, Essigester, Ligroin ist die Löslichkeit sehr gering.

Analyse der d-Glucosido-d-mandelsäure:

0,01052 gr Subst. gaben 0,02048 gr CO₂ und 0,00631 gr H₂O

C₁₄H₁₈O₈, C₂H₅OH Ber. C 53,33 H 6,66 %

Gef. „ 53,09 „ 6,71 %

Analyse der d-Glucosido-l-mandelsäure:

0,01116 gr Subst. gaben 0,02169 gr CO₂ und 0,00660 gr H₂O

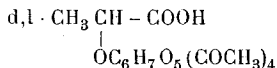
0,00990 gr Subst. gaben 0,01940 gr CO₂ und 0,00596 gr H₂O

C₁₄H₁₈O₈, C₂H₅OH Ber. C 53,33 H 6,66 %

Gef. „ 53,25, 53,44 „ 6,62, 6,73 %

Die früher mitgeteilten Drehungsvermögen der Glucosido-d-mandelsäure und Glucosido-l-mandelsäure beziehen sich auf alkoholfreie Substanz.

*β-d-Glucosido-d,l-milchsäure*³⁾



Ueber diese Substanz ist ebenfalls schon kurz berichtet worden⁴⁾. Die Verseifung des β-Tetracetyl-d-glucosido-d,l-milch-

¹⁾ Experimentell bearbeitet von C. Nägeli.

²⁾ Helv. 2, 259 (1919).

³⁾ Versuche von C. Nägeli.

⁴⁾ Helv. 2, 252 (1919).

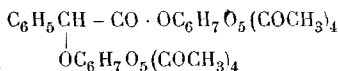
sauren Ammoniums mit Barytwasser wurde in derselben Weise durchgeführt, wie dies oben für die Tetracetylglucosidomandelsäuren beschrieben ist. Nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Eindunsten der Lösung im Vakuum wurde der Trockenrückstand in wenig warmem Alkohol aufgenommen, wobei alles bis auf einen geringen, nicht näher untersuchten Rest, in Lösung ging. Durch vorsichtige Ueberschichtung dieser alkoholischen Lösung des Glucosids mit Äther konnte die Verbindung zwar in fester Form ausgefällt werden, doch konnte trotz sehr langsamer Ätherzugabe keine krystallinische Struktur des ausgefallenen Pulvers erkannt werden. Wir haben daher vorgezogen, die alkoholische Lösung der Glucosido-d, l-milchsäure im Vakuum zur Trockene zu bringen und den Rückstand hierauf mit absolutem Äther auszukochen. Dabei zerfällt er leicht zu einem schnee-weissen Pulver. Dieses, bei 50—70° im Hochvakuum getrocknet, gab uns folgende Analysenzahlen:

0,01101 gr Subst. gaben 0,01722 gr CO₂ und 0,00679 gr H₂O

C₉H₁₆O₈ Ber. C 42,86 H 6,35 %
 Gef. „ 42,66 „ 6,90 %

Somit liegt reine d-Glucosido-d, l-milchsäure vor. Das Drehungsvermögen ist früher schon mitgeteilt worden. Die Substanz ist hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

*β-Tetracetyl-d-glucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucosester*¹⁾



Wir beschreiben die Darstellung dieser Verbindung im folgenden ausführlich und verweisen auch auf unsere frühere Mitteilung²⁾;

a) Darstellung aus l-mandelsaurem Silber.

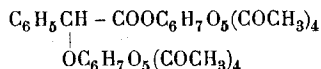
25 gr l-mandelsaures Silber und 44 gr Acetobromglucose werden innig vermengt, in 250 gr Toluol aufgeschlämmt und das Gemenge unter häufigem Schütteln während 1½ Minuten im Sieden gehalten. Dann nutscht man heiss von dem abgeschiedenen Silberbromid ab und stellt die klare Toluollösung zum Abkühlen in Eiswasser. Sie erstarrt bald zu einem Krystallbrei.

1) Versuche von C. Nägeli.

2) Helv. 2, 253 und 257 (1919).

Dieser wird abgenutscht (in der Toluollösung bleibt die Tetracetylglucosido-l-mandelsäure), getrocknet, und mit 0,5 %-igem, kaltem Ammoniak gewaschen, um allfällig eingeschlossene geringe Mengen Tetracetylglucosido-l-mandelsäure zu entfernen. Hierauf kocht man die Krystallmasse dreimal mit je 150 cm³ 95 %-igem Alkohol aus. Dabei geht ein Teil, und zwar der früher beschriebene l-Mandelsäure-tetracetylglucoseester in Lösung, der durch Abkühlen daraus gewonnen werden kann.

Ungelöst bleibt ein schneeweisser, schön krystallisierter Körper, der in Chloroform und heissem Essigester sich leicht, in Alkohol, Äther und kaltem Essigester sich äusserst schwer auflöst. Smp. 235°. Aus heissem Essigester lässt er sich umkrystallisieren. Wie die Analyse zeigt, liegt in ihm der Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-tetracetyl-glucoseester vor:



0,01224 gr Subst. gaben 0,02406 gr CO₂ und 0,00593 gr H₂O

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_{21}$ Ber. C 53,20 H 5,42 %
Gef. „ 53,61 „ 5,42 %

Um einen weiteren Beweis für die Konstitution unseres Körpers beizubringen, haben wir eine quantitative Bestimmung der Acetylgruppen durch Verseifen mit Kalilauge durchgeführt.

Ist unsere angenommene Konstitutionsformel richtig, so müssen bei der Verseifung des Tetracetyl-glucosido-l-mandelsäure-tetracetyl-glucoseesters neun Molekeln Kaliumhydroxyd verbraucht werden (acht Acetylgruppen und ein Mandelsäurerest):

0,4332 gr Subst. erforderten 0,2956 gr Kaliumhydroxyd

Für neun Säurereste verlangt die Theorie 0,2694 gr Kaliumhydroxyd
(Zehn Säurereste würden 0,2993 gr Kaliumhydroxyd verbrauchen)

Unser gefundener Wert liegt also zwischen neun und zehn Acidresten, was mit der Theorie gut übereinstimmt. Der geringe Mehrverbrauch an Kaliumhydroxyd dürfte durch die fast unvermeidliche Einwirkung der Luftkohlensäure und auf eine geringe weitergehende Zersetzung der Substanz zurückzuführen sein.

Polarisation:

0,2944 gr Subst. gelöst in 20,7321 gr Chloroform (d = 1,48614)
gaben $\alpha_D = -1,582^\circ$

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{100 \cdot [-1,582]}{1,4861 \times 1,4200} = -74,96^\circ$$

Die Ausbeute an Tetracetyl-glucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseester, dargestellt aus 25 gr l-mandelsaurem Silber, war 2,5 gr.

b. Darstellung aus d,l-mandelsaurem Silber.

Das Verfahren zur Darstellung des Tetracetyl-glucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseesters aus d,l-mandelsaurem Silber ist das gleiche wie wir es eben für das l-mandelsaure Silber beschrieben haben. Es bleibt uns nur noch übrig nachzuweisen, dass das erhaltene Präparat mit dem aus l-mandelsaurem Silber gewonnenen in jeder Beziehung identisch ist: Smp. 235°.

Analyse: 0,013210 gr Subst. gaben 0,02601 gr CO₂ und 0,00647 gr H₂O
0,01490 gr Subst. gaben 0,029210 gr CO₂ und 0,006925 gr H₂O

C₃₆H₄₄O₂₁ Ber. C 53,20 H 5,42 %
Gef. „ 53,70, 53,47 „ 5,48, 5,20 %

Polarisation:

0,3260 gr Subst. gelöst in 20,8619 gr Chloroform (d = 1,48916)
gaben α_D = -1,753°

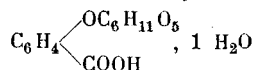
$$[\alpha]_D^{10} = \frac{100 \times (-1,753)}{1,48916 \times 1,5627} = -75,33^\circ$$

Aus 25 gr d,l-mandelsaurem Silber betrug die Ausbeute an Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseester 1,3 gr, also nur halb so viel wie wir aus l-mandelsaurem Silber erhielten. Auch diese Tatsache stimmt mit unserem Befund überein, dass nur die l-Mandelsäure zwei Zuckerreste aufnehmen kann.

Verseifung des aus d,l-mandelsaurem Silber gewonnenen Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucoseesters.

Diese wurde durch mehrstündiges Erhitzen dieses Esters mit 10 %-iger Salzsäure auf dem Wasserbade durchgeführt. Die filtrierte Lösung wurde wiederholt ausgeäthert. Der Äther hinterliess beim Abdunsten reine l-Mandelsäure, die durch den Schmelzpunkt (133°) und durch Bestimmung der Drehung ([α]_D = -160°) als solche erkannt wurde.

*β-d-Glucosido-salicylsäure*¹⁾



Die früher beschriebene Tetracetyl-d-glucosido-salicylsäure²⁾ wird mit kalt gesättigter Barythydratlösung übergossen und

¹⁾ Experimentell bearbeitet von H. Weidmann.

²⁾ B. 50, 833 (1917).

24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur zur Verseifung hingestellt. Hierauf wird der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt, filtriert und das klare Filtrat im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur eingedunstet. Dabei krystallisiert schliesslich die d-Glucosido-salicylsäure in strahlig angeordneten Nadelbüscheln aus. Sie schliesst aber, wie die violette Eisenchloridreaktion zeigt, immer noch abgespaltene Salicylsäure ein. Um sie hiervon zu befreien, wird sie mit absolutem Äther gut ausgewaschen und schliesslich noch aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Substanz enthält eine Molekel Krystallwasser, die auch beim Trocknen über Phosphorpentoxyd nicht entweicht. Smp. 142° unter Zersetzung. In Wasser und warmem Alkohol ist die β -d-Glucosido-salicylsäure sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester.

Analyse der über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz:

0,02143 gr Subst. gaben 0,03854 gr CO₂ und 0,01058 gr H₂O

0,01703 gr Subst. gaben 0,03063 gr CO₂ und 0,00867 gr H₂O

0,01933 gr Subst. gaben 0,03479 gr CO₂ und 0,00999 gr H₂O

C₁₃H₁₆O₈, H₂O Ber. C 49,05

H 5,70 %

Gef. „ 49,06, 49,07, 49,10 „ 5,52, 5,69, 5,78 %

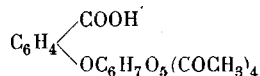
Die beiden ersten Analysen stammen von einer einmal umkrystallisierten, die letzte von einer zweimal umkrystallisierten Substanz.

Bestimmung des Drehungswertes in Wasser:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-0,644 \times 11,2216}{0,1440 \times 1,019} = -49,25^\circ$$

Endlich fügen wir noch die Drehungswerte der β -Tetracetylglucosido-salicylsäure und des Salicylsäure-tetracetylglucosesters bei, die in der früheren Mitteilung¹⁾ über diese Verbindungen noch fehlen:

Polarisation der β -Tetracetyl-d-glucosido-salicylsäure in Essigester.

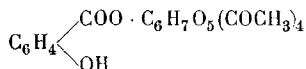


$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-0,617 \times 11,6605}{0,2828 \times 0,9121} = -27,90^\circ$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-0,442 \times 10,8535}{0,1848 \times 0,9117} = -28,47^\circ$$

¹⁾ B. 50, 833 (1917).

Polarisation von Salicylsäure-tetracetyl-d-glucoseester in Chloroform.



$$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = \frac{-0,935 \times 18,3164}{0,2894 \times 1,498} = -39,50^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-0,620 \times 19,7422}{1,488 \times 0,2074} = -39,66^{\circ}$$

Von dem d-Mandelsäure- β -tetracetylglucoseester, für welchen $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +5,14^{\circ}$ früher angegeben worden war, konnten wir ein Präparat von noch etwas höherem Drehungswinkel, nämlich $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +7,66^{\circ}$ gewinnen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Beiträge zur „Walden'schen Umkehrung“

von

P. Karrer und W. Kaase.

(22. VI. 19).

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Konfigurationsänderungen, die bei Substitutionsreaktionen an asymmetrischen Kohlenstoffatomen sich vollziehen, in den meisten Fällen unaufgeklärt sind. Es ist mit Sicherheit kaum möglich, festzustellen, welche Umsätze unter Konfigurationsänderung verlaufen, und wo eine solche wegfällt. Zwar sind hierüber von verschiedensten Seiten Vermutungen geäußert und Behauptungen aufgestellt worden, die aber sehr oft sich später als irrig erwiesen haben und revidiert oder zurückgenommen werden mussten.

Wenn wir zu solchen Untersuchungen ebenfalls eine Mitteilung beisteuern, so geschieht es in dem Bewusstsein, dass sie für diese ganze Frage nur ein bescheidener Beitrag sein kann. Wir beabsichtigen nicht, heute schon irgendwelche weitzielende Schlüsse abzuleiten, sondern wir wollen lediglich an einem bestimmten Beispiel zeigen, welche auffallende Regelmäßigkeiten wir beobachtet haben.

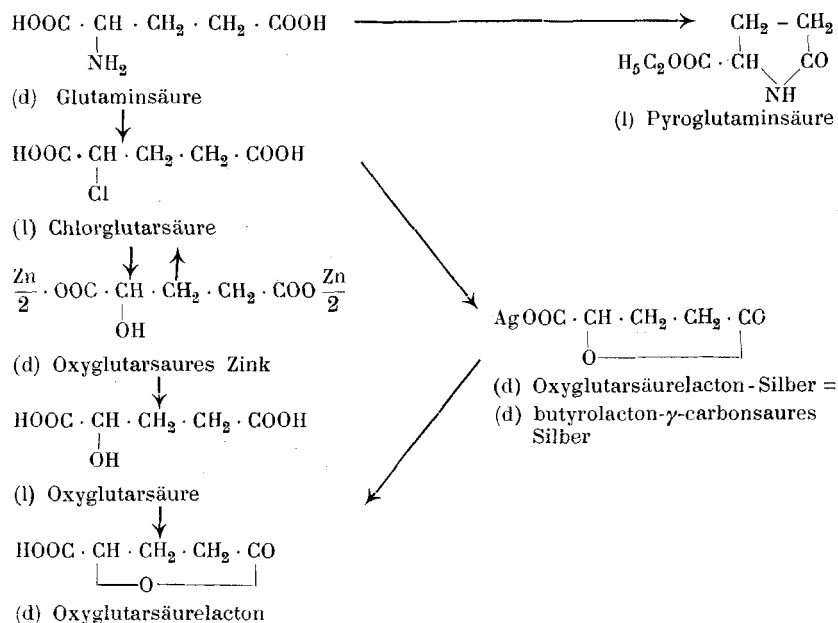
Wir haben aus der gewöhnlichen d-Glutaminsäure durch Substitution am asymmetrischen C-Atom verschiedene, z. T. bekannte Derivate hergestellt, und ihre Rotationsdispersionskurven miteinander verglichen.

Die chemischen Umwandlungen, die wir durchführten, waren folgende:

Glutaminsäure wurde nach einem besondern Verfahren, das wir in anderem Zusammenhang später genauer beschreiben werden, in die schon von *E. Jochem*¹⁾ und *E. Fischer*²⁾ gewonnene l-Chlorglutarsäure verwandelt. Diese setzten wir zum Zinksalz der aktiven Oxyglutarsäure um, bereiteten daraus die freie Oxyglutarsäure und schliesslich deren Lacton. Das Zinksalz der aktiven Oxyglutarsäure konnten wir durch Phosphorpentachlorid wieder in die l-Chlorglutarsäure verwandeln.

Durch Verseifen der l-Chlorglutarsäure mit Silberoxyd gelangten wir zum prachtvoll krystallisierenden Silbersalz der Butyrolacton- γ -carbonsäure und daraus zu der freien Carbonsäure selbst. Und schliesslich stellten wir uns aus der Glutaminsäure noch den von *E. Fischer* und *Bochner*³⁾ beschriebenen Aethylester der Pyroglutaminsäure her.

Die folgende Zusammenstellung gibt ein anschauliches Bild der verschiedenen Uebergänge, wobei wir vorläufig mit (d) und (l) lediglich andeuten wollen, welches Drehungsvermögen für das gelbe Natriumlicht gefunden wurde.



¹⁾ H. 31, 119 (1900).

²⁾ B. 45, 2447 (1912).

³⁾ B. 44, 1333 (1911).

Es geht aus dieser Tabelle hervor, dass bei den verschiedenen Umwandlungen Körper erhalten wurden, die im Drehungsvermögen für Natriumlicht ziemlich regelmässig zwischen d und l abwechseln.

Irgend eine Gesetzmässigkeit lässt sich nicht erkennen.

Diese Sachlage verändert sich aber von Grund auf, wenn wir die Rotationsdispersionskurven aller dieser Körper aufnehmen und sie, wie das in Figur 1 geschehen ist, nebeneinander stellen.

Wir sehen daraus, dass die Rotationsdispersionskurven für Glutaminsäure, oxyglutarsaures Zink, Oxyglutarsäure, für das Lacton der Oxyglutarsäure, dessen Silbersalz und auch für die Pyroglutaminsäure alle nach einem Maximum zustreben, das im positiven Teil des Feldes liegt, ganz gleichgültig, ob die Rotationsdispersionskurve selbst im positiven oder negativen oder in beiden Feldern verläuft. Der Pyroglutaminsäureester z. B. dreht für die meisten Lichtarten nach links, nur im Violetten zeigt er Rechtsdrehung. Seine Rotationsdispersionskurve strebt dem positiven Maximum zu. Die Oxyglutarsäure, die für alle Wellenlängen von $656\ \mu\mu$ bis $516\ \mu\mu$ Linksdrehung aufweist, hat eine Rotationsdispersionskurve mit der gleichen Tendenz: auch sie läuft nach dem Maximum im positiven Feld. Diese Uebereinstimmung im Richtungsverlauf ist so auffallend und ausgesprochen, dass wir den Gedanken nicht zurückweisen können, dass sich darin irgend eine tiefere Verwandtschaft, irgend eine innerliche Uebereinstimmung dokumentiert. Es wäre denkbar, dass die gleiche Richtungstendenz dieser Rotationsdispersionskurven auf einer gleichen Konfiguration am asymmetrischen C-Atom beruht und dass somit alle obigen Verbindungen, deren Rotationsdispersionskurven dem positiven Maximum zustreben, konfiguratив gleichartig gebaut wären. Einzig die l -Chlorglutarsäure hätte die entgegengesetzte (links) Konfiguration. Diese Anschauung soll uns vorläufig lediglich als Arbeitshypothese für weitere Versuche dienen. Wir gehen nicht so weit zu glauben, dass die Rotationsdispersionskurven in allen analogen Fällen uns ein ebenso anschauliches und einfaches Bild geben werden. Es wäre schon viel erreicht, wenn man wenigstens bei einzelnen Beispielen von Konfigurationsänderung und *Walden*'scher Umkehrung durch sie auf die richtige Spur geführt würde.

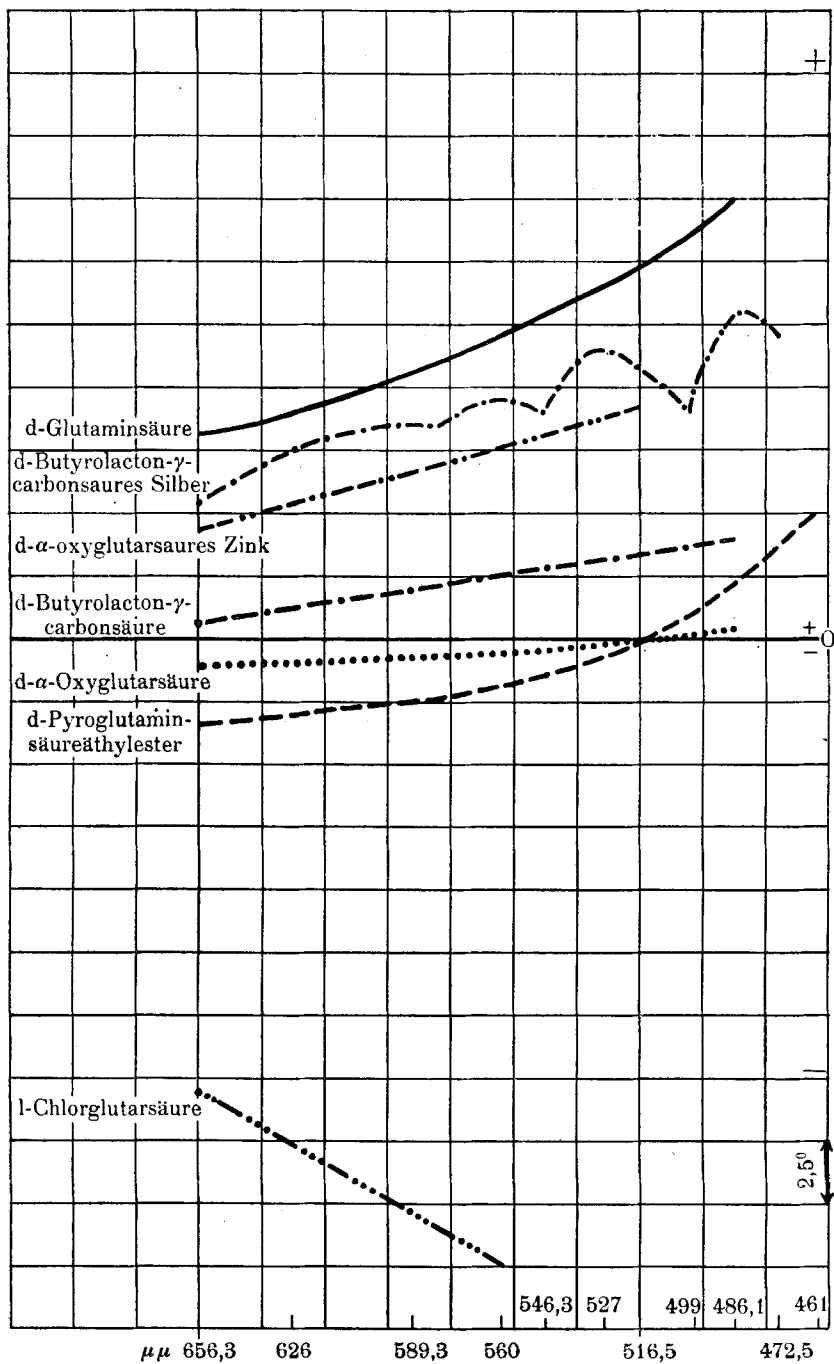


Fig. 1.

Trotzdem, wie gesagt, unsere Auffassung vorläufig nicht mehr sein soll, als eine Arbeitshypothese, so möchten wir doch an unserem Beispiel weiter untersuchen, wie viel diese zu leisten imstande ist. Glutaminsäure einerseits, Pyroglutaminsäure andererseits müssen konfiguratив gleich sein, denn beim Uebergang der Glutaminsäure in den Pyroglutaminsäureester wurde keine Substitution am asymmetrischen C-Atom vollzogen. Die Kurven der beiden Verbindungen haben tatsächlich die gleiche Richtung. Im weitem müssen oxyglutarsaures Zink, Oxyglutarsäure, Butyrolacton- γ -carbonsäure und butyrolacton- γ -carbonsaures Silber sich konfiguratив entsprechen. Auch sie sind aus einander ohne eine Veränderung am asymmetrischen Kohlenstoffatom entstanden. Die Richtungstendenz ihrer Kurven ist dieselbe. Unsere Anschauung würde also durch diese Tatsachen gestützt.

Vor kurzem ist von *B. G. W. Clough* eine längere Arbeit erschienen¹⁾, die uns übrigens erst nach Abschluss unserer Untersuchung durch ein Referat²⁾ bekannt wurde, in der dieser Forscher die Frage untersuchte, ob das Drehungsvermögen konfiguratив analog gebauter Körper durch dieselben Einflüsse (anorganische Salze, Temperatur, Konzentration etc.) auch gleichartig beeinflusst wird. *Clough* bejaht diese Frage, und leitet aus dem allerdings spärlichen experimentellen Material folgende Schlüsse ab, die, sofern sie sich als richtig erwiesen, einen bedeutenden Fortschritt in unserer Auffassung der *Walden'schen* Umkehrung darstellen würden:

1. Alle natürlichen Aminosäuren haben dieselbe Konfiguration.
2. l-Milchsäure, d-Weinsäure, l-Glycerinsäure, d-Äpfelsäure, d- α -Oxybuttersäure, l- α -Oxyisovaleriansäure, d- α -Oxyglutarsäure etc. haben unter sich auch die entsprechende Konfiguration.
3. Die rechtsdrehenden α -Halogensäuren haben alle dieselbe Konfiguration.
4. Die natürlichen Aminosäuren, die oben erwähnten Oxy Säuren und die rechtsdrehenden α -Halogensäuren sind konfiguratив alle gleich.

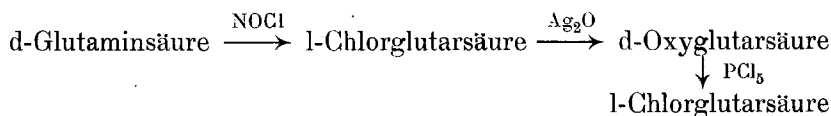
Diese Schlüsse stimmen, was unser spezielles Beispiel anbetrifft, gut mit unseren eigenen Ausführungen überein. Auch wir nahmen ja, entsprechend dem Verlauf der Rotationsdispersions-

¹⁾ Soc. 113, 526 (1918). ²⁾ C. 1919, I. 713.

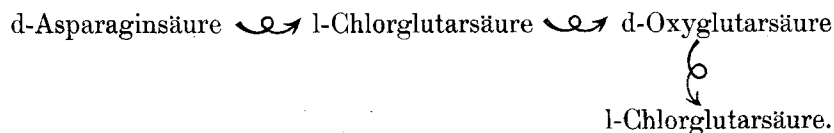
kurven, für die von uns hergestellte d- α -Oxyglutarsäure dieselbe Konfiguration wie für die Glutaminsäure an, und wiesen der l-Chlorglutarsäure die entgegengesetzte Konfiguration zu.

Dagegen können wir in anderer Beziehung *G. W. Clough* nicht beipflichten.

Wie wir oben schon ausführten, wurde von uns die d- α -Oxyglutarsäure mittelst Phosphorpentachlorid wieder in eine α -Chlorglutarsäure verwandelt, die mit der als Ausgangssubstanz benutzten l-Chlorglutarsäure identisch war.



Clough ist der Ansicht¹⁾, dass Phosphorpentachlorid und Thionylchlorid aus aliphatischen α -Oxycarbonsäuren ohne Konfigurationsänderung die entsprechenden α -Chlorcarbonsäuren erzeuge. Dagegen soll bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf α -Aminocarbonsäuren, und bei der Einwirkung von Silberoxyd auf α -Chlorcarbonsäuren Konfigurationswechsel Platz greifen. Aus unseren experimentellen Befunden geht hervor, dass zum mindesten einer dieser Sätze für den von uns untersuchten Fall der Glutaminsäure unzutreffend ist. Führen Nitrosylchlorid und Silberoxyd (wie wir das nach unseren Rotationsdispersionskurven für unsern speziellen Fall auch glauben) wirklich Stellungswechsel herbei, so muss natürlich auch Phosphorpentachlorid aus der d- α -Oxyglutarsäure unter Konfigurationsänderung die tatsächlich entstehende l-Chlorglutarsäure bereiten:



Es ist dies wieder ein Beispiel dafür, wie ausserordentlich vorsichtig man in der Beurteilung von vermeintlichen oder möglichen Konfigurationsänderungen sein muss und wie es nicht an-
gängig ist, allgemeine Gesetze aus verhältnismässig geringem Beobachtungsmaterial abzuleiten. Aus diesem Grunde können wir auch den von *Clough* aufgestellten Sätzen vorläufig keine allzu-
grosse Beweiskraft zuerkennen.

¹⁾ p. 549.

Es ist recht bemerkenswert, dass aus unserer d-Oxyglutarsäure durch Phosphorpentachlorid wieder l-Chlorglutarsäure erzeugt wird. Bei vielen andern Fällen führt die Reaktionsfolge:

Aktive Chlorcarbonsäure \longrightarrow aktive Oxycarbonsäure
 \longrightarrow aktive Chlorcarbonsäure zu einer *Walden'schen* Umkehrung.

Dies ist beispielweise auch bei der l-Chlorbernsteinsäure der Fall, die nach *Walden's* berühmter Untersuchung durch Silberoxyd in die l-Äpfelsäure übergeht, die dann ihrerseits durch Phosphorpentachlorid in die rechtsdrehende d-Chlorbernsteinsäure verwandelt wird.

Unsere d- α -Oxyglutarsäure, deren Zinksalz stark rechtsdrehend ist, dreht, wie aus der Rotationsdispersionskurve hervorgeht, für alle Lichtarten der Wellenlängen 656,3 bis 527 μ schwach links. Präparate verschiedener Darstellung verhielten sich in dieser Beziehung gleich. *E. Fischer* hat nur $[\alpha]_D$ des stark rechtsdrehenden Natriumsalzes der d- α -Oxyglutarsäure bestimmt. Dagegen liegt von ihm für den Antipoden, die freie l- α -Oxyglutarsäure die Angabe vor, dass diese das Natriumlicht schwach nach links dreht; die d- α -Oxyglutarsäure müsste dementsprechend einen positiven Wert für $[\alpha]_D$ zeigen. Unser Befund weicht hiervon etwas ab; es ist möglich, dass bei *E. Fischer's* Messung noch etwas Lacton der Oxyglutarsäure optisch mitbestimmt wurde.

Was die nähere Bezeichnung der untersuchten Körper anbelangt, so bezeichnen wir alle diejenigen mit d-, deren Rotationsdispersionskurven mit abnehmender Wellenlänge dem positiven Maximum zustreben, und wir nennen diejenigen l-, bei denen diese Kurven nach einem negativen Maximum hin zunehmen. Die von uns beschriebenen Körper wären also die d-Glutaminsäure, d-Pyroglutaminsäure, d- α -Oxyglutarsäure, d-oxyglutarsaures Zink, d- α -Butyrolacton- γ -carbonsäure, d- α -butyrolacton- γ -carbonsaures Silber und l-Chlorglutarsäure. Diese Bezeichnung, die wir auch für analoge Fälle vorschlagen möchten, hat jedenfalls viel mehr Berechtigung als jene, die auf dem Drehungswert von $[\alpha]_D$ beruht. Es ist nicht einzusehen, dass wir den Pyroglutaminsäure-ester mit l bezeichnen sollen, nur weil er das Natriumlicht zufällig links dreht, während er die violetten Strahlen nach rechts ablenkt. Die Richtungstendenz der Kurve scheint uns ein Faktor

zu sein, der eine grössere Berechtigung für die Benennung d und l gibt.

Bei der l-Asparaginsäure und ihren Umsetzungsprodukten fanden wir ähnliche Regelmässigkeiten, wie bei den Glutaminsäurederivaten. Die l-Asparaginsäure dreht in salzsaurer und in wässriger Lösung nach rechts, in schwach alkalischer Lösung nach links. Trotzdem strebt auch die Rotationsdispersionskurve, die von der alkalischen Lösung aufgenommen wurde, dem positiven Maximum zu. (Siehe Figur 2.) Die l-Asparaginsäure ist deshalb nach unserm Vorschlag richtiger als d-Asparaginsäure zu bezeichnen.

Für den Aethylester der l-Asparaginsäure fand *E. Fischer* $[\alpha]_D - 9^{\circ},46^1)$. Wir haben ihn nach dem dort beschriebenen Verfahren bereitet. Unser l-Asparaginsäureäthylester drehte, wie aus den aufgenommenen Rotationsdispersionskurven hervorgeht, in verdünnt alkoholischer Lösung positiv. Dieser Gegensatz zur älteren Angabe dürfte wohl auf der Wahl eines anderen Lösungsmittels beruhen; aus *E. Fischers* Angabe ist nicht ersichtlich, ob und mit welchem Lösungsmittel polarisiert wurde.

Damit kein Zweifel bestehen bleibt, dass die von uns polarimetrisch gemessene Substanz wirklich der l-Asparaginsäureäthylester war, teilen wir weiter unten Analysen und Konstanten mit. Diesen Ester müssen wir nach unserer Bezeichnungsweise d-Asparaginsäureäthylester nennen.

Aus l-Asparaginsäure hat *Walden* bekanntlich die l-Chlorbernsteinsäure, aus dieser durch Silberoxyd die „l“-Äpfelsäure bereitet. Die l-Chlorbernsteinsäure dreht links, und ihre Rotationsdispersionskurve strebt dem negativen Maximum zu. Für die „l“-Äpfelsäure sind Rotationsdispersionskurven schon wiederholt aufgenommen worden, und hier liegen die Verhältnisse nun insofern sehr unübersichtlich, als diese Rotationsdispersionskurven normal oder anormal, im positiven oder im negativen Feld verlaufend sein können, je nachdem Konzentration und Temperatur gewählt werden. Man sieht schon hieraus, wie kompliziert diese ganze Frage ist, und dass es eines eingehenden Studiums bedürfen wird, festzustellen, unter welchen äussern Bedingungen Rotationsdispersionskurven gemessen werden müssen, um für einen bestimmten Körper möglichst charakteristisch zu sein. Immerhin,

¹⁾ B. 34, 453 (1901).

wenn wir bei der „l“-Äpfelsäure von den grössten Verdünnungen — bei welchen anormale Rotationsdispersion und damit ein Gleichgewichtszustand verschieden gebauter Molekeln beobachtet wird — absehen, so verlaufen doch alle von *B. A. Worniger*¹⁾ und *Nasini* und *Gennari*²⁾ aufgenommenen Rotationsdispersionskurven der „l“-Äpfelsäure gegen das positive Maximum hin zu. Es scheint uns daher nicht unberechtigt, diese Säure als zur d-Reihe gehörig anzusprechen.

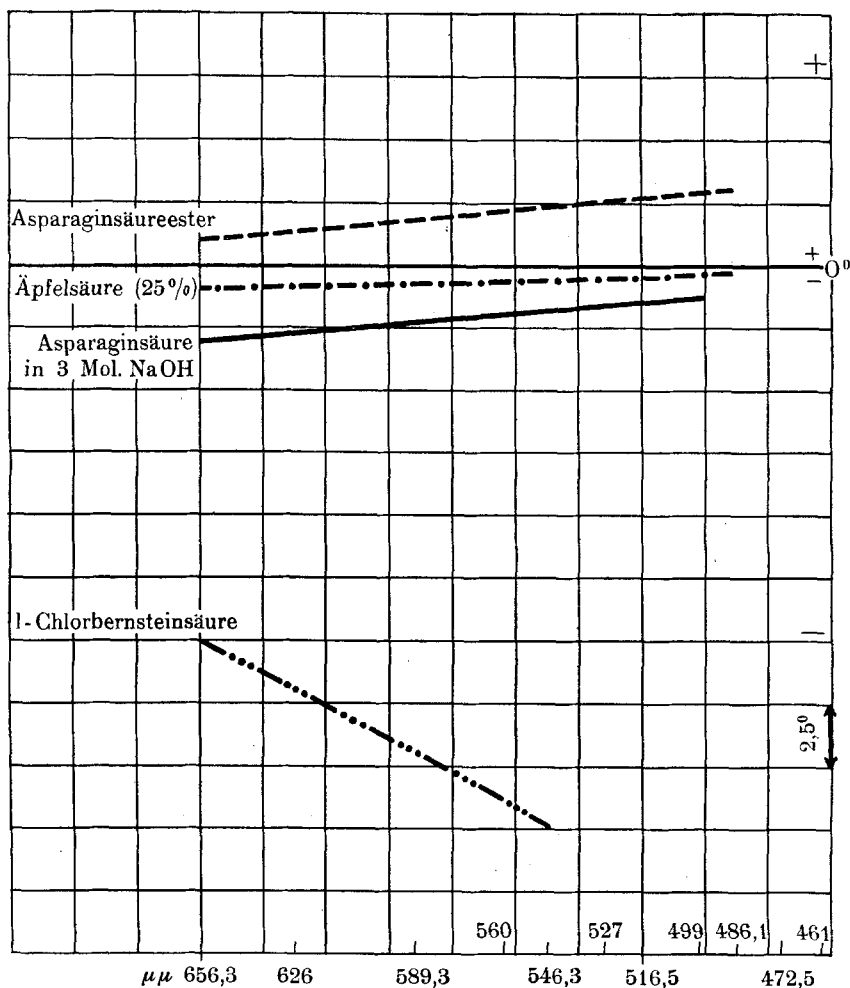


Fig. 2.

¹⁾ Landolt. Das optische Drehungsvermögen, II. Auflage, Seite 137.

²⁾ Z. ph. Ch. 19, 113 (1896).

Nach unserem neuen Nomenklaturvorschlag müssten wir daher die Übergänge von Asparaginsäure \longrightarrow Chlorbernsteinsäure \longrightarrow Äpfelsäure folgendermassen bezeichnen:

d-Asparaginsäure \longrightarrow **l**-Chlorbernsteinsäure \longrightarrow **d**-Äpfelsäure.

Die Verhältnisse liegen demnach ähnlich wie in der Glutaminsäurereihe: **d**-Glutaminsäure \longrightarrow **l**-Chlorglutarsäure \longrightarrow **d**-Oxyglutarsäure.

Zum Schluss halten wir es nicht für überflüssig, nochmals zu betonen, dass wir keineswegs glauben, bei allen Konfigurationsänderungen möchte sich in den Rotationsdispersionskurven ein so auffallender innerer Zusammenhang zeigen, wie wir das hier für zwei Fälle geschildert haben.

Um ein richtiges Vergleichsmaterial zu haben, wäre es vor allem wichtig, sich bei der Aufnahme von Rotationsdispersionen vom Lösungsmittel und der Temperatur möglichst unabhängig zu machen.

Experimenteller Teil.

Von chemischen Umwandlungen beschreiben wir hier nur jene, die neu sind.

Der α -Pyroglutaminsäureester wurde nach der Vorschrift von *E. Fischer*¹⁾ gewonnen.

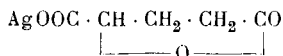
Unsere **l**-Chlorglutarsäure ist nach besonderem, später zu beschreibendem Verfahren hergestellt. Für das daraus gewonnene **d**- α -oxyglutarsäure Zink hat *E. Jochem* s. Z. die Vorschrift gegeben²⁾.

Die freie **d**- α -Oxyglutarsäure wurde aus dem Zinksalz durch sehr vorsichtige Zerlegung mit der berechneten Menge Salzsäure in wässriger Lösung erzeugt. Um hieraus das Lacton zu bekommen, haben wir die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht und längere Zeit den glasigen Trockenrückstand auf dem Wasserbad erhitzt. Dasselbe Lacton resultierte übrigens auch aus dem schön krystallisierten Silber-Salz des **d**- α -Oxyglutarsäurelactons $\text{Ag OOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff. O

¹⁾ B. 44, 1333 (1911).

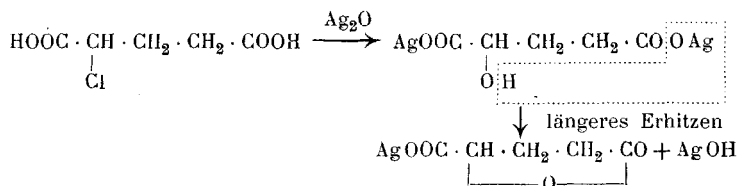
²⁾ H. 31, 119 (1900).

Darstellung des d-butyrolacton-γ-carbonsauren Silbers.



2,5 gr l-α-Chlorglutarsäure wurden mit frisch gefälltem, alkalifreien Silberoxyd (bereitet aus 12 gr Silbernitrat) vermischt, mit 150 cm³ absolutem, siedendem Alkohol versetzt und etwa 5 Minuten im Sieden erhalten. Hierauf wird heiss vom unverbrauchten Silberoxyd und dem gebildeten Silberchlorid abgesaugt, und dieser Rückstand noch zweimal mit je 150 cm³ Alkohol ausgekocht. Aus den drei Filtraten krystallisiert beim Erkalten das d-butyrolacton-γ-carbonsaure Silber in weissen, leuchtenden Nadelchen aus. Man nutsch ab, wäscht mit wenig absolutem Alkohol und absolutem Äther gut aus und trocknet im Vakuum.

Dieses Silbersalz entsteht jedenfalls erst nach Bildung einer Zwischenphase. Kocht man nämlich die Mischung von l-α-Chlorglutarsäure mit Silberoxyd nur ganz kurz auf und nutsch sofort heiss ab, so tritt keine Krystallisation ein. Wird nun aber diese klare, keine Krystallisation zeigende Lösung ca. 5 Minuten gekocht, dann fällt aus ihr erneut Silberoxyd aus. Wenn man jetzt von diesem heiss abfiltriert, so entstehen beim Erkalten im Filtrat wieder die bekannten Nadeln unseres d-butyrolacton-γ-carbonsauren Silbers. Diese Tatsachen berechtigen uns zur Annahme, dass der Gesamtumsatz in folgender Weise sich abspielt:¹⁾



Das d-butyrolacton-γ-carbonsaure Silber ist in Wasser sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht. In Äther ist es praktisch unlöslich.

0,01040 gr Subst. gaben 0,00960 gr CO₂ und 0,00230 gr H₂O

0,01790 gr Subst. gaben 0,01069 gr AgCl

C₅H₅O₄Ag Ber. C 25,32 H 2,13 Ag 45,54 %

Gef. „ 25,18 „ 2,47 „ 44,95 %

¹⁾ Wolff (A. 260, 134 (1890)) beschreibt ein Silbersalz der Oxyglutarsäure AgOOC · CHOH · CH₂ · CH₂ · COOAg, von amorphem, schleimigem Charakter. Ob dieses auch bei uns als Zwischenprodukt auftritt, lassen wir offen.

*Ueberführung des d- α -oxyglutarsauren Zinks
in l-Chlorglutarsäure.*

Das Zinksalz der d- α -Oxyglutarsäure, das mit 3 Molekeln H_2O krystallisiert ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} + 3 \text{H}_2\text{O}$), wurde bei 125° entwässert.

4 gr des so getrockneten und gepulverten Zinksalzes werden nach und nach mit kleinen Mengen gepulverten Phosphorpentachlorids versetzt und die Masse durch Zerreiben innig gemischt. Es tritt lebhafte Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung und schliesslich Verflüssigung ein. Nachdem ca. die vierfache Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid zugefügt wurde, erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbad und zwar so lange, bis keine Salzsäureentwicklung mehr wahrnehmbar ist. Die Zugabe des Phosphorpentachlorids und das Erwärmen muss so langsam erfolgen, dass keine Braunfärbung oder Verkohlung eintritt.

Nunmehr gibt man die Reaktionsmasse auf zerkleinertes Eis und rührt gut durch, bis das Säurechlorid und die überschüssigen Phosphorchloride sich aufgelöst haben. Diese wässrige Lösung wird ausgeäthert, der Äther mit Wasser kurz gewaschen und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Beim Anreiben krystallisiert der Ätherrückstand.

Dieser Krystallbrei wird auf Ton abgepresst, in absolutem Äther aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt. Dabei krystallisiert die α -Chlorglutarsäure in grossen rosettenförmigen Krystallen aus. Die Polarisation ergab, wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich ist, dass die l-Chlorglutarsäure erhalten wird, dieselbe, die auch aus Glutaminsäure und Nitrosylchlorid sich bildet.

0,02657 gr Subst.	gaben	0,02358 gr AgCl
$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$	Ber. Cl	21,30 %
	Gef. „	21,95 %

Bestimmung der Rotationsdispersionskurven.

1) d-Glutaminsäure. 0,9854 gr Subst. gelöst in 14,3528 gr so verdünnter Natronlauge, dass auf 1 Mol. Glutaminsäure 3 Mol. Natriumhydroxyd fallen. $d = 1,0760$.

$\alpha_{\text{C} = 656,3}^{14}$	$= + 0,595$	$[\alpha]_{\text{C} = 656,3}^{14}$	$= + 8^{\circ},05$
$\alpha_{626,0}^{14}$	$= + 0,678$	$[\alpha]_{626,0}^{14}$	$= + 9^{\circ},17$

$\alpha_{D=589,3}^{14} = + 0,778$	$[\alpha]_{D=589,3}^{14} = + 109,52$
$\alpha_{560,0}^{14} = + 0,890$	$[\alpha]_{560,0}^{14} = + 110,76$
$\alpha_{gr \cdot Hg=546,3}^{14} = + 0,961$	$[\alpha]_{gr \cdot Hg=546,3}^{14} = + 120,96$
$\alpha_{E=527,0}^{14} = + 1,043$	$[\alpha]_{E=527,0}^{14} = + 140,10$
$\alpha_{516,5}^{14} = + 1,099$	$[\alpha]_{516,5}^{14} = + 140,86$
$\alpha_{499,0}^{14} = + 1,200$	$[\alpha]_{499,0}^{14} = + 160,23$
(dunkel) $\alpha_{F=486,6}^{14} = + 1,296$	$[\alpha]_{F=486,1}^{14} = + 170,53$

d-Pyro-Glutaminsäure-aethylester. 1,6057 gr Subst. in 12,4717 gr H₂O.
d = 1,0260.

$\alpha_C^{14} = 656,3 = - 0,449$	$[\alpha]_C^{14} = 656,3 = - 3^0,40$
$\alpha_{626,0}^{14} = - 0,424$	$[\alpha]_{626,0}^{14} = - 3^0,21$
$\alpha_D^{14} = 589,3 = - 0,354$	$[\alpha]_D^{14} = 589,3 = - 2^0,68$
$\alpha_{560,0}^{14} = - 0,269$	$[\alpha]_{560,0}^{14} = - 2^0,04$
$\alpha_{gr \cdot Hg=546,3}^{14} = - 0,210$	$[\alpha]_{gr \cdot Hg=546,3}^{14} = - 1^0,59$
$\alpha_{E=527,0}^{14} = - 0,117$	$[\alpha]_{E=527,0}^{14} = - 0^0,89$
$\alpha_{516,5}^{14} = - 0,029$	$[\alpha]_{516,5}^{14} = - 0^0,22$
$\alpha_{499,0}^{14} = + 0,114$	$[\alpha]_{499,0}^{14} = + 0^0,86$
$\alpha_{F=486,1}^{14} = + 0,263$	$[\alpha]_{F=486,1}^{14} = + 1^0,99$
$\alpha_{472,5}^{14} = + 0,465$	$[\alpha]_{472,5}^{14} = + 3^0,52$
$\alpha_{461,0}^{14} = + 0,674$	$[\alpha]_{461,0}^{14} = + 5^0,10$

l- α -Chlorglutarsäure 0,6360 gr Subst. in 11,8980 gr Essigester d = 1,004

$\alpha_C^{14} = 656,3 = - 0,980$	$[\alpha]_C^{14} = 656,3 = - 18^0,26$
$\alpha_{626,0}^{14} = - 1,077$	$[\alpha]_{626,0}^{14} = - 20^0,06$
$\alpha_D^{14} = 589,3 = - 1,217$	$[\alpha]_D^{14} = 589,3 = - 22^0,67$

$\alpha_{560,0}^{14} = -1,356$	$[\alpha]_{560,0}^{14} = -25^{\circ},26$
$\alpha_{\text{gr} \cdot \text{Hg} = 546,3}^{14} = -1,439$	$[\alpha]_{\text{gr} \cdot \text{Hg} = 546,3}^{14} = -26^{\circ},81$
$\alpha_{\text{E} = 527,0}^{14} = -1,544$	$[\alpha]_{\text{E} = 527,0}^{14} = -28^{\circ},76$
$\alpha_{516,5}^{14} = -1,620$	$[\alpha]_{516,5}^{14} = -30^{\circ},18$
$\alpha_{499,0}^{14} = -1,754$	$[\alpha]_{499,0}^{14} = -32^{\circ},67$
$\alpha_{\text{F} = 486,1}^{14} = -1,861$	$[\alpha]_{\text{F} = 486,1}^{14} = -34^{\circ},67$

Ein anderes Präparat zeigte für $[\alpha]_{\text{D}}$ folgende Drehung: $[\alpha]_{\text{D}}^{18^{\circ}} = -22^{\circ},75$

d- α -Hydroxyglutarsäure (Hydroxyglutarsaures Zink + HCl, I. Krystallfraktion) 0,2204 gr Subst. in 13,7551 gr mit Salzsäure angesäuertem Wasser, $d = 1,0280$.

$\alpha_{\text{C} = 656,3}^{14} = -0,033$	$[\alpha]_{\text{C} = 656,3}^{14} = -2^{\circ},00$
$\alpha_{626,0}^{14} = -0,027$	$[\alpha]_{626,0}^{14} = -1^{\circ},64$
$\alpha_{\text{D} = 589,3}^{14} = -0,022$	$[\alpha]_{\text{D} = 589,3}^{14} = -1^{\circ},34$
$\alpha_{560,0}^{14} = -0,016$	$[\alpha]_{560,0}^{14} = -0^{\circ},97$
$\alpha_{\text{gr} \cdot \text{Hg} = 546,3}^{14} = -0,011$	$[\alpha]_{\text{gr} \cdot \text{Hg} = 546,3}^{14} = -0^{\circ},67$
$\alpha_{\text{E} = 527,0}^{14} = -0,005$	$[\alpha]_{\text{E} = 527,0}^{14} = -0^{\circ},31$
$\alpha_{516,5}^{14} = \pm 0$	$[\alpha]_{516,5}^{14} = \pm 0^{\circ}$
$\alpha_{499,0}^{14} = +0,005$	$[\alpha]_{499,0}^{14} = +0^{\circ},31$
$\alpha_{\text{F} = 486,1}^{14} = +0,011$	$[\alpha]_{\text{F} = 486,1}^{14} = +0^{\circ},67$

Die I. Krystallfraktion eines anderen Präparates zeigte das gleiche optische Verhalten.

d-butyrolakton- γ -carbonsaures Silber 0,1492 gr Subst. in 13,7316 gr H_2O $d = 1,0070$.

$\alpha_{\text{C} = 656,3}^{14} = +0,062$	$[\alpha]_{\text{C} = 656,3}^{14} = +5^{\circ},67$
$\alpha_{626,0}^{14} = +0,080$	$[\alpha]_{626,0}^{14} = +7^{\circ},31$
$\alpha_{\text{D} = 589,3}^{14} = +0,094$	$[\alpha]_{\text{D} = 589,3}^{14} = +8^{\circ},59$

$\alpha_{560,0}^{14} = + 0,107$	$[\alpha]_{560,0}^{14} = + 9^{\circ},78$
$\alpha_{\text{gr} \cdot \text{Hg} = 546,3}^{14} = + 0,100$	$[\alpha]_{\text{gr} \cdot \text{Hg} = 546,3}^{14} = + 9^{\circ},14$
$\alpha_{\text{E} = 527,0}^{14} = + 0,126$	$[\alpha]_{\text{E} = 527,0}^{14} = + 11^{\circ},52$
$\alpha_{516,5}^{14} = + 0,119$	$[\alpha]_{516,5}^{14} = + 10^{\circ},88$
$\alpha_{499,0}^{14} = + 0,101$	$[\alpha]_{499,0}^{14} = + 9^{\circ},23$
$\alpha_{\text{F} = 486,1}^{14} = + 0,144$	$[\alpha]_{\text{F} = 486,1}^{14} = + 13^{\circ},16$
$\alpha_{478,0}^{14} = + 0,132$	$[\alpha]_{478,0}^{14} = + 12^{\circ},07$

Andere Präparate zeigten für $[\alpha]_{\text{D}}$ folgende Drehung:

$$1) [\alpha]_{\text{D}}^{18} + 8^{\circ},88$$

$$2) [\alpha]_{\text{D}}^{18} + 8^{\circ},58$$

d-Butyrolakton- γ -carbonsäure (aus α -hydroxyglutarsaurem Zink)
0,1936 gr Subst. in 13,7551 gr H_2O $d = 1,0280$.

$\alpha_{661,5}^{14} = + 0,009$	$[\alpha]_{661,5}^{14} = + 0^{\circ},62$
$\alpha_{\text{C} = 656,3}^{14} = + 0,016$	$[\alpha]_{\text{C} = 656,3}^{14} = + 1^{\circ},11$
$\alpha_{626,0}^{14} = + 0,026$	$[\alpha]_{626,0}^{14} = + 1^{\circ},80$
$\alpha_{\text{D} = 589,3}^{14} = + 0,031$	$[\alpha]_{\text{D} = 589,3}^{14} = + 2^{\circ},14$
$\alpha_{560,0}^{14} = + 0,035$	$[\alpha]_{560,0}^{14} = + 2^{\circ},42$
$\alpha_{\text{gr} \cdot \text{Hg} = 546,3}^{14} = + 0,041$	$[\alpha]_{\text{gr} \cdot \text{Hg} = 546,3}^{14} = + 2^{\circ},83$
$\alpha_{\text{E} = 527,0}^{14} = + 0,047$	$[\alpha]_{\text{E} = 527,0}^{14} = + 3^{\circ},25$
$\alpha_{516,5}^{14} = + 0,049$	$[\alpha]_{516,5}^{14} = + 3^{\circ},39$
$\alpha_{499,0}^{14} = + 0,051$	$[\alpha]_{499,0}^{14} = + 3^{\circ},53$
$\alpha_{\text{F} = 486,1}^{14} = + 0,053$	$[\alpha]_{\text{F} = 486,1}^{14} = + 3^{\circ},66$

Ein anderes Präparat zeigte das gleiche optische Verhalten.

d-Butyrolakton- γ -carbonsäure (aus butyrolaktoncarbonsaurem Silber) 0,0819 gr Subst. in 13,7316 gr H₂O d = 1,005.

etwas dunkel	α ¹⁴ 680,0	= - 0,019	$[\alpha]$ ¹⁴ ca. 680,0	= - 3 ^o ,17
	α ¹⁴ 661,5	= - 0,006	$[\alpha]$ ¹⁴ 661,5	= - 1 ^o ,00
	α ¹⁴ b = 656,3	= - 0,002	$[\alpha]$ ¹⁴ b = 656,3	= - 0 ^o ,33
	α ¹⁴ 626,0	= + 0,009	$[\alpha]$ ¹⁴ 626,0	= + 1 ^o ,50
	α ¹⁴ D = 589,3	= + 0,016	$[\alpha]$ ¹⁴ D = 589,3	= + 2 ^o ,67
	α ¹⁴ 560,0	= + 0,018	$[\alpha]$ ¹⁴ 560,0	= + 3 ^o ,00
	α ¹⁴ gr · Hg = 546,3	= + 0,020	$[\alpha]$ ¹⁴ gr · Hg = 546,3	= + 3 ^o ,33
	α ¹⁴ E = 527,0	= + 0,022	$[\alpha]$ ¹⁴ E = 527,0	= + 3 ^o ,67
	α ¹⁴ 516,5	= + 0,023	$[\alpha]$ ¹⁴ 516,5	= + 3 ^o ,84
	α ¹⁴ 499,0	= + 0,024	$[\alpha]$ ¹⁴ 499,0	= + 4 ^o ,00
dunkel	α ¹⁴ F = 486,1	= + 0,025	$[\alpha]$ ¹⁴ F = 486,1	= + 4 ^o ,17
	α ¹⁴ 478,0	= + 0,026	$[\alpha]$ ¹⁴ 478,0	= + 4 ^o ,34

Wie der Vergleich der Rotationsdispersionskurven der aus l-oxyglutarsaurem Zink einerseits, aus d-butyrolakton- γ -carbonsaurem Silber andererseits gewonnenen d-Butyrolakton- γ -carbonsäure zeigt, liegt eine kleine Abweichung insofern vor, als das letztere Präparat für die Lichtarten mit grossen Wellenlängen noch schwach links dreht, während das erstere Präparat auch für diese Wellenlängen rechts ablenkte. Von α 626 an ist die Übereinstimmung recht gut. Dieser Unterschied, für den uns vorläufig eine Erklärung fehlt, scheint uns bei der guten Übereinstimmung im Hauptteil der Kurve belanglos.

l-Chlorglutarsäure, dargestellt aus α -hydroxyglutarsaurem Zink und Phosphorpentachlorid.

0,1976 gr Subst. gelöst in 11,7851 gr Essigäther, d = 0,9098.

α ¹⁶ C = 656,3	= - 0 ^o ,347	$[\alpha]$ ¹⁶ C = 656,3	= - 22 ^o ,75
α ¹⁶ C = 626,0	= - 0 ^o ,378	$[\alpha]$ ¹⁶ C = 626,0	= - 24 ^o ,78
α ¹⁶ D = 589,3	= - 0 ^o ,414	$[\alpha]$ ¹⁶ D = 589,3	= - 27 ^o ,14
α ¹⁶ 560,0	= - 0 ^o ,452	$[\alpha]$ ¹⁶ 560,0	= - 29 ^o ,63

$\alpha_{\text{gr}}^{16} \cdot \text{Hg} = 546,3 = - 0^{\circ},465$	$[\alpha]_{\text{gr}}^{16} \cdot \text{Hg} = 546,3 = - 30^{\circ},48$
$\alpha_{\text{E}}^{16} = 527,0 = - 0^{\circ},499$	$[\alpha]_{\text{E}}^{16} = 527,0 = - 32^{\circ},71$
$\alpha_{516,5}^{16} = - 0^{\circ},523$	$[\alpha]_{516,5}^{16} = - 34^{\circ},28$

Die Drehungswerte dieser aus d-oxyglutarsaurem Zink und Phosphor-pentachlorid gewonnenen l-Chlorglutarsäure sind etwas höher als diejenigen der aus Glutaminsäure erhaltenen l-Chlorglutarsäure. Es ist möglich, dass eine geringe optische Verunreinigung die Ursache ist. Analyse und Schmelzpunkt fanden wir richtig.

α -hydroxyglutarsaures Zink in Wasser

$c = 0,5189\%$ $d = 1,0$ $l = 4 \text{ dm.}$

$\alpha_{\text{C}}^{16} = 656,3 = + 0^{\circ},088$	$[\alpha]_{\text{C}}^{16} = 656,3 = + 4^{\circ},24$
$\alpha_{626,0}^{16} = + 0^{\circ},118$	$[\alpha]_{626,0}^{16} = + 5^{\circ},69$
$\alpha_{\text{D}}^{16} = 589,3 = + 0^{\circ},138$	$[\alpha]_{\text{D}}^{16} = 589,3 = + 6^{\circ},65$
$\alpha_{560,0}^{16} = + 0^{\circ},160$	$[\alpha]_{560,0}^{16} = + 7^{\circ},71$
$\alpha_{\text{gr} \cdot \text{Hg}}^{16} = 546,3 = + 0^{\circ},171$	$[\alpha]_{\text{gr} \cdot \text{Hg}}^{16} = 546,3 = + 8^{\circ},24$
$\alpha_{\text{E}}^{16} = 527,0 = + 0^{\circ},183$	$[\alpha]_{\text{E}}^{16} = 527,0 = + 8^{\circ},82$
$\alpha_{516,5}^{16} = + 0^{\circ},195$	$[\alpha]_{516,5}^{16} = + 9^{\circ},39$

d-Asparaginsäure (alte Bezeichnung l-Asparaginsäure).

0,5027 gr Subst. gelöst in 13,2142 gr so verdünnter Natronlauge, dass auf 1 Mol. Asparaginsäure 3 Mol. NaOH fallen. $d = 1,0480$.

$\alpha_{\text{C}}^{14} = 656,3 = - 0,121$	$[\alpha]_{\text{C}}^{14} = 656,3 = - 3^{\circ},54$
$\alpha_{626,0}^{14} = - 0,110$	$[\alpha]_{626,0}^{14} = - 2^{\circ},76$
$\alpha_{\text{D}}^{14} = 589,3 = - 0,099$	$[\alpha]_{\text{D}}^{14} = 589,3 = - 2^{\circ},48$
$\alpha_{560,0}^{14} = - 0,091$	$[\alpha]_{560,0}^{14} = - 2^{\circ},28$
$\alpha_{\text{gr} \cdot \text{Hg}}^{14} = 546,3 = - 0,085$	$[\alpha]_{\text{gr} \cdot \text{Hg}}^{14} = 546,3 = - 2^{\circ},13$
$\alpha_{\text{E}}^{14} = 527,0 = - 0,076$	$[\alpha]_{\text{E}}^{14} = 527,0 = - 1^{\circ},91$

$\alpha_{516,5}^{14}$	= - 0,064	$[\alpha]_{516,5}^{14}$	= - 1°,61
dunkel $\alpha_{499,0}^{14}$	= - 0,047	$[\alpha]_{499,0}^{14}$	= - 1°,18

Ein anderes Präparat zeigte dieselbe Drehung.

d-Asparaginsäurediäthylester (alte Bezeichnung l-Asparaginsäurediäthylester). Dargestellt nach E. Fischer¹⁾ aus einer Asparaginsäure mit dem oben mitgeteilten Drehungsvermögen.

Siedepunkt bei 13 mm Druck 130°. (Ältere Angaben 11 mm 126,5°, 25 mm 150°). Oelige, leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit.

Analyse: 0,01027 gr Subst. gaben 0,01917 gr CO₂ und 0,00705 gr H₂O

0,01800 gr Subst. gaben 1,240 cm³ N₂ (16°, 727 mm)

C₈H₁₅O₄N Ber. C 50,76 H 7,99 N 7,41 %

Gef. „ 50,91 „ 7,68 „ 7,59 %

Durch Verseifen des Esters mit Barythydrat wurde gewöhnliche Asparaginsäure zurückgewonnen, die folgende Drehung aufwies:

in verd. Salzsäure (3 Mol. HCl) $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 23°,2$

in verd. Natronlauge (3 Mol. NaOH) $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 2,3°$.

Polarisation des Esters: 0,5202 gr Subst. gelöst in 10,8340 gr Alkohol, d = 0,8328.

$\alpha_{\text{C}=656,3}^{14}$	= + 0,039	$[\alpha]_{\text{C}=656,3}^{14}$	= + 0°,98
$\alpha_{626,0}^{14}$	= + 0,050	$[\alpha]_{626,0}^{14}$	= + 1°,25
$\alpha_{\text{D}=589,3}^{14}$	= + 0,069	$[\alpha]_{\text{D}=589,3}^{14}$	= + 1°,73
$\alpha_{560,0}^{14}$	= + 0,083	$[\alpha]_{560,0}^{14}$	= + 2°,08
$\alpha_{\text{gr} \cdot \text{Hg}=546,3}^{14}$	= + 0,090	$[\alpha]_{\text{gr} \cdot \text{Hg}=546,3}^{14}$	= + 2°,25
$\alpha_{\text{E}=527,0}^{14}$	= + 0,101	$[\alpha]_{\text{E}=527,0}^{14}$	= + 2°,53
$\alpha_{516,5}^{14}$	= + 0,111	$[\alpha]_{516,5}^{14}$	= + 2°,78
$\alpha_{499,0}^{14}$	= + 0,122	$[\alpha]_{499,0}^{14}$	= + 2°,98
$\alpha_{\text{F}=486,1}^{14}$	= + 0,135	$[\alpha]_{\text{F}=486,1}^{14}$	= + 3°,38

Ein anderes Präparat verhielt sich ähnlich.

1) B. 34, 453 (1901).

l-Chlorbernsteinsäure.

0,7101 gr Subst. gelöst in 13,0800 gr Wasser. $d = 1,0210$.

$\alpha_{\text{C}}^{14} = 656,3$	$= - 0,834$	$[\alpha]_{\text{C}}^{14} = 656,3$	$= - 15^{\circ},04$
$\alpha_{626,0}^{14}$	$= - 0,931$	$[\alpha]_{626,0}^{14}$	$= - 16^{\circ},79$
$\alpha_{\text{D}}^{14} = 589,3$	$= - 1,049$	$[\alpha]_{\text{D}}^{14} = 589,3$	$= - 18^{\circ},92$
$\alpha_{560,0}^{14}$	$= - 1,184$	$[\alpha]_{560,0}^{14}$	$= - 21^{\circ},36$
$\alpha_{\text{gr} \cdot \text{Hg}}^{14} = 546,3$	$= - 1,273$	$[\alpha]_{\text{gr} \cdot \text{Hg}}^{14} = 546,3$	$= - 22^{\circ},96$
$\alpha_{\text{E}}^{14} = 527,0$	$= - 1,385$	$[\alpha]_{\text{E}}^{14} = 527,0$	$= - 24^{\circ},98$
$\alpha_{516,5}^{14}$	$= - 1,451$	$[\alpha]_{516,5}^{14}$	$= - 26^{\circ},17$
$\alpha_{499,0}^{14}$	$= - 1,579$	$[\alpha]_{499,0}^{14}$	$= - 28^{\circ},48$
$\alpha_{\text{F}}^{14} = 486,1$	$= - 1,713$	$[\alpha]_{\text{F}}^{14} = 486,1$	$= - 30^{\circ},90$

Andere Präparate zeigten für $[\alpha]_{\text{D}}$ folgende Drehung:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -19^{\circ},13 ; -19^{\circ},20.$$

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

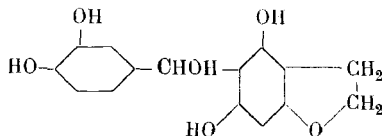
Synthesen in der Catechingruppe

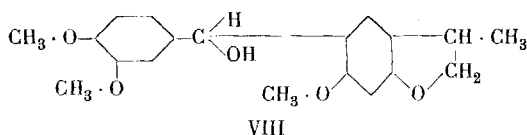
von

P. Karrer und Fr. Widmer.

(22. VI. 19.)

Die charakteristische Substanz vieler Catechuarten, das
Catechin



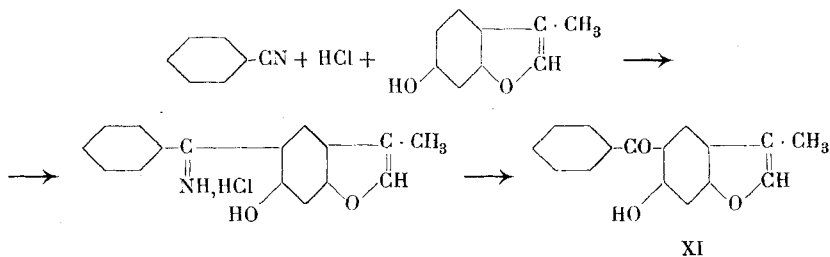
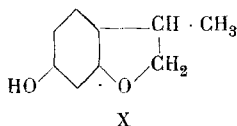
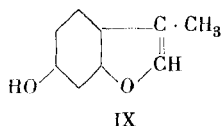


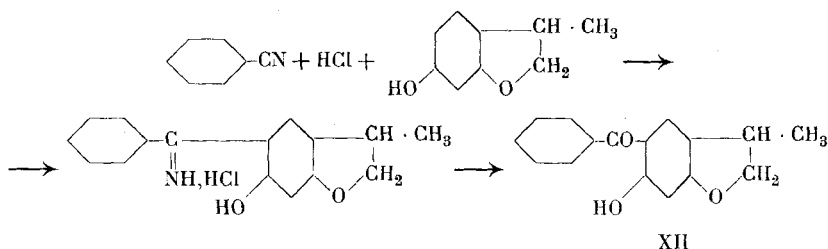
Es ist demnach bisher, wenn auch in sehr mühsamer Weise, gelungen, Methyläther von Catechin-ähnlichen Stoffen durch Total-synthese aufzubauen, dagegen fehlte der Weg, um zu den Catechinen mit freien Hydroxylen selbst vorzudringen.

Es ist uns gelungen, hierfür eine recht einfache und er-giebige Methode aufzufinden. Wir teilen heute die ersten Ergeb-nisse unserer Versuche mit, um uns ein ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern.

Wir lassen auf Oxycumarone (z. B. auf das 2-Methyl-5-oxycumaron IX) oder auf die zugehörigen Cumarane (z. B. auf das 2-Methyl-5-oxycumaran X) Nitrile und Salzsäuregas einwirken. Wie sich Resorcin und Phloroglucin nach *K. Hoesch* mit Nitrilen und Chlorwasserstoff zu Ketimiden kondensieren lassen, so gelingt die Kondensation auch mit unsern Oxycumaronen und Oxy-cumaranen, die ja als ringgeschlossene Äther der Polyoxybenzole aufgefasst werden können.

Aus Benzonitril, Salzsäure und 2-Methyl-5-oxycumaron ent-steht hierbei das Keton XI (2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumaron); benutzt man 2-Methyl-5-oxycumaran, so bekommt man das Keton XII (2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumaran)

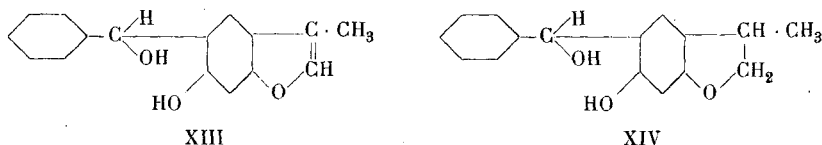




Dass der Benzoylrest in 4-Stellung des Cumaronskeletts eintritt, ist nicht zu bezweifeln, da alle Resorcinderivate in ortho, para-Stellung zu den beiden OH-Gruppen die Nitrile eintreten lassen.

Die Reaktionen spielen sich sehr glatt ab und geben gute Ausbeute an Ketonen. Die als Zwischenprodukte auftretenden Chlorhydrate der Ketimide krystallisieren in grossen, gut ausgebildeten Krystallen.

Durch Reduktion des 2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumarons und des 2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumarans mit Zinkstaub und Alkali erhielten wir in guter Ausbeute die entsprechenden Carbinole XIII und XIV, die zur Catechin-Gruppe gehören.



Beide Substanzen krystallisieren gut, sind in reinstem Zustand farblos, färben sich aber an der Luft äusserst rasch rötlich; dies dürfte wohl von einer geringfügigen Oxydation herrühren. In Alkalien lösen sie sich leicht, in Wasser, auch in heissem, sind sie schwer löslich.

Ob in der Natur nur Cumaran-Catechine vorkommen und nicht auch Cumaron-Catechine, ist eine Frage, die wohl so lange nicht spruchreif ist, als nicht eingehendere Untersuchungen über die verschiedentlich aufgefundenen Verwandten des gewöhnlichen Catechins vorliegen. Wir untersuchen daher, neben den Cumaran-Catechinen, auch solche mit Cumaronkernen.

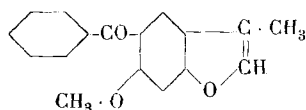
Das 2-Methyl-5-oxy-cumaron IX, das uns als Ausgangsmaterial diente, ist schon von *Hantzsch*¹⁾ und von *Pechmann*²⁾

¹⁾ B. 19, 2937 (1886). ²⁾ B. 34, 360 (1902).

beschrieben worden. *Hantzsch* erhielt es aber nicht ganz rein und konnte, nach eigenen Angaben, kein Präparat mit richtigen Analysen bekommen. Wir fanden, dass die Reinigung durch Sublimation ausserordentlich leicht bewerkstelligt werden kann. So bildet das 2-Methyl-5-oxycumaron weisse, centimeterlange Nadeln; die Analysen erhärteten die Reinheit.

Durch Reduktion des 2-Methyl-5-oxycumarons mit Natrium und Alkohol gelangten wir zum 2-Methyl-5-oxycumaran (X). Dieses ist neu. Es krystallisiert in ebenso langen, blendend weissen Nadeln, wie das Cumaron und hat überhaupt sehr ähnliche Eigenschaften wie dieses, ist aber etwas beständiger. Der Schmelzpunkt liegt bei 96° , 7° tiefer als derjenige des Cumaronderivates (103°). Dass die Reduktion des 2-Methyl-5-oxycumarons glatt zum 2-Methyl-5-oxycumaran führen würde, war nicht ohne weiteres sicher. Zu wiederholten Malen ist bei solchen Reduktionen Aufspaltung des Cumaronringes beobachtet worden.

Ebenso hatten wir vor Beginn unserer Untersuchung Bedenken, ob der Cumaronring die Kondensation mit Nitril und Salzsäuregas aushalten würde. Man arbeitet dabei in mit Salzsäuregas gesättigtem Äther und es ist bekannt, dass starke Säuren auf Cumarone sehr leicht verharzend wirken. Wir hielten es daher für notwendig, noch ganz besonders nachzuweisen, dass in unserem 2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumaron dieser Ring wirklich noch vorhanden ist. Das erreichten wir auf folgende Weise: wir methylierten das Oxyketon mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und erhielten dabei ein schön krystallisierendes, alkalisch unlösliches Produkt, das demnach keine freie OH-Gruppe mehr enthalten konnte. Die Analyse stimmte scharf auf den Monomethyläther des 2-Methyl-4-benzoyl-5-methoxycumarons

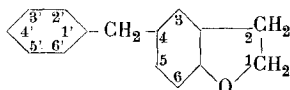


womit bewiesen ist, dass auch im nicht methylierten Keton nur ein phenolisches Hydroxyl enthalten und der Cumaronring somit nicht gesprengt war.

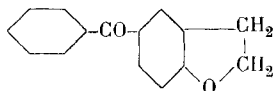
Was die Nomenklatur unserer neuen Körper anbetrifft, so schliessen wir uns dem einfachen Vorschlag von *Kostanecki*¹⁾ an,

¹⁾ B. 43, 1700 (1911).

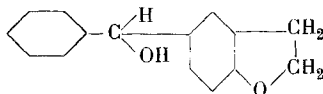
wonach das 4-Benzyl-cumaran den Namen Depsan, das Keton den Namen Depsanon und das Hydrol die Bezeichnung Depsanol führen soll.



Depsan

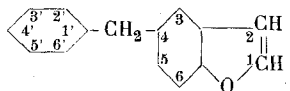


Depsanon

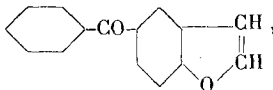


Depsanol

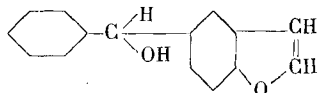
Wir schlagen dann für die entsprechenden Cumaronkörper die Namen Depsen, Depsenon und Depsenol vor.



Depsen



Depsenon

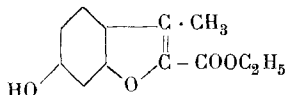


Depsenol

Wie die Namen unserer neu beschriebenen Substanzen zu formulieren sind, ist dann ohne weiteres leicht ersichtlich.

Experimenteller Teil.

Darstellung des m-Oxy-Methylcumarilsäureesters¹⁾.

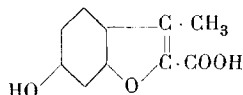


1 Molekel fein zerschnittenes Natrium wird in Alkohol zur Lösung gebracht. In die kalt gesättigte Lösung von Natriumäthylat in Alkohol wird unter Kühlung mit kaltem Wasser 1 Molekel Resorcin und sofort darauf unter gutem Umrühren 1 Molekel Chloracetessigester gegeben und die Reaktionsmasse, die tief orangerot gefärbt ist, auf dem Wasserbad bis zum Eintritt neutraler

¹⁾ B. 19, 2934 (1886).

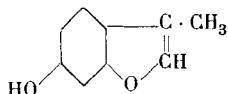
Reaktion gekocht, der Alkohol hierauf abdestilliert. Nun lässt man das Gemisch erkalten, versetzt es mit demselben Volumen Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an. Darauf wird mit Äther extrahiert, und die Äther-Auszüge werden mit Wasser 3—4mal gewaschen. Man engt die ätherischen Auszüge etwas ein und lässt schliesslich den Äther freiwillig verdunsten. Der Ester scheidet sich in feinen Nadelchen aus, die durch ein braunes schmieriges Öl verunreinigt sind (Di- und Trifuranderivate). Scharf abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und zuletzt mit Wasser durchspült, erhält man den Ester als schwach-rötlich-braunes Pulver. Aus Benzol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert erhält man ihn in schönen rein weissen Nadeln vom Smp. 178°.

Darstellung der 5-Oxy-2-Methylcumaron-1-carbonsäure¹⁾.



Man löst den Oxymethylcumaronsäureester in 2-n. Natronlauge (bei starker Verdünnung fluoresciert die Lösung schön blau), kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, d. h. bis zum Verschwinden der Fluorescenz, und fällt nach dem Erkalten die Säure als weisse voluminöse Flocken mit verdünnter Salzsäure. Sie bildet in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln und schmilzt bei 226° unter Entwicklung von Kohlendioxyd, nachdem sie bei 110° ihr Krystallwasser verloren hat. Zur Weiterverarbeitung muss sie frei von organischen Säuren sein, ansonst bei der Darstellung des Cumarons Verharzung eintritt.

Darstellung des 2-Methyl-5-oxycumarons²⁾.



Nach *Hantzsch* wird dieses Cumaron durch rasch geleitete Destillation der Säure als ein im Kühler erstarrendes Oel von entfernt naphtolähnlichem Geruch erhalten. Smp. = 96—97°.

¹⁾ B. 19, 2929 (1886).

²⁾ B. 19, 2927 (1886).

Die Ausbeute ist nach dieser Methode schlecht, der Körper hält sich nicht gut und gibt keine guten Analysenresultate. Erwärmt man aber die 2-Methyl-5-oxy-cumaron-1-carbonsäure langsam bis zum beginnenden Schmelzen und hält die Temperatur konstant auf 180—190°, so sublimiert das Cumaron in schönen, weissen Nadeln vom Smp. 103°¹⁾, die sich längere Zeit unverändert aufbewahren lassen; nachher tritt schwache Rotfärbung ein. Das 5-Oxy-2-Methylcumaron hat einen spezifischen Geruch. Die alkalische Lösung zeigt himmelblaue Fluorescenz; die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Farbenänderung, die durch Wasserezusatz in Blau umschlägt. Verd. Schwefelsäure verharzt das Cumaron zu Polymerisationsprodukten²⁾. Die Ausbeute des Cumarons aus der Cumarilsäure ist eine gute (70%), wenn man die Säure vor der Sublimation bei 105° wasserfrei gemacht hat.

Analysen:

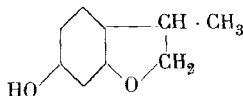
0,00588 gr Subst. gaben 0,01569 gr CO₂ und 0,00295 gr H₂O

0,00924 gr Subst. gaben 0,02476 gr CO₂ und 0,00468 gr H₂O

C₉H₈O₂ Ber. C 72,9 H 5,4 %

Gef. „ 72,78, 73,08 „ 5,57, 5,65 %

2-Methyl-5-oxy-cumaran.



Wie das einfache Cumaron durch Natrium und Alkohol in das Dihydrocumaron, das Cumaran, übergeführt werden kann³⁾, gelingt auch die Reduktion des 2-Methyl-5-oxy-cumarons zum 2-Methyl-5-oxy-cumaran.

10 gr Natrium werden auf dem Wasserbad in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erwärmt und eine Lösung von 5 gr 2-Methyl-5-oxy-cumaron in 25 cm³ abs. Alkohol siedend dazugegossen. Der Kolben wird gut durchgeschüttelt und nachdem die Reaktion beendet ist, von neuem zur Vervollständigung der Reduktion mit Natrium und Alkohol beschickt. Nach einigem

¹⁾ Pechmann, B. **34**, 360 (1901) gibt den Smp. auch zu 103° an.

²⁾ Fittig, A. **226**, 354 (1884).

³⁾ Alexander, B. **25**, 2409 (1892).

Umschütteln und Erhitzen auf dem Wasserbad wird soviel Alkohol dazugegeben, bis sich alles Natrium gelöst hat. Hierauf versetzt man mit demselben Volumen Wasser, destilliert den Alkohol ab und säuert schwach an. Beim Erkalten fällt das 2-Methyl-5-oxycumaran in weissen, durch braune Beimengungen verunreinigten Nadeln aus. Man äthert das Cumaran aus und wäscht den ätherischen Extrakt mit wenig Natriumbicarbonatlösung. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt eine braune Masse, aus der durch Ausziehen mit Petroläther und Erkaltenlassen der Lösung oder durch direkte Sublimation bei 120° das Cumaran in schönen weissen Nadeln gewonnen werden kann. Smp. 96° . Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid nur eine geringe Farbenänderung; beim Verdünnen mit Wasser tritt schwache Gelbfärbung ein.

Analysen:

0,00254 gr Subst. gaben 0,00667 gr CO_2 und 0,00160 gr H_2O

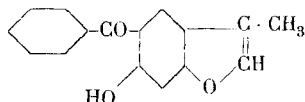
0,00210 gr Subst. gaben 0,00530 gr CO_2 und 0,00123 gr H_2O

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ Ber. C 72,0 H 6,7%

Gef. „ 71,7, 72,3 „ 7,04, 6,81%

Das 2-Methyl-5-oxycumaran lässt sich längere Zeit unverändert aufbewahren, nachher tritt ganz schwache Rosafärbung auf. Ausbeute ca. 75% auf angewandtes Methyloxyumaron berechnet.

*Darstellung des 2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumarons
(2-Methyldepsenons).*



Das 5-Oxy-2-methylumaron wird in Äther gelöst, mit etwas Zinkchlorid und der äquimolekularen Menge Benzonnitril versetzt und in das Gemisch 6 Stunden lang trockene Salzsäure eingeleitet. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich dabei tief grün. Nach 24 Stunden haben sich schöne, zu strahligen Büscheln vereinigte Krystalle des salzsauren Ketimids gebildet.

Das hellgrüne Ketimid zeigt einen Smp. von 77° . Es wird mit etwas absolutem Äther zur Entfernung unveränderter Ausgangsmaterialien gewaschen, und hierauf mit Wasser verkocht.

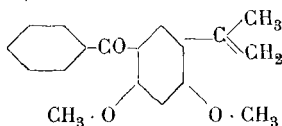
Das Keton fällt in gelben wolligen Flocken aus. Kalt abgenutscht und aus Ligroin unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, erhält man es in goldgelben feinen Kryställchen, die einen Smp. von 158° zeigen. In wässerigen Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich, und daraus durch Säuren wieder fällbar. Mit 40% iger Natronlauge versetzt scheidet die alkalische Lösung das Natriumsalz des Körpers in gelben Nadeln aus. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Keton tief orange-rot.

Analysen:

0,00481 gr Subst.	gaben 0,01347 gr CO_2 und 0,00207 gr H_2O
0,00614 gr Subst.	gaben 0,01722 gr CO_2 und 0,00267 gr H_2O
$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$	Ber. C 76,2 H 4,7 %
	Gef. „ 76,40, 76,49 „ 4,82, 4,86 %

Methylierung des 2-Methyldepsenons.

Das 2-Methyldepsenon wird in wässerigem Alkali gelöst und Dimethylsulfat im Überschuss dazugegeben, wobei die Lösung immer alkalisch zu halten ist. Es tritt gelinde Erwärmung und Abscheidung einer fein krystallinen Fällung ein. Der Methyläther wird nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen, der Äther abgedampft und der Rückstand aus Ligroin (Tierkohle) umkrystallisiert. Man erhält so schöne gelblich gefärbte derbe Krystalle in Form von kleinen Prismen, die bei 79° schmelzen. In Natronlauge löst sich die Verbindung nicht auf. Dieses Methylketon kann kein Äther eines Körpers mit aufgespaltenem Furankern und ungesättigter Seitenkette sein,



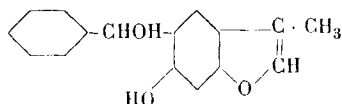
denn Kaliumpermanganat wird durch den in Aceton gelösten Methyläther nicht verfärbt; die Doppelbindung ist also tatsächlich als Cumaron-bindung maskiert.

Das 2-Methyldepsenon ist in heissem Wasser etwas löslich. Mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange-rot, die Schwefelsäure selbst wird gelb gefärbt.

Analysen:

0,00873 gr Subst.	gaben 0,02457 gr CO_2 und 0,00401 gr H_2O
0,00811 gr Subst.	gaben 0,02281 gr CO_2 und 0,00378 gr H_2O
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Ber. C 76,7 H 5,2 %
	Gef. „ 76,76, 76,71 „ 5,14, 5,21 %

2-Methyl-5-oxy-depsenol.



Das 2-Methyl-5-oxy-depsenon wird in 5%iger Natronlauge gelöst und mit etwas Zinkstaub auf ca. 60° erhitzt. Nach einigem Umschütteln ist die tief gelbe Farbe verschwunden und das Keton zum Hydrol reduziert. Vom Zinkstaub abgenutscht, wird die nur schwach gelblich gefärbte Lösung mit Ammonchlorid (im Überschuss zur Natronlauge) versetzt und das Hydrol ausgeäthert. Die schwach rötlich gefärbte ätherische Lösung wird mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die erste Abscheidung ist noch etwas harzig. Die weiteren Krystallisationen bestehen aus reinem Hydrol, das in kleinen, zu Büscheln vereinigten Kryställchen erscheint, die getrocknet einen Smp. von 141° zeigen. Der Körper ist ganz schwach rosa gefärbt, ändert aber beim Erhitzen seine Farbe bis tief rot. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Hydrol tief orange-rot, mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entsteht eine schwache Grünfärbung.

Analysen:

0,00942 gr Subst. gaben 0,02602 gr CO₂ und 0,00499 gr H₂O

0,00708 gr Subst. gaben 0,01958 gr CO₂ und 0,00374 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₄ O ₃	Ber. C 75,6	H 5,55 %
	Gef. „ 75,33, 75,43	„ 5,87, 5,90 %

Darstellung des 2-Methyl-4-benzoyl-5-oxy-cumarans.

3,2 gr 2-Methyl-5-oxy-cumaran werden in absolutem Äther gelöst und mit der äquivalenten Menge Benzonitril vermischt. Etwas Zinkchlorid (0,7 gr) wird zur Reaktionsmasse gegeben und 3 Stunden lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv blaugrün. Nachdem man die Masse 24 Stunden gut verschlossen sich selbst überlassen hat, wird die Flüssigkeit von den gebildeten Ketimidkrystallen abgegossen und dieselben mit etwas absolutem Äther gewaschen. Verkocht man nun dieses salzsaure Ketimid in Wasser, so bildet sich 2-Methyl-5-oxy-depsanone in Form von gelben Nadeln, löslich in Alkalien mit gelber Farbe, durch Säuren wieder fällbar; löslich in Äther,

Alkohol, Benzol, Ligroin. Aus letzterem krystallisiert der Körper in kleinen, schwefelgelben Nadeln vom Smp. 159°. In Alkohol gelöst gibt dieses Keton mit Ferrichlorid eine grüne Farbenreaktion. Schwefelsäure färbt tief orange-rot.

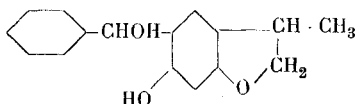
Analysen:

0,00594 gr Subst. gaben 0,01658 gr CO₂ und 0,00279 gr H₂O

0,00496 gr Subst. gaben 0,01380 gr CO₂ und 0,00234 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₄ O ₃	Ber. C 75,6	H 5,55 %
	Gef. „ 76,01, 75,88	„ 5,26, 5,28 %

2-Methyl-5-oxy-depsanol.



Das 2-Methyl-5-oxy-depsanon wird in 5%iger Kalilauge gelöst und mit etwas Zinkstaub auf 60° erwärmt. Nach einiger Zeit tritt Entfärbung ein. Man versetzt mit Äther und einem Überschuss von Ammonchlorid. Das Hydrol geht in den Äther und wird aus dem ätherischen Extrakt nach dessen Einengung durch Ligroin gefällt. Es scheidet sich in feinen, schwach rötlich gefärbten Krystallen ab, die rasch abgenutscht werden. Dieses Hydrol ist sehr hitze- und säure-empfindlich. Es zeigt, nachdem es sich bei 100° tief braunrot gefärbt hat, den Smp. 152°. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid nach einigem Stehen eine grüne Farbenänderung. Schwefelsäure färbt tief orange.

Analyse:

0,00479 gr Subst. gaben 0,01315 gr CO₂ und 0,00277 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₆ O ₃	Ber. C 75,0	H 6,2 %
	Gef. „ 74,87	„ 6,45 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität

18. Juni 1919.

Über Oxycarbonylverbindungen II.¹⁾ Synthetische Versuche in der Filixgruppe

von

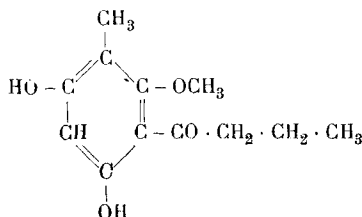
P. Karrer.

(14. VII. 19.)

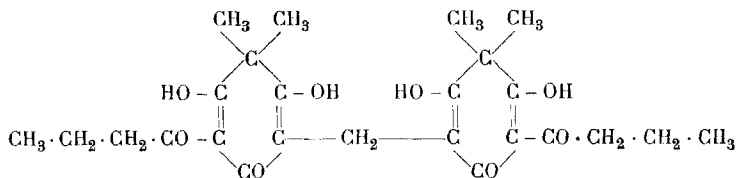
Bekanntlich ist der Extrakt der Farnkrautwurzel (*Aspidium filix mas*) das beliebteste und am meisten gebrauchte Bandwurm-mittel.

In diesem Extrakt finden sich eine ganze Reihe wirksamer Substanzen, deren chemische Erforschung wir besonders *R. Böhm*²⁾ verdanken. Nach seinen Untersuchungen sind u. a. ständige Bestandteile des Extraktes die Filixsäure, das Albaspidin, die Flavaspidsäure, das Aspidinol.

Durch die schönen Untersuchungen *Böhm's* sind wir über die Konstitution dieser Körper recht gut unterrichtet; man schreibt ihnen folgende Formeln zu:



Aspidinol (I)



Albaspidin (II)

¹⁾ Erste Mitteilung *Helv.* **2**, 89 (1919).

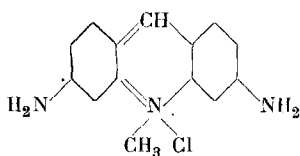
²⁾ *A.* **302**, 171 (1898); **307**, 250 (1899); **318**, 230 (1901).

damit vielleicht auch ähnliche pharmakologische Wirkungen aufweisen würden, wie die Filixpräparate. Ein solcher Versuch konnte auch praktisches Interesse beanspruchen, weil der Filixextrakt bekanntlich nicht absolut harmlos ist und schon öfters zu Vergiftungserscheinungen Veranlassung gegeben hat.

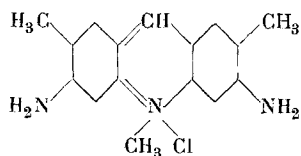
Bei solchen synthetischen Versuchen musste man sich Folgendes vor Augen halten. Alle bekannten Bandwurmmittel, mit Ausnahme der Granatwurzelalkaloide, sind Buttersäure- oder Isobuttersäure-Derivate. Das trifft nicht nur zu für die Filixkörper, es gilt auch für das Kosotoxin, das Rotlerin, das Ascaridol, das Tanacetin. Die Buttersäurereste scheinen demnach im wesentlichen die Träger der spezifischen Giftwirkung für Bandwürmer zu sein. Es war darum angezeigt, dies bei synthetischen Versuchen zu berücksichtigen.

Ferner musste man sich sagen, dass die vielen Kernmethylgruppen in der Filicinsäure, im Aspidinol, im Albaspidin, in der Flavaspidsäure und Filixsäure die therapeutische Wirkung voraussichtlich nicht gerade günstig beeinflussen würden. Es ist eine eigentümliche Tatsache, dass Kernmethylverbindungen unter den Naturstoffen weit verbreitet sind, dass die entsprechenden methylfreien Körper aber selten oder nie anzutreffen sind. *P. Ehrlich* und seine Mitarbeiter¹⁾, später auch *P. Unna*²⁾ haben seit Jahren darauf hingewiesen, dass Kernmethylgruppen im allgemeinen dystherapeutisch wirken.

So ist Trypaflavin auf Trypanosomen wirksamer als Acridiniumgelb, Salvarsan wirksamer als Diamino-dioxy-dimethylarsenobenzol (X).



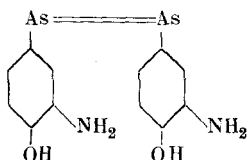
Trypaflavin (VII)



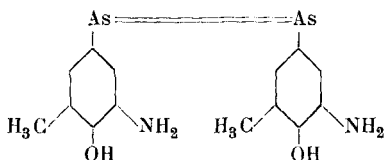
Acridiniumgelb (VIII)

¹⁾ *Paul Ehrlich*, Eine Darstellung seines wissenschaftl. Wirkens, Jena 1914, S. 442. Die Naturwissenschaften 1916, S. 564.

²⁾ Dermatolog. Woch., **62**, 116 (1915).

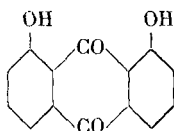


Salvarsan (IX)

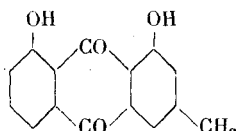


Dimethyl-diamino-dioxyarsenobenzol (X)

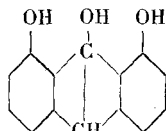
Isticin wirkt stärker als das Naturprodukt Chrysophansäure, Cignolin auf Psoriasis günstiger als Chrysarobin.



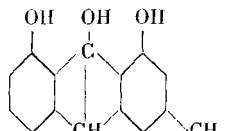
Isticin (XI)



Chrysophansäure (XII)



Cignolin (XIII)

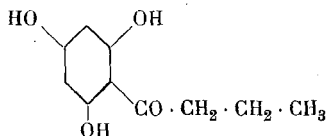


Chrysarobin (XIV)

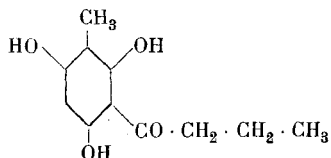
Deshalb legte ich Wert darauf, bei meinen synthetischen Versuchen methylfreie und methylarme Verbindungen aufzubauen.

Zur Darstellung von Filixkörper-ähnlichen Produkten wurde die Ketonsynthese von K. Hösch ¹⁾ benutzt, die darin besteht, dass man Nitrile auf Phenole bei Gegenwart von Salzsäuregas zur Einwirkung bringt, worauf die primär sich bildenden Chlorhydrate der Ketimide durch Verkochen mit Wasser zu den entsprechenden Ketonen verseift werden.

Durch Einwirkung von Buttersäurenitril und Isobuttersäurenitril auf Phloroglucin, Methylphloroglucin und Dimethylphloroglucin wurden folgende Ketone synthetisiert:

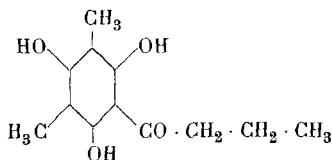


Phlorbutyrophenon (XV)

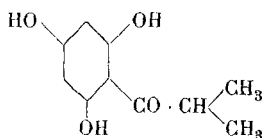


Methylphlorbutyrophenon (XVI)

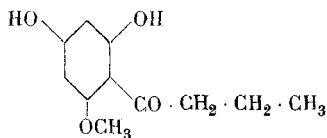
¹⁾ B. 48, 1122 (1915).



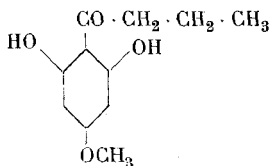
1,3 - Dimethylphlorbutyrophenon (XVII)



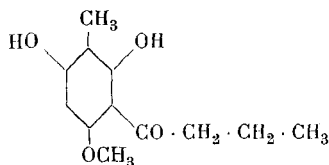
Phlorisobutyrophenon (XVIII)



(XIX) Phlorbutyrophenonmethylläther

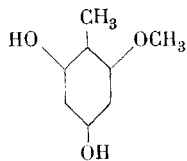


(XX)



Iso - Aspidinol (XXI)

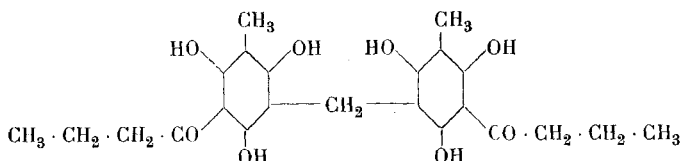
Alle diese Verbindungen krystallisieren gut. Ihre nahe Verwandtschaft mit dem Filicinsäurebutanon und Aspidinol geht ohne weiteres aus den Formeln hervor. So ist z. B. das Aspidinol der Farnkrautwurzel der Monomethyläther des synthetisierten Methylphlorbutyrophenons XVI, und das Keton der Formel XXI ist isomer mit Aspidinol; es unterscheidet sich von ihm nur durch die Stellung der Methoxygruppe; ich nenne es daher Iso-Aspidinol. Wir bemühen uns, auch das Aspidinol selbst aus dem ziemlich schwer zugänglichen Methylphloroglucinmethyläther (XXII) aufzubauen.



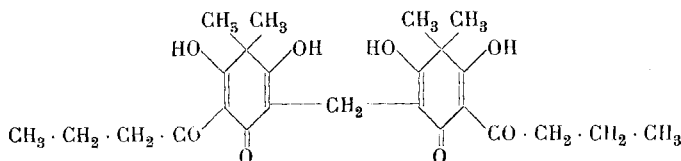
(XXII)

Die Eigenschaften dieser synthetisierten Ketone, auch in Beziehung zu denen der Naturprodukte, sind im experimentellen Teil nachzulesen.

Wenn man Phlorbutyrophenon, Methylphlorbutyrophenon und Phlorisobutyrophenon in alkalischer Lösung mit Formaldehyd behandelt, so findet Kondensation zu Diphenylmethan- und Triphenylmethanderivaten statt. Am glattesten vollzieht sich die Reaktion zwischen Methylphlorbutyrophenon und Formaldehyd; sie liefert eine gut krystallisierende Verbindung von ganz analoger Konstitution, wie sie Albaspidin und Flavaspidsäure aufweisen (XXIII).

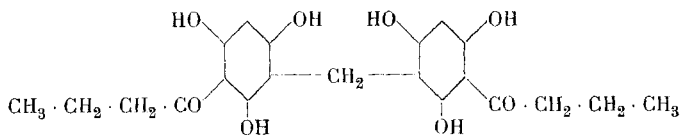


Metylen-di-[methylphlorbutyrophenon] (XXIII)

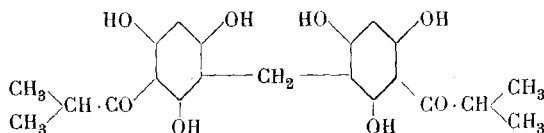


Albaspidin

Etwas komplizierter verläuft die Kondensation zwischen Formaldehyd und Phlorbutyrophenon (XV) resp. Phlorisobutyrophenon (XVIII). Auch hier entstehen zwar als Hauptprodukt die Körper:



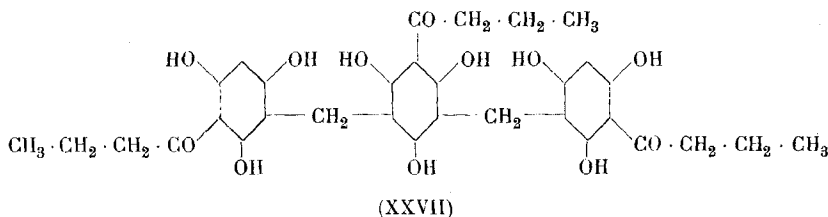
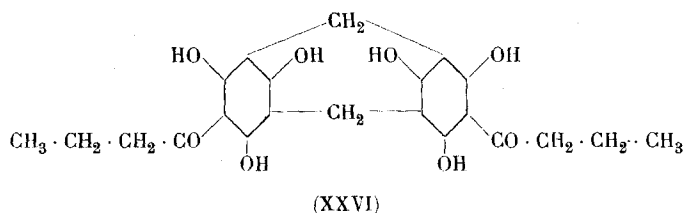
(XXIV)



(XXV)

Da aber in diesen Verbindungen noch freie Stellungen im Benzolkern vorhanden sind, so kondensiert sich der Formaldehyd

zum kleinen Teil noch weiter, wobei vielleicht Typen folgender Art sich bilden:

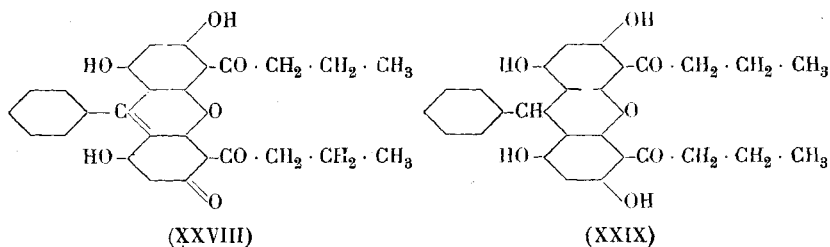


Offenbar weil solche Gemische vorliegen, konnte ich diese Kondensationsprodukte nicht zur Krystallisation bringen, während das Methylen - di - [methylphlorbutyrophenon] (XXIII) als einheitlicher Körper hübsch krystallisiert. Diese Resultate entsprechen vollkommen den Beobachtungen von *R. Böhm*¹⁾, der zeigen konnte, dass nur Disubstitutionsprodukte des Phloroglucins, z. B. Dimethylphloroglucin, mit Formaldehyd einheitliche Kondensationsprodukte geben, während Phenole, die noch freie Methine CH besitzen, Gemische liefern.

Die Filixsäure selbst ist ein Triphenylmethanderivat. Ich habe auch versucht, aus Phlorbutyrophenon einen Körper von diesem Typus aufzubauen, ohne damit bisher viel Glück gehabt zu haben. Benzotrichlorid kondensiert sich allerdings beim Erwärmen mit Phlorbutyrophenon zu einer Verbindung, die nach ihrem ganzen Verhalten zu den Aurinfarbstoffen gehört²⁾. Die Analyse stimmte ziemlich gut auf die Formel XXVIII, diejenige des Leukoproduktes auf Formel XXIX.

¹⁾ A. 329, 269—299 (1903).

²⁾ Nebenbei bemerkt: Es erscheint einigermaßen merkwürdig, dass die Filixsäure nicht leicht in einen Rosolsäurefarbstoff durch Oxydation übergeht, wenn ihr tatsächlich die Formel von *R. Böhm* zukommt. Es ist dies jedenfalls ein Punkt, der durch die sonst gut begründete Formel nicht aufgeklärt wird.



Ich möchte indessen die Frage nach der Konstitution dieser Körper noch offen lassen.

In pharmakologischer Hinsicht — die pharmakologische Prüfung verdanken wir Herrn Geh.-Rat *Straub* — ergaben sich mehrere bemerkenswerte Resultate. Nach früheren Untersuchungen von *Straub*¹⁾ und *Böhm* nimmt die Wirksamkeit der Filixkörper auf Würmer mit der verstärkten Kondensation zu: Filicinsäure ist unwirksam, Filicinsäurebutanon wenig wirksam, es folgen dann die Diphenylmethanderivate Albaspidin und Flavaspidsäure, am stärksten aber wirkt die Filixsäure, das Triphenylmethanderivat.

Bei meinen synthetischen Phlorbutyrophenonen ist die Sache umgekehrt, die einfachen Phlorbutyrophenone und Phlorisobutyrophenone wirken stärker als die Methylen-diphlorbutyrophenone und als jener oben beschriebene Leukokörper des Rosolsäurestoffes. Die Kondensation wirkt in diesem Fall ungünstig.

Interessant ist die Tatsache, dass die Isobuttersäureverbindungen intensiver wirken, als die Buttersäurederivate, das Phlorisobutyrophenon etwa doppelt so stark als Phlorbutyrophenon. Chemisch-physikalisch zeigen diese beiden Substanzen fast vollkommene Übereinstimmung ihrer Eigenschaften, selbst im Schmelzpunkt; biologisch verhalten sie sich verschieden, ein neues Beispiel für das feine Differenzierungsvermögen der lebenden Zelle.

Experimenteller Teil.

Phlorbutyrophenon (Formel XV).

10 gr Phloroglucin werden mit 150 cm³ absolutem Äther übergossen, 8 gr Buttersäurenitril und 4 gr wasserfreies Zinkchlorid zugefügt und hierauf während 3—4 Stunden absolut trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dann lässt man über Nacht stehen und

¹⁾ Arch. f. exp. Path. und Therap. 48. 1.

leitet hierauf von neuem Salzsäuregas ein, wobei in der Regel die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des Ketimidchlorhydrates erstarrt. Man saugt dieses auf trockener Nutsche ab, löst es in einem halben Liter Wasser, neutralisiert die klare Lösung und verkocht sie schliesslich unter Zusatz von etwas Tierkohle eine halbe Stunde am Rückflusskühler. Aus der heiss filtrierten Flüssigkeit scheiden sich dann beim Erkalten schöne lange Nadeln des Phlorbutyrophenons ab. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht. Die krystallwasserhaltige Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser. Mit Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung eine intensiv rote Färbung.

Smp. der exsikkator-trockenen Substanz $179-180^{\circ}$.

Analyse der bei 110° getrockneten (wasserfreien) Verbindung:

0,1311 gr Subst. gaben 0,2988 gr CO_2 und 0,0770 gr H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Ber. C 61,71	H 6,17 %
	Gef. „ 62,16	„ 6,57 %

Die krystallwasserhaltige Substanz verlor beim Trocknen bei 110° an Gewicht: 0,3860 gr Subst. — 0,0336 gr H_2O .

Analyse der krystallwasserhaltigen Verbindung:

0,1658 gr Subst. gaben 0,3394 gr CO_2 und 0,0988 gr H_2O

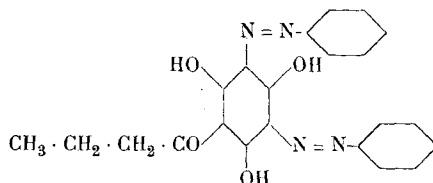
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 + 1 \text{ H}_2\text{O}$	Ber. C 56,04	H 6,59	H_2O 8,41 %
	Gef. „ 55,83	„ 6,67	„ 8,70 %

Beim Umkrystallisieren aus Wasser zersetzt sich das Phlorbutyrophenon in geringfügiger Menge unter Abscheidung eines braunen Harzes, gleichzeitig tritt Geruch nach Buttersäure auf.

Phlorbutyrophenon kuppelt mit Diazoniumsalzen resp. Diazoamidverbindungen zu Azofarbstoffen. Untersucht wurde das Kupplungsprodukt mit Diazoamidobenzol:

2,1 gr krystallwasserhaltiges Phlorbutyrophenon werden in 20 cm³ Alkohol heiss gelöst und mit einer heissen Lösung von 4,0 gr (2 Molekeln) Diazoamidobenzol vereinigt, die vorher in 30 cm³ Alkohol gelöst worden waren. Nach wenigen Augenblicken erstarrt alles zum Krystallbrei. Man nutsch ab und krystallisiert die orangefarbigten Krystalle aus Alkohol um. So erhält man filzige, orangerote Nadeln von Smp. $136-137^{\circ}$.

Nach der Analyse liegt eine Disazoverbindung folgender Formel vor:



Filicinsäurebutanon gibt nach *Böhm*¹⁾ unter analogen Bedingungen eine Benzol-mono-azofilicinsäure. In verdünnter Natronlauge ist unser Azokörper ziemlich schwierig löslich, was vielleicht mit der schlechten Benetzbarkeit der Verbindung zusammenhängt. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung den Farbstoff wieder aus.

0,1508 gr Subst. gaben 0,3625 gr CO_2 und 0,0716 gr H_2O
 0,1775 gr Subst. verbrauchten 8,55 cm^3 0,2-n. Säure (*Kjeldahl*)
 $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ Ber. C 65,31 H 4,99 N 13,85 %
 Gef. „ 65,52 „ 5,31 „ 13,65 %

Phlorisobutyrophenon (Formel XVIII).

10 gr Phloroglucin werden in 100 cm^3 absolutem Äther aufgelöst, 8 gr Isobuttersäurenitril und 3 gr Zinkchlorid (wasserfrei) zugefügt und hierauf mehrere Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Man lässt über Nacht stehen, wiederholt am nächsten Tag das Einleiten des Chlorwasserstoffs, bis die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei des Ketimidchlorhydrates des Phlorisobutyrophenons erstarrt ist. Man nutsch den Krystallbrei ab, wäscht ihn mit Äther aus, löst ihn dann in 250 cm^3 Wasser und verkocht die Lösung während 20 Minuten, zuletzt unter Zusatz von Tierkohle. Aus der heiss filtrierten Flüssigkeit krystallisiert das Phlorisobutyrophenon in weissen Nadeln aus. Das reine Produkt schmilzt bei 177—178°.

Phlorisobutyrophenon krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser; es verhält sich somit in dieser Beziehung wie das Phlorbutyrophenon. Auch die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen differieren kaum 1—2°. Eine Mischprobe schmolz dagegen schon bei 174°, zeigte somit eine Depression von 4°.

¹⁾ A. 318, 241 (1901).

Analysiert wurde ein über Phosphorpentoxyd im Exsikkator getrocknetes Präparat:

0,1188 gr Subst. gaben 0,2432 gr CO_2 und 0,0702 gr H_2O

0,2200 gr Subst. verloren bei 110° 0,0193 gr H_2O

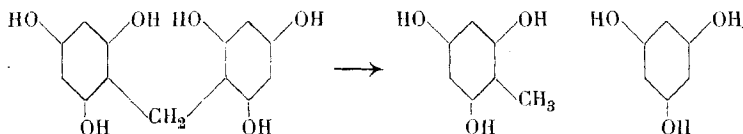
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Ber. C 56,04 H 6,59 H_2O 8,41 %

Gef. „ 55,83 „ 6,61 „ 8,77 %

Methylphlorbutyrogenon (Formel XVI).

Das Monomethylphloroglucin wurde teils nach *H. Weidel*¹⁾ aus Triamidotoluol dargestellt, teils nach *R. Böhm*²⁾ aus Phloroglucin. Für das letztere Verfahren, das auf der Kondensation von Phloroglucin und Formaldehyd zu Hexaoxydiphenylmethan und nachheriger reduktiver Spaltung dieser Verbindung beruht, soll hier eine Vorschrift gegeben werden, die sich bewährt hat.

43,2 gr wasserfreies Phloroglucin werden in ca. 2 l Wasser gelöst, dazu 100 gr Salzsäure (spez. Gew. 1,12) gefügt und schliesslich noch 13 cm^3 einer 35 %igen Formollösung. Das Hexaoxydiphenylmethan fällt in amorphen weissen Flocken aus. Man nutsch ab, wäscht mit Wasser aus, löst die Verbindung dann in 250 cm^3 15 %iger Natronlauge, fügt 100 gr Zinkstaub zu und kocht eine halbe Stunde am Rückfluss. Dabei tritt reduktive Spaltung ein.



Nach beendigter Reduktion wird vom unverbrauchten Zinkstaub abgesaugt, das Filtrat sauer gemacht und ausgeäthert. Den Äther destilliert man ab, wobei ein Rückstand, bestehend aus Phloroglucin und Methylphloroglucin, zurückbleibt. Diesen krystallisiert man aus 40—50 cm^3 heissem Wasser um. Beim Erkalten krystallisiert das schwer lösliche Phloroglucin aus, das leicht lösliche Methylphloroglucin bleibt in Lösung. Diese Lösung wird nun über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Die letzten Fraktionen sind reines Monomethylphloroglucin. Ausbeute an reinem Präparat 15 gr.

¹⁾ M. 19, 223 (1898).

²⁾ A. 329, 272 (1903); A. 318, 261 (1901); A. 302, 174 (1898).

Zur Darstellung des Methylphlorbutyrophenons wurden in eine ätherische Lösung von 10 gr Methylphloroglucin in 200 cm³ absolutem Äther, 10 gr Butyronitril und 4 gr wasserfreies Zinkchlorid zugefügt und während 10 Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Meist scheidet sich dann eine Krystallkruste des Ketimidchlorhydrates ab. Man löst diese Krystalle in 800 cm³ Wasser, verkocht nach vorangegangener Neutralisation mit Ammoniak eine Viertelstunde, zweckmässig unter Zusatz von Tierkohle, und filtriert heiss. Beim Erkalten krystallisiert das Monomethylphlorbutyrophenon schnell in filzigen Nadeln. Diese sind meist noch schwach bräunlich gefärbt, lassen sich aber durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz rein weiss gewinnen. Dabei muss man nur durch rasches Kühlen dafür sorgen, dass die Krystallisation schnell erfolgt, beim längeren Verweilen im Wasser würden die Krystalle wieder bräunlich werden.

Das Methylphlorbutyrophenon gibt mit Eisenchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung violette Farbenreaktion. Die Verbindung ist in Wasser schwerer löslich als Phlorbutyrophenon, jedoch leichter als Dimethylphlorbutyrophenon.

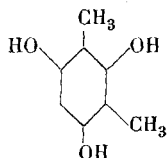
Methylphlorbutyrophenon krystallisiert mit einer Molekel Wasser. Der Smp. liegt bei 154—155°.

Die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz gab folgende Analysendaten:

0,1716 gr Subst. gaben 0,3612 gr CO₂ und 0,1115 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₄ O ₄ + 1 H ₂ O	Ber. C 57,86	H 7,07 %
	Gef. „ 57,41	„ 7,27 %

1,3-Dimethylphlorbutyrophenon (Formel XVII).



2 gr Dimethylphloroglucin¹⁾ werden mit 2 gr Butyronitril in 50 cm³ absolutem Äther gelöst, 1 gr wasserfreies Zinkchlorid zugefügt und während 6 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff

¹⁾ M. 19, 237 (1898).

behandelt. Dann lässt man über Nacht stehen und leitet anderen Tags von neuem Chlorwasserstoff ein. Es scheiden sich Krystalle des Ketimidchlorhydrates aus. Unbekümmert darum wurde der Äther vorsichtig mit 100 cm³ Wasser versetzt, damit durchgeschüttelt, die wässrige Flüssigkeit abgetrennt und noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. Dann wurde mit Ammoniak neutralisiert, mit 400 bis 500 cm³ Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde, zuletzt unter Tierkohlezusatz, verkocht. Man filtriert heiss und kühlt das Filtrat schnell mit Eiswasser. Dabei fällt das 1,3-Dimethylphlorbutyrophenon in schönen, filzigen Nadeln aus. Arbeitet man schnell, so ist das Keton rein weiss, andernfalls gelb bis rötlichgelb, da es sich in Lösung sehr leicht verfärbt.

Der mit Tierkohle vermengte Filterrückstand gibt beim Auskochen mit Wasser noch etwas Keton.

Das 1,3-Dimethylphlorbutyrophenon gibt in wässrig-alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine schmutzig gelbbraune Farbenreaktion. Der Schmelzpunkt wurde zu 140° gefunden. Die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz enthält kein Krystallwasser. Offenbar verhindert die vollständige Substitution des Benzolkerns die Bindung von Krystallwasser, während die Phlorbutyrophenonderivate mit freien CH-Gruppen Krystallwasser binden können.

0,1447 gr Subst. gaben 0,3388 gr CO₂ und 0,0935 gr H₂O

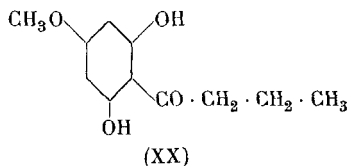
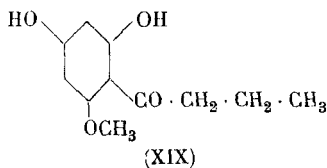
C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,24	H 7,20 %
	Gef. „ 63,86	„ 7,23 %

Das 1,3-Dimethylphlorbutyrophenon kuppelt, wie zu erwarten, mit Diazobenzol nicht.

Phlorbutyrophenonmethylläther (Formel XIX und XX).

6 gr Phloroglucinmonomethyläther und 4 gr Buttersäurenitril werden in 100 cm³ absolutem Äther gelöst, 2 gr gepulvertes Zinkchlorid zugefügt und in diese Flüssigkeit trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2 tägigem Stehen erstarrte das anfangs ausgeschiedene Öl. Nun wurde der Äther abgegossen, die zurückgebliebene Krystallmasse mit Äther nachgewaschen, in kaltem Wasser aufgelöst und diese Lösung verkocht. Hierbei schied sich das Keton in filzigen Nadeln schon in der

Hitze aus. Durch systematische fraktionierte Krystallisation aus Wasser und aus Ligroin gelang es, das Rohprodukt in die beiden isomeren Phlorbutyrophenonmethyläther zu zerlegen,



die somit beide bei der Kondensation sich bilden.

Das in Wasser leichter lösliche Keton schmilzt scharf bei 130°; es bildet rein weisse Nadeln; mit Eisenchlorid färbt sich die wässrig-alkoholische Lösung braunrot. Diese Form ist die in Ligroin schwerer lösliche.

Das in Wasser schwerer lösliche Isomere schmilzt bei 113°, krystallisiert in gelblichen Blättchen und gibt mit Eisenchlorid ebenfalls Braunrotfärbung. Dieses Isomere ist das in Ligroin leichter lösliche.

Eine strenge Konstitutionsbestimmung der beiden isomeren Phlorbutyrophenonmethyläther dürfte nicht ohne weiteres möglich sein. Trotzdem lässt sich mit ziemlicher Sicherheit aus den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Isomeren schliessen, welches Keton der Formel XIX und welches der Formel XX entspricht.

Aus zahlreichen ähnlichen Fällen hat sich immer ergeben, das dasjenige Keton, das den Ketonrest in para-Stellung zur Äthergruppe enthält, in Wasser schwerer, in Ligroin aber leichter löslich ist als Isomere mit dem Ketonrest in Ortho-stellung zum methylierten Hydroxyl¹⁾. Ich glaube, daraus den Schluss ableiten zu dürfen, dass im vorliegenden Fall das Keton vom Smp. 113° als das Paraisomere (Formel XX), und das Keton mit dem Smp. 130° als das Orthoisomere (Formel XIX) angesprochen werden darf.

Analysen:

Keton vom Smp. 113° (bei 100° getrocknet).

0,00723 gr Subst. gaben 0,01666 gr CO₂ und 0,00413 gr H₂O

C₁₁H₁₄O₄ Ber. C 62,83 H 6,71 %

Gef. „ 62,71 „ 6,39 %

¹⁾ Vergl. z. B. die Verhältnisse bei Päonol und Isopäonol (B. 48, 1126 (1915)), bei Aceto-evernon und Iso-aceto-evernon (ebenda S. 1128). Ebenso liegen die Verhältnisse bei Cotoin und Isocotoin (eigene Versuche noch nicht publiziert).

Keton vom Smp. 130° (bei 100° getrocknet).

0,00944 gr Subst. gaben 0,021635 gr CO₂ und 0,00546 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₄ O ₄	Ber. C 62,83	H 6,71 %
Gef. „	62,51	„ 6,47 %

Isoaspidinol (Formel XXI).

Das nach *Weidel*¹⁾ hergestellte Methylphloroglucin wurde in den para-Monomethyläther²⁾ verwandelt.

2,4 gr dieses Äthers wurden zusammen mit 2 gr Buttersäurenitril und etwas wasserfreiem Zinkchlorid in absolutem Äther mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Es schied sich ein Öl aus, das nach mehrtägigem Stehen erstarrte, und zweifellos das Chlorhydrat des Ketimids repräsentiert. Man giesst den Äther ab, löst die Krystallmasse in Wasser und verkocht diese Lösung. Beim Erkalten scheiden sich weisse Nadeln aus, die, aus Ligroin umkrystallisiert, scharf bei 151,5° schmelzen. Es liegt in diesem Körper das Isoaspidinol vor (Formel XXI). Der Schmelzpunkt liegt etwas tiefer als beim Aspidinol selbst (Aspidinol 156—160°). Wie Aspidinol, kann auch das Isoaspidinol sublimiert werden. Die Eisenchloridreaktion ist braunrot.

0,00969 gr Subst. gaben 0,02312 gr CO₂ und 0,00618 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,29	H 7,13 %
Gef. „	65,0	„ 7,21 %

Methylen-di-[Phlorbutyrophenon] (Formel XXIV).

19,6 gr Phlorbutyrophenon werden in 1 l Wasser + 200 cm³ 2-n.NaOH gelöst und dazu 4,3 cm³ einer 35 %igen Formaldehydlösung zugefügt. Man lässt eine Viertelstunde stehen und säuert dann mit Salzsäure an. Die neue Verbindung fällt amorph, in kolloidaler Beschaffenheit, aus. Um sie besser filtrieren zu können, erwärmt man rasch auf 80°, nutschts dann ab und wäscht mit Wasser gut aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag unscharf zwischen 205—215°.

Die Verbindung war nicht zur Krystallisation zu bringen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Produktes ergab:

0,1485 gr Subst. gaben 0,3344 gr CO₂ und 0,0795 gr H₂O

C ₂₁ H ₂₄ O ₈	Ber. C 62,06	H 5,95 %
Gef. „	61,41	„ 5,99 %

¹⁾ M. 19, 223 (1898) ²⁾ M. 19, 230 (1898); 21, 424 (1900).

Trotzdem die Analyse nicht schlecht stimmende Werte gab, dürfte doch ein Gemisch vorliegen mit Substanzen von den Typen XXVI und XXVII, wie ich das oben ausführte.

Methylen-di-[phlorisobutyrophenon] (Formel XXV).

9,8 gr Phlorisobutyrophenon werden in 300 cm³ Wasser und 100 cm³ 2-n.NaOH gelöst, dazu 2,15 cm³ einer 35 %igen Formaldehydlösung zugefügt und dieses Gemisch eine Viertelstunde lang sich selbst überlassen. Man säuert dann mit Salzsäure an, wobei ein starker Niederschlag von etwas kolloidaler Beschaffenheit ausfällt. Man erwärmt die Flüssigkeit schnell auf 80°, nutsch warm ab und wäscht mit Wasser gut aus. Das Produkt ist jedenfalls wieder ein Gemenge, das zur Hauptsache das Methylen-di-[phlorisobutyrophenon] enthält.

Methylen-di-[methylphlorbutyrophenon] (Formel XXIII).

5 gr Methylphlorbutyrophenon werden in 150 cm³ Wasser und 50 cm³ 2-n. NaOH gelöst, dazu 1 cm³ 35 %ige Formaldehydlösung gefügt und diese Flüssigkeit eine Viertelstunde sich selbst überlassen. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, auf 80° erwärmt, um den Niederschlag leichter filtrierbar zu machen, abgenutscht und bei 70° getrocknet.

Das Methylen-di-[methylphlorbutyrophenon] krystallisiert aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadeln, die z. T. zu Rosetten vereinigt sind. Smp. 212°.

0,1676 gr Subst. gaben 0,3903 gr CO₂ und 0,0975 gr H₂O

C ₂₃ H ₂₈ O ₈	Ber. C 63,83	H 6,53 %
	Gef. „ 63,51	„ 6,51 %

Die vorliegende Untersuchung wurde im *Georg Speyer*-Haus, Frankfurt a/M. begonnen und im Chemischen Institut der Universität Zürich zu Ende geführt.

Meiner Assistentin Frä. Dr. *J. Schwyzer* danke ich für die geschickte und wertvolle Unterstützung.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,
3. Juli 1919.

Einwirkung von Bromcyan auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter der Wirkung von Aluminiumchlorid

von

P. Karrer und E. Zeller.

(14. VII. 19.)

Die Untersuchung des einen von uns ¹⁾ über die Einwirkung von Bromcyan und Chlorwasserstoff auf Polyoxybenzole hatte zu einer neuen Aldehydsynthese geführt. Es war dort in Aussicht gestellt worden, dass auch die Wirkung des Bromcyans auf Kohlenwasserstoffe eingehend studiert würde. Zwar sind wir nicht die ersten, die sich mit diesem Thema beschäftigen, unsere Mitteilung wird indessen zeigen, dass unsere Untersuchung trotzdem sehr notwendig war.

Die erste Studie über den Umsatz von Bromcyan mit Benzol, und zwar ohne Aluminiumchlorid, stammt von V. Merz und W. Weith ²⁾. Die beiden Forscher erhielten beim Umsatz im geschlossenen Rohr Brombenzol, wenn auch in geringer Menge.

Friedel und Crafts ³⁾ untersuchten die Einwirkung von Chlorcyan auf eine Aufschlammung von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol. Sie arbeiteten in der Wärme, erhielten kleine Mengen Nitril, während die Hauptmenge des Chlorecyans hierbei zu Cyanurchlorid polymerisiert wurde.

Die eingehendste Arbeit über dieses Thema stammt von Roland Scholl und Wilhelm Nörr ⁴⁾. Sie liessen Bromcyan auf Benzol, Toluöl, o-, m-, p-Xylol, p-Cymol und Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wirken und bemerkten dabei folgendes Resultat: Nitrile entstanden aus all diesen Kohlenwasserstoffen höchstens spurenweise, jedenfalls nicht in isolierbarer Menge. Dafür gab Benzol mit Bromcyan das Kyaphenin, Toluöl p-Kyatolin, o-Xylol Kyan-o-xylin, m-Xylol Kyan-m-xylin, p-Xylol und p-Cymol reagierten gar nicht. Anisol setzte sich in anderer Weise um: es wurden aus 50 gr Anisol und 49 gr Bromcyan 20 gr Bromanisol und 2 gr p-Anisnitril erhalten.

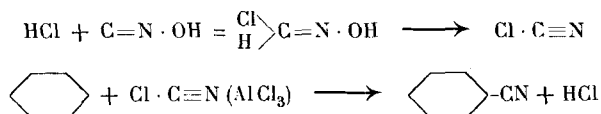
¹⁾ Helv. 2, 89 (1919).
(1884).

⁴⁾ B. 33, 1052 (1900).

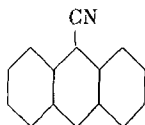
²⁾ B. 10, 756 (1877).

³⁾ A. Ch. (6) 1, 528

R. Scholl und *W. Nörr* konnten also lediglich aus Anisol mit Bromcyan etwas Nitril gewinnen, aus allen untersuchten Kohlenwasserstoffen dagegen nicht. Recht merkwürdig ist es daher, dass *R. Scholl* ¹⁾ trotzdem die Nitrilbildung aus Knallsäure, Kohlenwasserstoffen und wasserfreiem Aluminiumchlorid so deutet, dass intermediär Chlorcyan auftritt, welches aber nicht isoliert wurde:



Bei unseren Versuchen, in denen wir reines, frisch bereitetes Bromcyan auf die verschiedensten Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liessen, erhielten wir nun ganz andere Resultate als die früheren Forscher: wir bekamen in nahezu quantitativer Ausbeute die zugehörigen Nitrile. Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Aus Benzol und Bromcyan entstand Benzonitril, aus Toluol und Bromcyan p-Tolunitril und aus Anthracen und Bromcyan das noch unbekannte 9-Cyananthracen,



das bei der Verseifung Anthracen-9-carbonsäure, bei der Oxydation Anthrachinon ergab.

Diese Resultate stehen in solchem Gegensatz zu den früheren Angaben, dass sie nach einer genaueren Aufklärung des verschiedenen Reaktionsverlaufes verlangen. Wir können heute noch nicht mit Bestimmtheit sagen, welches der innere Grund für den verschiedenartigen Reaktionsverlauf bei *R. Scholl's* Versuchen und den unserigen ist. Vielleicht führt aber folgende Beobachtung zu einer Erklärung. Lässt man Bromcyan ca. 3 Wochen oder länger in gut schliessenden, aber nicht weiter abgedichteten Stöpselflaschen verschlossen stehen, und benutzt es dann zum Umsatz mit dem Kohlenwasserstoff, so bildet sich kein monomeres Nitril, sondern beispielsweise unter Anwendung von Benzol ein fester gut krystallisierter Körper, dessen Konstitution noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Das Bromcyan muss sich also in

¹⁾ B. **32**, 3492 (1899); **36**, 10, 322 (1903).

dieser Zeit weitgehend verändert haben (Polymerisation?) und der Umsatz mit Kohlenwasserstoffen gibt dann total verschiedene Resultate. Wir halten es deshalb für möglich, dass auch bei *R. Scholl's* negativen Versuchen zur Nitrilsynthese solche Faktoren mitgespielen. Doch werden zur Aufklärung dieser Sachlage noch genauere vergleichende Versuche notwendig sein.

Bei den guten Ausbeuten, die wir bei unserer neuen Nitrilsynthese erzielen, ist diese für präparative Zwecke äusserst wertvoll. Es lässt sich voraussehen, dass durch sie bisher unbekannte Nitrile darstellbar, schon bekannte leichter zugänglich werden ¹⁾. Wir werden sie daher in diesem Sinne weiter ausbauen.

Experimentelles.

Einwirkung von Bromcyan auf Benzol und Aluminiumchlorid.

25 gr wasserfreies Aluminiumchlorid werden fein gepulvert, in 150 cm³ trockenem Benzol aufgeschlämmt, und hiezu 15 gr frisch bereitetes Bromcyan gefügt. Es entsteht dabei ein Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder auflöst. Nun erwärmt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, bis keine Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Dämpfe mehr entweichen, lässt abkühlen und zersetzt vorsichtig mit Eis. Hierauf trennt man die Benzol-Benzonitrilschicht im Scheidetrichter ab und fraktioniert sie. Zwischen 187—190° gingen mehr als 10 gr reines Benzonitril über.

Einwirkung von Bromcyan auf Toluol und Aluminiumchlorid.

80 gr trockenes Toluol wurden mit 30 gr wasserfreiem, gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und dazu 15 gr Bromcyan gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde hierbei unter schwacher Erwärmung breiig; der entstandene Niederschlag kann jedoch durch Schütteln leicht wieder in Lösung gebracht werden.

Es wurden nun nochmals 5 gr Bromcyan zugefügt und dann die Flüssigkeit am Rückflusskühler während ca. 2 Stunden erhitzt. Das Aluminiumchlorid war dabei fast vollständig in Lösung gegangen. Nach dem Abkühlen wurde mit Eis zersetzt und das abgeschiedene Gemenge von Benzol und Tolunitril der

¹⁾ Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

fraktionierten Destillation unterworfen. Zwischen 204-217° gingen 10 gr Tolunitril über.

Um zu untersuchen, ob ortho- oder para-Tolunitril entstanden waren, haben wir das rohe Tolunitril nach bekannter Methode mit Schwefelsäure zur Toluylsäure verseift. Ortho- und para-Toluylsäure sind am leichtesten trennbar durch fraktionierte Krystallisation der Kalksalze. Das p-toluylsaure Calcium ist schwer löslich, das o-toluylsaure Calcium leicht löslich. Wir haben das Calciumsalz unserer rohen Toluylsäure durch Krystallisation aus Wasser in mehrere Fraktionen zerlegt, aus den einzelnen Fraktionen die Säure in Freiheit gesetzt, und sie auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Die ersten Fraktionen — der Menge nach der weitaus grösste Teil — zeigten den Smp. 176°. Sie bestanden somit aus p-Toluylsäure. Die letzte Fraktion schmolz bei 80-90°, dürfte also o-Toluylsäure sein; ihre Menge war aber sehr gering.

Aus diesen Beobachtungen erhellt, dass aus Toluol, Bromcyan und Aluminiumchlorid in vorzüglicher Ausbeute p-Tolunitril erhalten wird, dem noch Spuren von o-Tolunitril beigemengt sind.

Einwirkung von Bromcyan auf Anthracen und Aluminiumchlorid.

9,5 gr Anthracen, in 750 gr trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, werden mit 14 gr Bromcyan versetzt und hierauf portionenweise 40 gr Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 2—3 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad und Stehen über Nacht haben wir die Lösung mit Eiswasser zersetzt, den Schwefelkohlenstoff abgetrennt und das ausgefallene Rohprodukt mit Ligroin wiederholt ausgekocht. Die Ligroinauszüge schieden beim Erkalten das Anthracen-9-nitril in gut ausgebildeten Krystallen ab.

Smp. 170—172°.

0,00541 gr Subst. gaben 0,343 cm³ N₂ (17°, 721 mm)

0,00559 gr Subst. gaben 0,360 cm³ N₂ (16°, 728 mm)

0,00662 gr Subst. gaben 0,412 cm³ N₂ (16°, 729 mm)

C₁₅H₉N Ber. N 6,88 %

Gef. „ 7,08, 7,14, 7,05 %

Die Analysen stammen von verschiedenen Krystallfraktionen.

Dass in dem so gewonnenen Anthracennitril wirklich das noch unbekannte Anthracen-9-nitril vorliegt, ging aus folgenden Umsetzungen hervor:

Oxydation zum Anthrachinon: 0,6 gr Anthracennitril werden in wenig Eisessig in der Wärme gelöst, dazu 1 gr Chromsäure gefügt, wobei eine heftige Reaktion unter starkem Schäumen eintritt. Blausäuregeruch macht sich bemerkbar. Man erwärmt noch einige Minuten und verdünnt dann mit Wasser, wobei das gebildete Anthrachinon ausfällt. Es wird aus Eisessig umkrystallisiert, bildet so weisse Nadeln vom Smp. 170° und gibt die charakteristische Rotfärbung mit Zinkstaub und Alkali.

Verseifung des μ -Anthracennitrils: 0,7 gr des μ -Anthracennitrils werden mit 50 cm^3 gesättigter alkoholischer Kalilauge auf dem Sandbad 3—4 Tage zur Verseifung erhitzt. Hierauf wird die ganze Reaktionsmasse in Wasser gelöst und angesäuert, wobei braungelbe Flocken ausfallen. Diese werden aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Man erhält so eine weisse krystalline Substanz vom Smp. 207° , identisch mit der von *Liebermann*¹⁾ hergestellten Anthrachinon-9-carbonsäure.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität
3. Juli 1919.

Ueber Oxycarbonylverbindungen III.²⁾ Synthese des Isocotoins

von

P. Karrer.

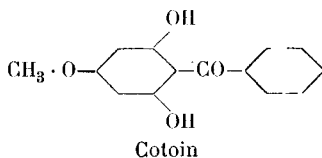
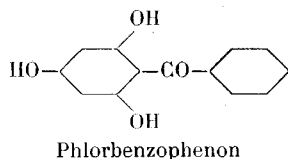
(14. VII. 19)

Das Cotoin, einer der wirksamen Bestandteile der Coto-rinde, ist bisher noch nicht synthetisch gewonnen worden. Die einige Jahre zurückliegenden Versuche von *Hösch*, das Cotoin durch Methylieren des Phlorbenzophenons aufzubauen, führten nicht zum Ziel ³⁾.

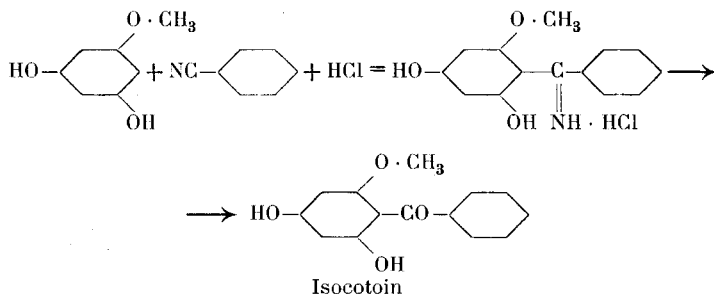
¹⁾ B. **2**, 678 (1869).

²⁾ Frühere Mitteilungen *Helv.* **2**, 89 und 466 (1919).

³⁾ B. **48**, 1133 (1915).



Ich hoffte nun, durch Umsatz von Phlorglucinmonomethyläther mit Benzonitril und Chlorwasserstoff Cotoin zu erhalten. Die Reaktion führte aber zu einem Isomeren und verlief demnach derart, dass das Nitril in ortho-Stellung zur Methoxygruppe in den Phlorglucinmethyläther eintrat, so dass hierbei das isomere Isocotoin sich bildete:



Es ist einigermaßen überraschend, dass das Isocotoin allein entsteht; nach den Erfahrungen beim Resorcinmethyläther¹⁾, beim Umsatz von Phlorglucinmonomethyläther mit Butyronitril²⁾ etc. erwartete ich, eine Mischung der beiden Isomeren zu bekommen. Es ist aber bisher nicht gelungen, aus dem Reaktionsprodukt Cotoin herauszufractionieren, trotzdem das Rohprodukt systematisch und sehr oft fraktioniert krystallisiert wurde. Ob Cotoin in dem Rohprodukt ganz fehlt, möchte ich aber so lange noch nicht definitiv entscheiden, bis es mir möglich sein wird, die Versuche mit bedeutend grösseren Substanzmengen zu wiederholen.

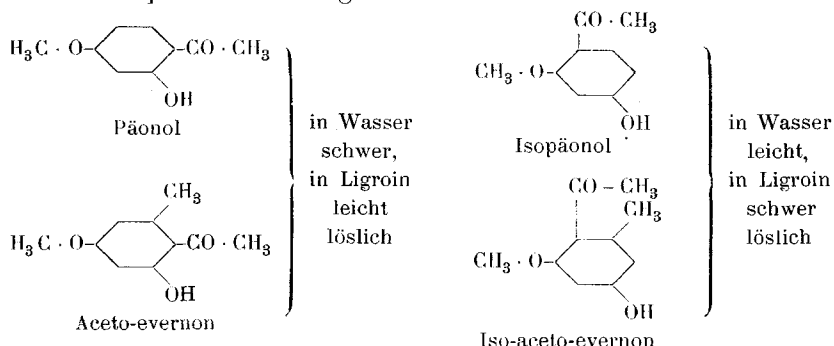
Bisher ist es jedenfalls nur geglückt, das Isocotoin zu fassen. Die Ausbeute an diesem Keton ist eine gute; die Kondensation vollzieht sich unter den üblichen Bedingungen sehr glatt.

Das Isocotoin gleicht in seinen Eigenschaften dem Cotoin. Es unterscheidet sich von ihm ausser durch den Schmelzpunkt

¹⁾ ebenda p. 1125.

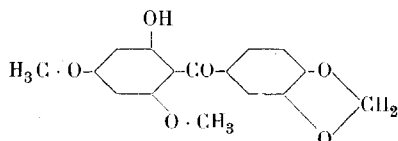
²⁾ P. Karrer, Helv. 2, 479 (1919).

darin, dass es in Wasser leichter, in Ligroin schwerer löslich ist. Auch in anderen Fällen — Päonol, Isopäonol; Aceto-evernon, Isoaceto-evernon — macht man dieselbe Beobachtung, dass das ortho-Isomere in Wasser leichter und in Ligroin schwerer löslich ist als die para-Verbindung



Der Schmelzpunkt des Isocotoins liegt bei 162°. Mit Ferri-chlorid gibt Isocotoin rotbraune Färbung.

Ein weiterer Versuch, das Protocotoin aus Piperonylsäurenitril und Phloroglucindimethyläther aufzubauen



scheiterte an dem Umstand, dass ohne Zinkchloridzusatz die Reaktion sich nicht vollzieht, während bei Anwendung von Zinkchlorid das Piperonylsäurenitril mit dem Zinkchlorid eine in Aether unlösliche, schön krystallisierende Molekülverbindung gibt, wodurch das Nitril der Reaktion entzogen wird.

Experimentelles.

Darstellung von Isocotoin.

Zu einer absolut ätherischen Lösung von 8 gr Phloroglucinmonomethyläther und 8 gr Benzonitril fügt man 1 gr wasserfreies Zinkchlorid und leitet hierauf während mehreren Stunden trockenes Salzsäuregas ein. Schliesslich tritt starke Krystallisation ein, das Chlorhydrat des entstandenen Ketimids krystallisiert aus. Man gießt die Aetherlösung ab, wäscht den Krystallbrei

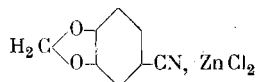
mit etwas Aether nach, löst ihn in kaltem Wasser, schüttelt diese Lösung zur Entfernung von allfällig beigemengtem Ausgangsmaterial 2 mal mit Aether aus und verkocht sie schliesslich $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Beim Abkühlen fiel ein Oel aus. Dieses wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wässerigen Auszüge heiss filtriert und zur Krystallisation hingestellt. Bald hatten sich gelbe Krystallnadeln ausgeschieden, die nochmals aus Wasser und schliesslich noch aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Smp. 162° .

Wiederholt durchgeführte, fraktionierte Krystallisation aus Wasser und aus Ligroin veränderte den Schmelzpunkt nicht und liess somit ein Vorhandensein des Cotoins (Smp. 131°) nicht erkennen.

0,1184 gr Subst. gaben 0,2972 gr CO_2 und 0,0522 gr H_2O
 0,1636 gr Subst. gaben 0,4120 gr CO_2 und 0,0732 gr H_2O
 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4$ Ber. C 68,85 H 4,95 %
 Gef. „ 68,58, 68,66 „ 4,93, 5,00 %

Piperonylsäurenitril und Zinkchlorid.

In eine ätherische Lösung von Piperonylsäurenitril wird etwas fein gepulvertes Zinkchlorid gegeben und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. In kurzer Zeit scheiden sich feine, weisse Krystallnadeln aus. Abgenutscht und aus Ligroin umkrystallisiert, schmolzen sie bei $157\text{--}158^{\circ}$. Sie bestehen aus der Doppelverbindung



Analyse:

0,1116 gr Subst. gaben 0,0321 gr Zn O
 0,0593 gr Subst. gaben 0,0599 gr Ag Cl
 0,014620 gr Subst. gaben 0,650 cm^3 N_2 (18° , 717 mm)
 $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot \text{ZnCl}_2$ Ber. Zn 23,06 Cl 25,04 N 4,94 %
 Gef. „ 23,10 „ 24,99 „ 4,91 %

Durch Wasser wird die Doppelverbindung zerlegt unter Abscheidung von Piperonylsäurenitril (Smp. 96°).

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Verbindungen des Thoriums.

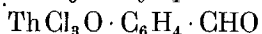
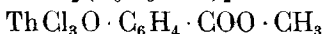
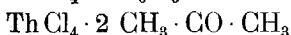
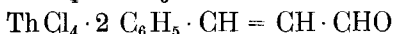
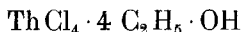
I. Über Additions- und Substitutionsverbindungen des Thoriumchlorids

von

G. Jantsch und W. Urbach.

(25. VII. 19.)

Vor längerer Zeit haben *A. Rosenheim*, *V. Samter* und *I. Davidsohn*¹⁾ gezeigt, dass das Thoriumchlorid, ähnlich wie die Chloride anderer schwachelektropositiver Metalle, befähigt ist, mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen unter Bildung von Additions- bzw. Substitutionsverbindungen zu reagieren. Die genannten Autoren haben folgende Verbindungen teils rein isoliert, teils konnte die Bildung derselben wahrscheinlich gemacht werden:



Monocarbonsäuren, Polycarbonsäuren und deren Ester sollen mit Thoriumchlorid nicht reagieren, dagegen reagieren Oxysäuren der Fettreihe wie Milchsäure. Mit Acetylaceton sollen Anlageungsverbindungen entstehen, die jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Da, wie aus den Arbeiten von *W. Dilthey*²⁾, *A. Rosenheim*³⁾ und *P. Pfeiffer*⁴⁾ hervorgeht, derartige Additions- und Substitutionsverbindungen ein sehr geeignetes Material darstellen, um einerseits die Koordinationszahl des Metallatoms zu bestimmen, und dieselben andererseits es ermöglichen, einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf bei der Substitution der Halogenatome in

¹⁾ Z. an. Ch. **35**, 447 (1903).

²⁾ B. **36**, 923, 1595 und 3207 (1903); A. **344**, 300 (1906).

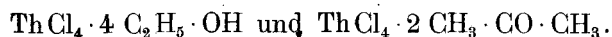
³⁾ B. **34**, 3377 (1901); **35**, 1115 (1902); **36**, 1833 (1903); **37**, 3662 (1904); B. **38**, 2777 (1905); **40**, 810 (1907).

⁴⁾ B. **44**, 2653 (1911); Z. an Ch. **87**, 235 und 335 (1914); A. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911); **398**, 137 (1913).

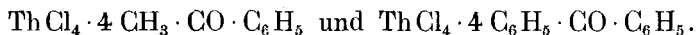
den Metallhalogeniden durch sauerstoffhaltige organische Gruppen zu gewinnen, haben wir uns ebenfalls mit derartigen Reaktionen beschäftigt und berichten nun über den ersten Teil unserer Untersuchungen mit Thoriumchlorid.

Die von *A. Rosenheim*, *V. Samter* und *I. Davidsohn* gemachten Angaben können wir zum grossen Teile bestätigen, in einigen Fällen sind wir aber zu anderen Resultaten gelangt.

Bei der Einwirkung von Alkohol bezw. Aceton auf Thoriumchlorid erhielten wir die von den genannten Autoren bereits dargestellten Additionsverbindungen



Als wir Acetophenon und Benzophenon auf das im Äther suspendierte Thoriumchlorid einwirken liessen, erhielten wir zwei neue Verbindungen

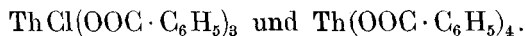


Im Gegensatz zu *A. Rosenheim* und seinen Mitarbeitern konnten wir ferner feststellen, dass Monocarbonsäuren mit Thoriumchlorid zu reagieren vermögen, indem die Chloratome unter Entwicklung von Chlorwasserstoff leicht gegen die betreffenden Carbonsäurereste ausgetauscht werden.

So erhielten wir bei der Einwirkung von Eisessig das Acetat



und bei der Einwirkung von Benzoësäure entstanden die Verbindungen



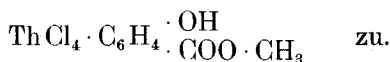
Die Bildung des Chlorbenzoates liess vermuten, dass die Substitution der Chloratome stufenweise vor sich geht, und dies konnte auch bei einem anderen Materiale festgestellt werden.

Bei der Einwirkung von Salicylsäuremethylester auf Thoriumchlorid entsteht nach *A. Rosenheim* und seinen Mitarbeitern das Monosubstitutionsprodukt

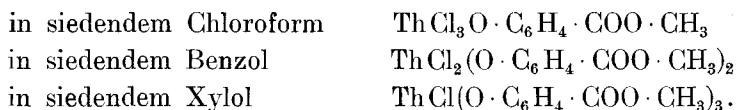


Wir haben diese Reaktion eingehend studiert und konnten feststellen, dass bei gewöhnlicher Temperatur der Ester sich zunächst an das Chlorid anlagert. Die Anlagerungsverbindung ist

allerdings schwer zu fassen. Nach den im experimentellen Teile gemachten Angaben kommt derselben die Formel



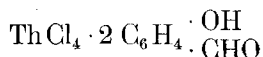
Findet die Einwirkung des Esters bei höherer Temperatur statt, so erfolgt Substitution unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und zwar ist der Grad der Substitution abhängig von der Temperatur, bei welcher die Reaktion stattfindet. Wir erhielten, als wir die Einwirkung des Esters auf das Chlorid bei der Siedetemperatur verschieden hoch siedender, wasserfreier Lösungsmittel vor sich gehen liessen, folgende Verbindungen



Hierbei wurde stets ein Überschuss an Ester angewandt und der Versuch erst dann unterbrochen, als sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte.

Die Eliminierung des letzten Chloratoms im Thoriumchlorid ist uns bisher nicht gelungen, trotzdem wir die Reaktion bei noch höherer Temperatur bzw. direkt in siedendem Salicylsäuremethylester vor sich gehen liessen.

Als wir Thoriumchlorid mit Salicylaldehyd in Äther schüttelten, erhielten wir ebenfalls ein Anlagerungsprodukt, das wieder recht unbeständig war und welchem die Formel



zukommt.

Bei längerem Erhitzen in Äther, oder besser in siedendem Chloroform erhielten wir ein Disubstitutionsprodukt



während *A. Rosenheim* mit seinen Mitarbeitern ein Monosubstitutionsprodukt darstellen konnte. Das Disubstitutionsprodukt wurde von uns ebenso, wie das Anlagerungsprodukt, als kanariengelb gefärbtes Krystallpulver erhalten, während *Rosenheim* das Monosubstitutionsprodukt als kleine, weisse Krystalle beschreibt.

Wasserfreies Thoriumchlorid bildet somit, wie schon *Rosenheim* beobachten konnte, mit Carbonylverbindungen Anlagerungsverbindungen. Enthalten dieselben eine freie Hydroxylgruppe, so erfolgt zunächst ebenfalls Addition und erst dann setzt, wenn die Reaktion bei höherer Temperatur erfolgt, die Substitution ein. Dabei besteht eine Abhängigkeit des Grades der Substitution von der Reaktionstemperatur. Es liegt somit hier eines der wenigen Beispiele vor, bei welchem der Vorgang der Substitution genau verfolgt werden konnte.

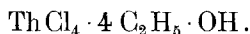
*P. Pfeiffer*¹⁾ konnte bei der Einwirkung von Oxyketonen auf Zinnchlorid neben Monosubstitutionsprodukten auch Disubstitutionsprodukte herstellen, doch entstanden dabei entweder nur Monosubstitutions- oder nur Disubstitutionsprodukte. Letztere wurden erhalten mit Gallacetophenon, Gallobenzophenon, Chinizarin und mit Purpurin. Es sind dies aber Verbindungen, welche mindestens zwei freie Hydroxylgruppen enthalten.

Wir behalten uns vor, in einer spätern Mitteilung an Hand eines grösseren Versuchsmateriales über weitere theoretische Folgerungen aus diesen Reaktionsvorgängen zu berichten.

Experimenteller Teil.

Das wasserfreie Thoriumchlorid, welches wir zur Herstellung nachfolgend beschriebener Verbindungen benötigten, wurde nach der bequemen Methode von *F. Bourion*²⁾ durch Einwirkung von Schwefelchlorürdämpfen auf Thoriumoxyd bei Rotglut dargestellt. Für jeden Versuch wurde frisch dargestelltes Chlorid, dessen Reinheit durch Analyse festgestellt wurde, verwendet. Da das Thoriumchlorid stark hygroskopisch ist, müssen die Wägungen in verschlossenen Gläschen ausgeführt werden. Die Darstellung der Additions- bzw. Substitutionsverbindungen erfolgte in Glaskölbchen mit eingeschliffenen Kühlern, welche, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten, mit Trockenröhrchen versehen wurden.

1. Additionsprodukt von Aethylalkohol an Thoriumchlorid.



3 gr ThCl_4 werden mit 100 cm³ über metallischem Calcium destilliertem Alkohol zusammengebracht und erhitzt. Das Chlorid

¹⁾ A. 398, 137 (1913).

²⁾ C. R. 148, 171 (1909); A. Ch. (8) 21, 55 (1909).

geht nach einiger Zeit in Lösung und aus derselben krystallisiert im Exsikkator über Phosphorpentoxyd und Calciumchlorid das Additionsprodukt in weissen, feinen prismatischen Tafeln aus, welche beim Liegen an der Luft schnell zerfliessen. Es wurde zwischen Tonplatten im Exsikkator getrocknet. Beim längeren Stehen über Calciumchlorid gibt das Additionsprodukt langsam den Alkohol wieder ab.

0,6318 gr Subst. gaben	0,3000 gr ThO ₂
0,7435 gr Subst. gaben	0,7610 gr AgCl
Ber. Th 41,61	Cl 25,40 %
Gef. „ 41,73	„ 25,32 %

2. Additionsprodukt von Aceton an Thoriumchlorid.

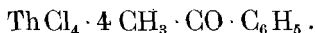


Die Darstellung geschieht im Gegensatz zu A. Rosenheim, V. Samter und I. Davidsohn¹⁾ zweckmässig durch Schütteln einer Aufschlammung von Thoriumchlorid in frisch destilliertem Aceton. Das Chlorid geht nach kurzer Zeit in Lösung und aus dieser krystallisiert das Additionsprodukt über Phosphorpentoxyd in kleinen weissen, prismatischen Nadeln aus. Auf 3 gr ThCl₄ wurden 50 gr Aceton angewandt.

Wird Thoriumchlorid mit Aceton gekocht, so löst sich das Chlorid ebenfalls, doch entstehen dann Kondensationsprodukte des Ketons, welche das Auskrystallisieren des Additionsproduktes recht erschweren.

0,0781 gr Subst. gaben	0,0421 gr ThO ₂
0,1176 gr Subst. gaben	0,1367 gr AgCl
Ber. Th 47,40	Cl 28,93 %
Gef. „ 47,38	„ 28,78 %

3. Additionsprodukt von Acetophenon an Thoriumchlorid.



3 gr ThCl₄ werden mit 7 gr Acetophenon und 100 cm³ wasserfreiem Chloroform am Wasserbade erhitzt. Dabei geht das Chlorid nach kurzer Zeit vollkommen in Lösung. Ueber Phosphorpentoxyd und Calciumchlorid krystallisiert das Additionsprodukt aus der Lösung in weissen, speerähnlichen Nadeln aus, welche

¹⁾ Z. an. Ch. 35, 451 (1903).

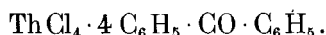
mit absolutem Aether gewaschen werden. Der Körper ist sehr hygroskopisch. Im Vakuum über Phosphorpentoxyd gibt er langsam das gesamte Acetophenon wieder ab.

0,4407 gr Subst. gaben 0,1384 gr ThO_2 und 0,2968 gr AgCl

Ber. Th 27,20 Cl 16,60 %

Gef. „ 27,60 „ 16,66 %

4. Additionsprodukt von Benzophenon an Thoriumchlorid.



Die Darstellung ist analog derjenigen des Acetophenon-additionsproduktes. Aus 3 gr ThCl_4 wurden 5 gr des Additionsproduktes erhalten, welches in feinen Nadeln krystallisiert und stark hygroskopisch ist.

Bei der Analyse wird zweckmässig erst die organische Substanz im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört.

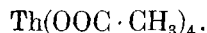
0,1925 gr Subst. gaben 0,0463 gr ThO_2 und 0,0996 gr AgCl

Ber. Th 21,08 Cl 12,88 %

Gef. „ 21,14 „ 12,80 %

Es wurde ferner versucht, Additionsprodukte von Chloroform an Thoriumchlorid bzw. Substitutionsprodukte mit Phenolen herzustellen, doch konnten solche nicht erhalten werden.

5. Thoriumacetat.



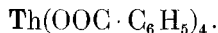
3 gr ThCl_4 werden mit 100 cm^3 durch Ausfrieren gereinigtem Eisessig zunächst am Wasserbade, dann auf freier Flamme erhitzt. Dabei löst sich das Chlorid zuerst vollständig auf und bei weiterem Erhitzen scheidet sich unter Chlorwasserstoffentwicklung das Acetat in Form eines feinen Krystallmehles aus. Sobald die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist, wird abgenutscht, das Acetat mit wasserfreiem Aether gewaschen und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Substanz erwies sich als vollkommen chlorfrei. Die Ausbeute betrug 5 gr.

0,1097 gr Subst. gaben 0,0618 gr ThO_2

Ber. Th 49,61 %

Gef. Th. 49,52 %

6. *Thoriumbenzoat.*



Man erhitzt 3 gr ThCl_4 und 6 gr frisch sublimierte, bei 95° getrocknete Benzoësäure mit 100 cm^3 Xylol solange, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. Der feinkrystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit absolutem Aether gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Substanz erwies sich als chlorfrei.

0,5670 gr Subst. gaben 0,2109 gr ThO_2	
Ber. Th 32,43 %	Gef. Th 32,70 %

7. *Thoriumchlorobenzoat.*



Bei der Einwirkung von 6 gr frisch sublimierter Benzoësäure auf 3 gr ThCl_4 in hochsiedendem Ligroin wurde nach sechstägigem Erhitzen im Oelbade unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine aus feinen weissen Nadeln bestehende Substanz erhalten, die sich nach dem Absaugen, Waschen mit absolutem Aether und Trocknen über Phosphorpentoxyd als chlorhaltig erwies. Durch die Analyse wurde ein Atomverhältnis von $\text{Th} : \text{Cl} = 1 : 0,97$ ermittelt. Das Chlorobenzoat ist sehr stark hygroskopisch und muss deshalb rasch nach der Herstellung analysiert werden. In Benzol und Chloroform ist es unlöslich. Die Ausbeute beträgt 4,6 gr.

0,1638 gr Subst. gaben 0,0686 gr ThO_2	
0,0779 gr Subst. gaben 0,0172 gr AgCl	
Ber. Th 36,83	Cl 5,61 %
Gef. „ 36,81	„ 5,43 %

8. *Thoriumchlorid und Salicylaldehyd.*

Das von A. Rosenheim und seinen Mitarbeitern erhaltene Monosubstitutionsprodukt, hergestellt durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Thoriumchlorid bei der Temperatur des siedenden Aethers, konnte nicht erhalten werden. Nach unseren, unter den verschiedensten Bedingungen wiederholt durchgeführten Versuchen ist anzunehmen, dass sich der Aldehyd zunächst an das Chlorid anlagert und dass erst sekundär Substitution erfolgt. Je nach der Temperatur, bei welcher gearbeitet wird, kann man

das Additionsprodukt oder Substitutionsprodukte, und zwar erhielten wir das Disubstitutionsprodukt, darstellen. Allerdings ist es uns trotz grosser Bemühungen bisher nicht gelungen, die Körper in vollkommen reiner Form zu isolieren. Doch kann nach den erhaltenen Analysenwerten und nach den aus denselben berechneten Atomverhältnissen kein Zweifel an der Existenz dieser Verbindungen bestehen.

a) Additionsprodukt $\text{ThCl}_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$.

Erhitzt man 3 gr ThCl_4 und vier Molekeln = 4 gr Salicylaldehyd in 100 cm³ absolutem Aether am Wasserbade, so löst sich das Chlorid zunächst vollkommen auf und dabei färbt sich die Lösung hellgelb. Beim weiteren Kochen, wobei eine ganz geringe Chlorwasserstoffentwicklung beobachtet werden konnte, tritt Abscheidung einer hellgelben, feinkrystallinischen Substanz ein, welche nach einiger Zeit in trockenem Luftstrome abgesaugt, mit absolutem Aether gewaschen und darauf schnell analysiert wurde.

0,1058 gr Subst.	gaben	0,0446 gr ThO_2
0,1043 gr Subst.	gaben	0,0928 gr AgCl
Ber.	Th 37,59	Cl 22,94 %
Gef.	„ 37,05	„ 22,01 %
Atomverhältnis	Th : Cl = 1 : 3,89	

b) Substitutionsprodukt $\text{ThCl}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO})_2$.

3 gr ThCl_4 werden mit 4 gr Salicylaldehyd in 100 cm³ wasserfreiem Chloroform erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit hellgelb und beim fortgesetzten Kochen geht unter Entwicklung von Chlorwasserstoff das gesamte Thoriumchlorid in Lösung. Es wird so lange erhitzt, bis keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr wahrnehmbar ist, darauf wird in trockenem Luftstrome von dem geringen Niederschlag abfiltriert und die tiefgelbe Lösung langsam in 100 cm³ frischdestilliertes, tiefsiedendes Ligroin eingetropft. Das Disubstitutionsprodukt scheidet sich dann als feinkrystallinischer, kanariengelber Niederschlag aus ¹⁾,

¹⁾ A. Rosenheim, V. Samter und I. Davidsohn, l. c., beschreiben das von ihnen erhaltene Monosubstitutionsprodukt als einen weissen Körper, wir erhielten jedoch stets trotz rigoroser Reinigung des Salicylaldehydes eine kanariengelb gefärbte Verbindung.

der nach einigem Stehen unter Ligroin abgesaugt, mit Aether gewaschen und zwischen zwei vorher getrockneten Tonplatten abgepresst wird. Die Verbindung ist stark hygroskopisch und muss sofort analysiert werden.

0,0409 gr Subst. gaben 0,0199 gr ThO_2

0,0477 gr Subst. gaben 0,0253 gr AgCl

Ber. Th 42,61 Cl 13,00 %

Gef. „ 42,78 „ 13,12 %

Atomverhältnis Th : Cl = 1 : 2,05

9) Thoriumchlorid und Salicylsäuremethylester.

Nach A. Rosenheim, V. Samter und I. Davidsohn erhält man bei der Einwirkung von Salicylsäuremethylester auf Thoriumchlorid in siedendem Aether unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine Lösung, aus welcher das Monosubstitutionsprodukt $\text{ThCl}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3$ in ziemlich beständigen Tafeln auskrystallisiert. Wir haben diesen Versuch öfters wiederholt, können jedoch die Angaben dieser Autoren nur teilweise bestätigen. Nach unseren Beobachtungen entsteht zunächst ein Anlagerungsprodukt des Esters an das Chlorid und erst nachher setzt unter Entwicklung von Chlorwasserstoff die Substitution ein. Es ist uns allerdings nicht gelungen, das Anlagerungsprodukt in vollkommen reiner Form zu isolieren, doch erscheint uns seine Bildung nach den Analysenresultaten als erwiesen.

Die Bildung des Monosubstitutionsproduktes lässt sich bei der Temperatur des siedenden Aethers schwer zu Ende führen und es ist vorteilhafter, man arbeitet in siedendem Chloroform.

Die erhaltenen Verbindungen sind sehr stark hygroskopisch und spalten beim Liegen an der Luft leicht Chlorwasserstoff ab, indem sie in basische Salze übergehen.

a) Additionsprodukt $\text{ThCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$

3 gr ThCl_4 und 4,5 gr = 3 Molekeln frisch destillierter Salicylsäuremethylester werden in ca. 100 cm^3 absolutem Aether suspendiert. Man schüttelt nun einige Zeit, oder man erwärmt bis gerade die Chlorwasserstoffentwicklung einzusetzen beginnt, saugt dann ab, wäscht im trockenen Luftstrome mit Aether nach,

presst die erhaltene weisse, feinkrystallinische Substanz zwischen zwei vorher getrockneten Tonplatten ab und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

Versuch	Substanz gr	Th O ₂ gr	Substanz gr	Ag Cl gr	% Th	% Cl
1. 6 ^h erhitzt . .	0,2425	0,1242	0,1517	0,1692	45,02	27,59
2. 8 ^h erhitzt . .	0,2572	0,1304	0,2986	0,3195	44,56	26,46
3. 20 ^h erhitzt . .	0,2178	0,1049	0,1486	0,1460	42,33	24,31
4. 30 ^h erhitzt . .	0,2746	0,1293	0,2410	0,2104	41,39	21,60
5. 4 Tage geschüttelt	0,1954	0,0968	0,1320	0,1371	43,55	25,69

Atomverhältnis bei Versuch 1 Th : Cl = 1 : 4,02

" " " 2 Th : Cl = 1 : 3,90

" " " 3 Th : Cl = 1 : 3,76

" " " 4 Th : Cl = 1 : 3,42

" " " 5 Th : Cl = 1 : 3,87

Für ThCl₄ Berechnet Th 62,10 Cl 37,90

ThCl₄ · C₆H₄ · OH
COO · CH₃ 44,12 26,93

ThCl₃ · O · C₆H₄ · COO · CH₃ 47,46 21,72

b) Substitutionsprodukte.

α) Monosubstitutionsprodukt ThCl₃ · O · C₆H₄ · COO · CH₃.

3 gr ThCl₄ werden mit 2 Molekeln = 3 gr Salicylsäuremethylester und 100 cm³ Chloroform am Wasserbade erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung bildet sich eine weisse, feinkrystallinische Substanz, welche, nachdem keine Entwicklung von Chlorwasserstoff mehr erfolgt, abgesaugt, mit Aether gewaschen und zwischen Tonplatten über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Ausbeute = 2,4 gr.

0,0911 gr Subst. gaben 0,0497 gr Th O₂

0,1409 gr Subst. gaben 0,1226 gr Ag Cl

Ber. Th 47,46 Cl 21,72

Gef. " 47,95 " 21,57

β) Disubstitutionsprodukt ThCl₂ (O · C₆H₄ · COO · CH₃)₂.

3 gr ThCl₄ und 5 gr = 4 Molekeln Salicylsäuremethylester werden in 50 cm³ über Natrium getrocknetem Benzol am Wasser-

bade erhitzt. Dabei löst sich das Chlorid zunächst vollkommen auf und beim weiteren Erhitzen scheiden sich unter Chlorwasserstoffentwicklung feine, weisse Nadeln aus. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie beim Monosubstitutionsprodukt. Die Reste des Salicylsäuremethylesters sind sehr fest gebunden. Wird das Disubstitutionsprodukt in absolutem Alkohol suspendiert und mit wasserfreiem Ferrichlorid versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst rein gelb. Erst nach längerer Zeit bzw. beim Erhitzen tritt Violettfärbung ein.

0,3507 gr Subst. gaben	0,0153 gr	Th O ₂
0,3134 gr Subst. gaben	0,1487 gr	AgCl
Ber.	Th 38,39	Cl 11,72
Gef.	„ 38,34	„ 11,70

γ) Trisubstitutionsprodukt $\text{Th Cl}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_3)_3$.

Werden 3 gr Th Cl_4 und 7,3 gr = 6 Molekeln Salicylsäuremethylester in 100 cm³ Xylol bis zur beendeten Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung, aus welcher beim Eintropfen derselben in tief-siedendes Ligroin das Trisubstitutionsprodukt als weisses, feinkrystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver ausfällt. Dasselbe wurde im trockenen Luftstrome mit Aether gewaschen und über Phosphorpentoxyd zwischen Tonplatten getrocknet.

0,0568 gr Subst. gaben	0,0210 gr	Th O ₂
0,4027 gr Subst. gaben	0,0077 gr	AgCl
Ber.	Th 32,23	Cl 4,91
Gef.	„ 32,50	„ 4,73

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität
Juli 1919.

Sur la distillation du stéarate et de l'oléate de soude sous pression réduite et sur l'origine du pétrole

par

Amé Pictet et Jacques Potok.

(26. VII. 19.)

Des diverses théories qui ont été émises pour expliquer l'origine du pétrole, celle d'*Engler* est la plus généralement adoptée aujourd'hui. Elle consiste, comme on le sait, à admettre que le pétrole s'est formé aux dépens des graisses des animaux et des végétaux marins; ces graisses auraient été tout d'abord saponifiées par l'eau, puis leurs acides se seraient décomposés, sous l'influence de la chaleur et de la pression, en anhydride carbonique et carbures d'hydrogène. *Engler* fait reposer cette hypothèse sur une longue série d'expériences, dans lesquelles, ayant soumis diverses matières grasses, ainsi que les acides stéarique et oléique libres, à l'action simultanée de hautes températures (360—425°) et de fortes pressions (4—10 atm.), il a obtenu des mélanges d'hydrocarbures liquides présentant les principaux caractères du pétrole naturel.

D'autre part, les recherches que l'un de nous a faites dans ces dernières années avec plusieurs collaborateurs¹⁾ ont montré que, lorsqu'on épuise la houille par le benzène bouillant, ou qu'on la distille dans le vide, on en retire un liquide qui, lui aussi, est du pétrole. Il semble peu probable que ce liquide provienne de la décomposition de matières grasses, car celles-ci ne devaient exister qu'en très faible proportion dans les végétaux qui ont formé la houille; il faut plutôt chercher son origine, sinon dans la cellulose elle-même, du moins dans les autres substances, résines, cires, huiles essentielles, etc., qui l'accompagnent généralement dans les plantes.

La théorie d'*Engler* ne suffit donc pas à rendre compte de la genèse de tous les pétroles, et on doit admettre que d'autres matériaux que les graisses ont pu donner naissance au précieux

¹⁾ A. ch. [9] 10, 249 (1918).

liquide. Il existe, en effet, bien des espèces de pétrole, qui se distinguent les unes des autres par leur composition et par la constitution des hydrocarbures qu'ils contiennent. On peut se demander s'il n'existe pas aussi une relation entre ces différences d'ordre chimique et la provenance des diverses variétés de pétroles.

En outre, quelle que soit la haute valeur des expériences d'Engler, on ne saurait se dissimuler qu'il n'y ait quelques réserves à faire à leur sujet et qu'elles ne soulèvent certaines objections. Leur auteur les a, du reste, signalées lui-même¹⁾. Les deux principales sont les suivantes :

1^o Le pétrole obtenu par distillation des acides gras est formé presque exclusivement d'hydrocarbures liquides, bouillant au-dessous de 300°; la paraffine, si abondante dans certains pétroles naturels, y fait entièrement défaut.

2^o Ces mêmes hydrocarbures appartiennent tous à la série grasse; on ne trouve dans le pétrole artificiel aucun représentant de la série des naphthènes; or on sait que ces corps existent, en plus ou moins forte proportion, dans presque tous les pétroles naturels, et qu'ils forment même la totalité de certains d'entre eux.

Pour répondre à ces deux objections, Engler a été obligé de supposer une série de transformations lentes qui se seraient accomplies au sein du pétrole naturel primitif. Celui-ci, auquel il donne le nom de *protopétrole*, aurait bien eu au début la même composition que son pétrole artificiel; mais au cours des siècles, peut-être sous l'influence de certains catalyseurs inconnus, les chaînes ouvertes des carbures aliphatiques, saturés ou non saturés, se seraient morcelées de diverses manières, et leurs tronçons se seraient réunis ensuite de nouveau en molécules plus lourdes et plus complexes, soit par simple juxtaposition pour former les paraffines, soit par polymérisation et cyclisation pour donner naissance aux naphthènes.

Cette double interprétation nous semble insuffisamment justifiée. Tout d'abord, le fait que certains naphthènes naturels possèdent le pouvoir rotatoire exclut la possibilité de leur formation par cyclisation de chaînes ouvertes provenant d'acides gras inactifs. Quant à l'absence de paraffines solides dans le pétrole artificiel, on peut se demander si elle n'est pas dûe seulement au mode

¹⁾ B. 22, 592 (1889); 26, 1449 (1893).

opératoire adopté par *Engler*. Ces paraffines ne sont pas distillables sans altération à la pression ordinaire; en les soumettant à des pressions de 4 à 10 atmosphères, *Engler* a sans doute provoqué leur décomposition complète. Il aurait peut-être pu les isoler en opérant dans d'autres conditions.

Enfin *Engler* admet que le premier phénomène qui a dû se passer dans la nature est la saponification des graisses par l'eau seule, avec mise en liberté de leurs acides; c'est pourquoi il a fait porter ses expériences principalement sur les acides stéarique et oléique eux-mêmes. Nous croyons que l'on se rapprocherait davantage de la réalité en supposant que ce ne sont pas les acides libres, mais leurs sels, qui ont constitué la matière première pour la formation du pétrole. La saponification des graisses a eu lieu, en effet, dans un milieu fortement chargé de sels minéraux (carbonates et bicarbonates de chaux entre autres), et il est peu admissible qu'en leur présence les acides gras aient pu être engendrés à l'état libre. Cette idée a, du reste, déjà été émise par *Künkler* et *Schwedhelm* ¹⁾.

Ces diverses considérations nous ont engagés à répéter quelques-unes des expériences d'*Engler*, en modifiant leurs conditions, et notamment en nous adressant, non plus aux acides libres, mais à leurs sels, et en évitant l'emploi des hautes températures et des fortes pressions. Le procédé de la distillation dans le vide, qui nous avait permis d'extraire sans l'altérer le liquide contenu dans la houille, nous a paru être indiqué aussi dans le cas particulier. Nous avons donc soumis à cette opération le stéarate et l'oléate de soude, et nous résumerons ici les résultats que nous avons obtenus.

Distillation du stéarate de soude.

1 kilogr. de stéarate de soude (*Kahlbaum*) a été soumis, en 10 opérations successives, à la distillation sèche sous une pression de 12—15 mm. Il passe un liquide huileux, qui se prend immédiatement en une masse pâteuse blanche. Son poids est de 700 gr. environ.

Le résidu (200 gr.) contient fort peu de charbon; il est soluble dans l'eau et formé presque uniquement de carbonate de soude.

¹⁾ Seifensieder-Zeitung **35**, 135 (1908); **37**, 291 (1910).

De sa solution, neutralisée par l'acide sulfurique, nous n'avons pu retirer que des traces d'acide acétique et de ses homologues immédiats.

Le produit de la distillation a été fractionné de 10 en 10 degrés, à la pression atmosphérique, dans des ballons *Vigreux*. Il commence à bouillir à 90°, mais le thermomètre monte rapidement à 350° et les 60% du produit ne passent qu'au-dessus de cette température. Cette dernière fraction se solidifie entièrement. Comme elle semble subir une assez forte altération à la distillation, nous ne l'avons pas fractionnée davantage; nous nous sommes bornés à la purifier par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther. Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement de 35% du poids du stéarate, un produit parfaitement homogène et défini; c'est un hydrocarbure de la formule $C_{34}H_{70}$. Ce corps est de beaucoup le produit principal de la distillation.

Quant aux fractions inférieures à 350°, et qui restent liquides, nous les avons redistillées sur du sodium et soumises à 6 fractionnements successifs de 3 en 3 degrés. Les trois fractions les plus importantes ont été seules étudiées. Elles ne décolorent pas le permanganate à froid en présence d'acide sulfurique, et sont formées d'hydrocarbures qui appartiennent, comme le précédent, à la série C_nH_{2n+2} .

Fraction 172 – 175°. Décane $C_{10}H_{22}$.

Analyse: 0,1618 gr. subst. ont donné 0,5006 gr. CO_2 et 0,2238 gr. H_2O

Calculé pour $C_{10}H_{22}$	C	84,41	H	15,59 %
Trouvé	"	84,38	"	15,48 %

Densité: 0,7473¹⁾.

Indice de réfraction: 1,4136.

Cet hydrocarbure est sans aucun doute identique au décane retiré par *Mabery*²⁾ des pétroles de Pennsylvanie, du Canada et de l'Ohio, et qui possède les propriétés suivantes:

Point d'ébullition: 173 – 174°.

Densité: 0,7462 (Pennsylvanie), 0,7482 (Ohio).

Indice de réfraction: 1,4093 (Pennsylvanie), 1,4118 (Ohio), 1,4138 (Canada).

¹⁾ Toutes les densités qui figurent dans le présent article ont été, sauf indication contraire, prises à la température de 20° et rapportées à l'eau de 4°. Les indices de réfraction ont été déterminés pour la raie D à la même température de 20°.

²⁾ Am. 19, 426, 429, 450, 464, 484 (1897).

Fraction 235 — 238°. Tétradécane $C_{14}H_{30}$

Analyse: 0,1806 gr. subst. ont donné 0,5632 gr. CO_2 et 0,2438 gr. H_2O

Calculé pour $C_{14}H_{30}$ C 84,75 H 15,25 %

Trouvé „ 85,05 „ 15,11 %

Densité: 0,7709.

Indice de réfraction: 1,4358.

Ici aussi, il y a certainement identité avec le tétradécane que *Mabery*¹⁾ a isolé du pétrole de Pennsylvanie, et pour lequel il indique:

Point d'ébullition: 236 — 238°.

Densité: 0,7814.

Indice de réfraction: 1,4360.

Fraction 257 — 260°. Pentadécane $C_{15}H_{32}$.

Analyse: 0,1476 gr. subst. ont donné 0,4590 gr. CO_2 et 0,1996 gr. H_2O

Calculé pour $C_{15}H_{32}$ C 84,80 H 15,20 %

Trouvé „ 84,81 „ 15,13 %

Densité: 0,7750.

Indice de réfraction: 1,4366.

Les propriétés du pentadécane du pétrole de Pennsylvanie (*Mabery*)²⁾ sont, à très peu de chose près, les mêmes:

Point d'ébullition: 256 — 257°.

Densité: 0,7896.

Indice de réfraction: 1,4413.

Fraction > 360°. Tétratriacontane $C_{34}H_{70}$.

Cet hydrocarbure solide cristallise dans l'alcool bouillant ou dans l'éther en paillettes parfaitement blanches.

Analyse: 0,1645 gr. subst. ont donné 0,5148 gr. CO_2 et 0,2150 gr. H_2O

Calculé pour $C_{34}H_{70}$ C 85,26 H 14,74 %

Trouvé „ 85,35 „ 14,62 %

Ebullioscopie dans l'acétone

0,6906 gr. subst. — 23,269 gr. acétone — élévation 0°,1.

Poids moléculaire. Calculé pour $C_{34}H_{70}$ 479.

Trouvé 495.

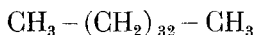
Point de fusion: 73°,5.

Densité: 0,8073 à 80°.

¹⁾ Am., **28**, 172 (1902).

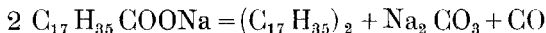
²⁾ Am. **28**, 173 (1902).

Les propriétés de ce corps montrent qu'il est identique au *tétratriacontane normal*



que *Mabery*¹⁾ a retiré du pétrole de Pennsylvanie (point de fusion 72,9°, densité 0,8009 à 80°) et *Krafft*²⁾ de la paraffine de lignite (point de fusion vers 73°, densité 0,7806 à 73°). *Petersen*³⁾ l'a aussi obtenu dans l'électrolyse de l'acide stéarique en solution dans l'alcool faible.

Cet hydrocarbure, qui forme le produit principal de la distillation du stéarate de soude dans le vide, en représente sans doute aussi le produit primaire. Il prend naissance par élimination des groupes CO_2Na (sous la forme de carbonate de soude et d'oxyde de carbone) et soudure des restes hydrocarbonés:



mais la longue chaîne d'atomes qui forme sa molécule est évidemment peu stable et a une tendance à se morceler, même à la distillation sous pression réduite, pour engendrer un mélange d'hydrocarbures inférieurs. Il ne se forme toutefois de cette manière que des molécules saturées de la même série $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; nous n'avons trouvé dans notre produit de distillation ni hydrocarbures non saturés, ni hydrocarbures cycliques.

Les quatre hydrocarbures que nous avons étudiés se trouvant dans le pétrole de Pennsylvanie, la théorie d'*Engler* se trouve ainsi confirmée *en ce qui concerne ce pétrole*.

Distillation de l'oléate de soude.

700 gr. de savon de Marseille, préalablement desséché à 120°, ont été distillés dans les mêmes conditions que le stéarate de soude. Les proportions relatives des produits obtenus sont à peu près les mêmes, soit:

Liquide volatil	70 %
Résidu solide	24 „
Gaz et pertes	6 „

¹⁾ Am. **33**, 251 (1905).

²⁾ B. **40**, 4779 (1907).

³⁾ Z. El. Ch. **12**, 141 (1906).

Les principales différences sont que le liquide a ici une couleur verdâtre et qu'il ne s'y dépose par refroidissement qu'une très petite quantité de cristaux. Soumis au fractionnement à la pression atmosphérique, il commence à distiller à 75°. Les fractions inférieures sont de beaucoup les plus fortes; celles que l'on recueille au-dessus de 360° sont minimales et ne se solidifient qu'en partie. Toutes les fractions décolorent le brome en solution chloroformique et le permanganate en solution sulfurique. Ici aussi, nous avons choisi les quatre fractions principales pour les examiner de plus près. De leur analyse et de leurs propriétés, il ressort que nous avons affaire à des hydrocarbures non saturés de la série *éthylénique* C_nH_{2n} .

De nombreux carbures de cette série existent, on le sait, dans les pétroles naturels; mais ils ont été moins étudiés que leurs congénères saturés, et les données que la littérature chimique fournit à leur sujet sont peu nombreuses. La comparaison que nous en avons faite avec nos produits a pour cette raison donné des résultats moins précis. Nous croyons cependant que nos expériences suffisent à montrer que ces constituants éthyléniques des pétroles tirent leur origine des graisses non saturées, et cela par un mécanisme semblable à celui qui fournit les hydrocarbures C_nH_{2n+2} . Si nous n'avons pu isoler ici le produit primaire de la décomposition, c'est évidemment qu'il est moins stable encore que son analogue saturé.

En tous cas, nous n'avons trouvé parmi les produits de la distillation de l'oléate de soude aucun carbure C_nH_{2n} saturé, c'est-à-dire aucun naphène.

Fraction 145 – 148°. Nonylène C_9H_{18} .

Analyse: 0,0818 gr. subst. ont donné 0,2580 gr. CO_2 et 0,1060 gr. H_2O

Calculé pour C_nH_{2n} C 85,62 H 14,38 %

Trouvé „ 85,94 „ 14,39 %

Cryoscopie: 0,6426 gr. subst.; 17,979 gr. benzène; abaissement 1°,45.

Poids moléculaire: Calculé pour C_9H_{18} 126.

Trouvé 123.

Densité: 0,7552.

Indice de réfraction: 1,4286.

Réfraction moléculaire: Calculé pour une double liaison 43,13.

Trouvé 42,98.

*Coates*¹⁾ a retiré du pétrole de la Louisiane un hydrocarbure C_9H_{18} , bouillant à 145—147° et possédant une densité de 0,7992 à 24° et un indice de réfraction de 1,4370 à 25°.

Fraction 160—163°. Décylène $C_{10}H_{20}$.

Analyse: 0,1616 gr. subst. ont donné 0,5082 gr. CO_2 et 0,2076 gr. H_2O

Calculé pour C_nH_{2n} C 85,62 H 14,38 %

Trouvé „ 85,77 „ 14,33 %

Cryoscopie: 0,7804 gr. subst.; 17,985 gr. benzène; abaissement: 1°,60.

Poids moléculaire: Calculé pour $C_{10}H_{20}$ 140.

Trouvé 136.

Densité: 0,7630.

Indice de réfraction: 1,4301.

Réfraction moléculaire: Calculé pour une double liaison 47,73.

Trouvé 47,41.

*Mabery*²⁾ a trouvé dans le pétrole de Californie un hydrocarbure $C_{10}H_{20}$. Il n'en donne que le point d'ébullition: 162°.

Fraction 195—198°. Undécylène $C_{11}H_{22}$.

Analyse: 0,1340 gr. subst. ont donné 0,4216 gr. CO_2 et 0,1706 gr. H_2O

Calculé pour C_nH_{2n} C 85,62 H 14,38 %

Trouvé „ 85,81 „ 14,25 %

Cryoscopie: 1,0496 subst.; 18,642 gr. benzène; abaissement: 1°,78.

Poids moléculaire: Calculé pour $C_{11}H_{22}$ 154.

Trouvé 158.

Densité: 0,7839.

Indice de réfraction: 1,4376.

Réfraction moléculaire: Calculé pour une double liaison 52,34.

Trouvé 52,02.

*Mabery*³⁾ a isolé dans le pétrole du Canada un hydrocarbure $C_{11}H_{22}$ pour lequel il indique:

Point d'ébullition: 196—197°.

Densité: 0,7832.

Indice de réfraction: 1,4231.

Fraction 228—231°. Tridécylène $C_{13}H_{26}$

Analyse: 0,1224 gr. subst. ont donné 0,3840 gr. CO_2 et 0,1582 gr. H_2O

Calculé pour C_nH_{2n} C 85,62 H 14,38 %

Trouvé „ 85,56 „ 14,46 %

¹⁾ C. 1906 I. 1691.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 502 (1900).

³⁾ Am. 19, 467 (1897).

Cryoscopie: 0,8074 gr. subst.; 18,527 gr. benzène; abaissement: 19,23.

Poids moléculaire: Calculé pour $C_{13}H_{26}$	182.
Trouvé	177.

Densité: 0,7977.

Indice de réfraction: 1,4488.

Réfraction moléculaire: Calculé pour une double liaison	61,54.
Trouvé	61,18.

*Mabery*¹⁾ a isolé du pétrole du Canada un hydrocarbure $C_{13}H_{26}$, bouillant à 228 – 230° et possédant une densité de 0,7979 et un indice de réfraction de 1,444.

Résumé et conclusions.

La distillation sèche du stéarate de soude à la pression de 13—15 mm. de mercure nous a donné un mélange d'hydrocarbures, liquides ou solides, probablement normaux, de la série C_nH_{2n+2} . Les quatre plus abondants, et que nous avons seuls étudiés, $C_{10}H_{22}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{16}H_{32}$ et $C_{34}H_{70}$, se sont trouvés identiques aux carbures d'hydrogène de même composition que *Mabery* a retirés du pétrole de Pennsylvanie.

L'oléate de soude nous a fourni, dans les mêmes conditions, des hydrocarbures de la formule générale C_nH_{2n} ; ceux-ci possèdent tous une double liaison dans leur molécule et sont par conséquent des homologues de l'éthylène. Les propriétés des quatre principaux, C_9H_{18} , $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$ et $C_{13}H_{26}$, se rapprochent beaucoup de celles d'hydrocarbures existant dans les pétroles américains, sans que toutefois la concordance soit aussi parfaite que pour les carbures saturés.

Nos expériences confirment ainsi la théorie d'*Engler* en ce qui concerne l'origine probable des constituants *acycliques* des pétroles; elles permettent même de l'étendre à la genèse des hydrocarbures à poids moléculaire élevé qui constituent la paraffine; ceux-ci apparaissent comme les produits primaires de la décomposition des graisses, et ne doivent plus être considérés comme des produits secondaires provenant d'une condensation d'hydrocarbures inférieurs.

En revanche, la distillation des sels des acides gras dans le vide ne nous a fourni aucune trace d'hydrocarbures *naphténiques*. La présence de ces corps dans un grand nombre de pétroles natu-

¹⁾ Am. 33, 264 (1905).

rels ne peut donc s'expliquer par la même théorie. Comme beaucoup de ces naphthènes possèdent le pouvoir rotatoire, on doit admettre qu'ils ont pris naissance à des températures relativement basses; leur formation ne peut donc être due à une cyclisation de chaînes primitivement ouvertes, car cette cyclisation aurait exigé le concours de la chaleur et n'aurait pu donner que des produits optiquement inactifs. Il faut donc chercher aux constituants hydro-aromatiques des pétroles une autre origine que la décomposition des matières grasses.

Le pétrole que nous avons retiré de la houille est, par contre, formé exclusivement d'hydrocarbures de la série hydro-aromatique (dont quelques-uns sont actifs à la lumière polarisée), sans mélange aucun de carbures à chaînes ouvertes. On doit, selon nous, les regarder comme provenant d'une transformation lente de composés déjà cyclisés et doués du pouvoir rotatoire, préexistant dans les végétaux terrestres qui ont formé la houille.

Nous croyons donc qu'il faut renoncer à attribuer à tous les pétroles une origine commune. Dans ce domaine, comme dans beaucoup d'autres, on ne peut espérer rencontrer l'uniformité dans les moyens que la nature a employés. Plusieurs matériaux, de genres différents, ont pu, par une lente transformation au sein des eaux ou du sol, donner naissance à des mélanges d'hydrocarbures. Chacune des théories qui ont été émises pour expliquer la genèse des pétroles a donc sa raison d'être et contient probablement une part de vérité. L'étude chimique et les considérations géologiques doivent s'efforcer d'établir, pour chaque espèce de pétrole, laquelle de ces théories est la plus acceptable.

Or, des expériences d'*Engler* et des nôtres, il nous paraît ressortir que, si les pétroles purement aliphatiques, comme celui de Pennsylvanie, semblent bien tirer leur origine de la décomposition lente de matières grasses, il faut chercher ailleurs la provenance des pétroles purement naphthéniques, tels que celui de Bakou; et nous ne la voyons guère que dans les substances résineuses ou terpéniques contenues dans les végétaux supérieurs. Quant aux pétroles mixtes, qui sont les plus nombreux, il paraîtra naturel d'admettre qu'ils découlent des deux sources à la fois.

Genève, Laboratoire de chimie organique
de l'Université, juillet 1919.

Reaktionskinetische Studien an substituierten Malonsäuren

von

A. L. Bernoulli und W. Wege.

(18. VIII. 19.)

Die grosse Bedeutung, welche den Malonestersynthesen, speziell auch der Darstellung *substituierter Essigsäuren und ihrer höhern Homologen aus den korrespondierenden Malonsäuren* unter Abspaltung von Kohlendioxyd zukommt, liess es wünschenswert erscheinen, eingehende Messungen über die betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten durchzuführen. Wir verdanken den Hinweis auf dieses schöne Thema der Freundlichkeit von Hrn. W. Marckwald, zu dessen persönlichen Schülern der eine ¹⁾ von uns sich zählen darf. Wir möchten ihm beide auch hier dafür danken. Die Arbeit ist in der Physikalisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel durchgeführt worden.

Über die Spaltungsgeschwindigkeit der *substituierten* Malonsäuren liegen bis jetzt noch keinerlei Messungen vor, ebenso wenig über diejenige der *wässrigen* Lösungen der Malonsäure selbst. Die Verseifungsgeschwindigkeit des *Malonsäurediäthylesters* ist von Friedrich Bürki ²⁾ auf Veranlassung des einen von uns messend verfolgt und als *monomolekular* festgestellt worden. Über Kohlendioxydabspaltung von *Malonsäure*, welche in *Eisessig* gelöst war, hat Josef Lindner ³⁾ quantitative Messungen durchgeführt, wobei aus dem *gravimetrisch* nach gleichen Zeitintervallen bestimmten Kohlendioxyd die Spaltungsgeschwindigkeit bei 100° und bei einigen unmittelbar benachbarten Temperaturen ermittelt und die Reaktion als *monomolekular* festgestellt wurde. Die durch den fortschreitenden Zerfall bedingte Abnahme des Säuretiters der Lösung selbst ist bis jetzt noch nicht gemessen

¹⁾ W. Wege. Derselbe wird in seiner Berliner *Dissertation* (Leipzig 1919 bei Metzger & Wittig) über seine reaktionskinetischen Versuche mit Malonsäuren und Salzen derselben ausführlich berichten, weswegen wir uns hier auf die Wiedergabe der wichtigsten Versuchsdaten und der theoretischen Folgerungen daraus beschränken.

²⁾ Helv. **1**, 231 (1918).

³⁾ M. **28**, 1041 (1907).

worden. Gewiss gibt die Kohlendioxydbestimmung, falls die Löslichkeit desselben in der Reaktionsflüssigkeit keine Unsicherheit bedingt, die Zerfallsgeschwindigkeit so direkt wie möglich, aber hier, wo von vornherein ein grosser Überschuss der andern Zerfallskomponente, nämlich der Essigsäure, absichtlich als Lösungsmittel zugesetzt war, bleibt der Einwand, dass möglicherweise hiedurch die Ordnung der Reaktion um die Einheit könnte erniedrigt worden sein, ähnlich wie die prinzipiell als *zweiter* Ordnung anzusprechende Zuckerinversion nur darum als *erster* Ordnung erscheint, weil in verdünnter wässriger Lösung die Wassermenge praktisch konstant bleibt. Bei *substituierten Malonsäuren*, wo also nicht die Essigsäure selbst entsteht, sondern entsprechende substituierte Säuren, die zum Teil feste Körper sind, konnten weder diese noch die Essigsäure als Lösungsmittel in Frage kommen. Wir beschränkten uns in der vorliegenden Arbeit ausschliesslich auf wässrige Lösungen und suchten speziell die folgenden drei Aufgaben ihrer Lösung zuzuführen:

1. *Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beim Zerfall wässriger Malonsäurelösungen.*

2. *Spaltungsgeschwindigkeit mono-substituierter Malonsäuren mit organischen Substituenten.*

3. *Dasselbe bei di-substituierten Malonsäuren.*

Die experimentellen Schwierigkeiten, welche sich einer definitiven Lösung der 3. Aufgabe entgegenstellen, fanden wir so erheblich, dass wir die Werte für die *di-substituierten* Säuren nur als *vorläufige* orientierende Messungsergebnisse betrachtet wissen möchten. Hingegen die Messungen nach 1) und 2), die sich also auf die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Malonsäure selbst und nach 2) auf die Konstanten der mono-substituierten Säuren beziehen, betrachten wir als *definitive Bestimmungen*.

I. Spaltungsgeschwindigkeit der reinen Malonsäure in wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Eine etwa 0,2 – n. wässrige Lösung reiner Malonsäure, von Kahlbaum bezogen, wurde jeweils während einiger Stunden am Rückflusskühler in lebhaftem Sieden erhalten, und daraus in passenden Zeitpunkten Proben von je 20 cm³ entnommen und nach Verdünnung auf 100 cm³ mit reiner 0,1 – n. Barytlauge

und Phenolphthalein titriert. War $(a - x)$ die nach t *Stunden* verbrauchte Lauge, und $2a$ die vor dem Versuch von einer Probe der noch intakten essigsäurefreien Lösung zur Neutralisation benötigte Menge, so fanden wir die nach der Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{\lg a - \lg(a-x)}{t \lg e} \quad 1)$$

berechnete spezifische Reaktionsgeschwindigkeit k konstant. Dies ist nur möglich, wenn Gl. 1) und deshalb auch die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

für den Malonsäurezerfall gelten. Dieser verläuft somit auch in wässriger Lösung, wo also im Gegensatz zu *Lindners* Versuchen die Komponente Essigsäure anfänglich nicht vorhanden war, mit bemerkenswerter Strenge *monomolekular*. (Vgl. Versuch 1-3).

Die Messung gründet sich auf folgende Ueberlegung: Die Malonsäure ist zweibasisch und geht während des Kochens nach und nach in die einbasische Essigsäure über, verbraucht also an Stelle der anfänglichen $2a \text{ cm}^3$ nach vollständigem Zerfall schliesslich nur noch die Hälfte, also noch $a \text{ cm}^3$ zur Neutralisation der entstandenen Essigsäure.

Die verwendete Barytlauge wurde vollkommen kohlenensäuresicher aufbewahrt und mit Luftüberdruck in die stets wieder mit Dichromat-Schwefelsäure gereinigte Präzisionsbürette von unten eingefüllt. Sie zeigte innert drei Monaten vollkommene Konstanz des Titers.

Die zum Kochen der Malonsäurelösung verwendeten Jenenser Rundkolben wurden absichtlich nur durch wiederholtes Auskochen mit destilliertem Wasser gereinigt, um Katalyse durch fremde Substanzen zu vermeiden. Anfänglich liessen sich katalytische Einflüsse der Glaswand feststellen, indem k sich zunächst bis 10% zu gross ergab. Bei allen untersuchten Kolben — mit Ausnahme eines makroskopisch defekten Exemplars — wurde k jedoch nach einigen Versuchen konstant, aber stets kleiner als anfänglich. Um unbedingt vergleichbare Zahlen zu erhalten, haben wir in der Folge sämtliche Versuchsreihen in einem und demselben Kolben ausgeführt, mit Ausnahme der zuletzt durchgeführten über Monomethyl- und Dipropylmalonsäure.

0,2-n. Malonsäure.

Versuch 1. $a = 17,60 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,3^\circ$.

t	x	(a - x)	k	ϑ_0
4	4,59	13,01	0,0755 ₅	26,08
9	8,68	8,92	0,0755 ₀	49,32
14	11,50	6,10	0,0756 ₈	65,34
Mittel: $k = 0,0755_8$				
Versuch 2. $a = 17,60 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 98,9^\circ$.				
4	4,40	13,20	0,0719 ₂	
9	8,39	9,21	0,0719 ₃	
14	11,20	6,40	0,0722 ₄	
Versuch 3. $a = 17,64 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,4^\circ$.				
4	4,58	13,06	0,0751 ₆	
9	8,72	8,92	0,0758 ₀	
14	11,47	6,17	0,0750 ₃	
Mittel: $k = 0,0753_3$				

Mittelwert der Versuche 1 und 3 bei $\vartheta = 99,3^\circ$.

Malonsäure: $k = 0,0755$.

Die Siedetemperatur ϑ ist durch Mittelung der Barometerstände bestimmt worden. Wie zu erwarten, liegt wegen der um $\frac{1}{2}$ Grad niedrigeren Siedetemperatur beim zweiten Versuch die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls fühlbar niedriger. Um so mehr beweist jedoch gerade wegen dieser enormen Temperaturempfindlichkeit dieser an und für sich doch äusserst trägen Reaktion die ausgezeichnete Koïnzidenz der umgesetzten Malonsäuremengen *nach gleichen Zeiten* bei den Versuchen 1 und 3 für die Reproduzierbarkeit der Messung und die Konstanz von k bei wirklich isothermem Zerfall. Zu beachten ist, dass die Zeit t in *Stunden* angegeben ist.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen *unter* dem Siedepunkt der Lösung kennen zu lernen, wurden die Versuchsreihen 4 und 5 in geeigneten Thermostaten bei den Temperaturen $88,5^\circ$ und $75,0^\circ$ durchgeführt. Wie zu erwarten, fiel die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur rasch ab. Bei diesen und den folgenden Versuchsreihen wurde stets, wo

nicht ausdrücklich das Gegenteil vermerkt ist, dasselbe Exemplar von Jenenserkolben verwendet, wie bei den Siede-Versuchen 1, 2 und 3.

0,2-n. Malonsäure.

Versuch 4. $a = 17,68 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 88,5^\circ$.

t	x	(a - x)	k	%
6	1,88	15,80	0,01874	10,63
12	3,60	14,08	0,01897	20,36
Mittel: $k = 0,0189$ bei $88,5^\circ$.				
Versuch 5. $a = 17,75 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 75,0$.				
9	0,59	17,16	0,00376	3,32
17	0,97	16,78	0,00331	5,47
26	1,34	16,41	0,00302	7,55
Mittel: $k = 0,00336$ bei 75°				

Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit beträgt demnach bei 75° *weniger als ein zwanzigstel* von derjenigen, die man beim Sieden der Lösung unter einem mittleren Barometerstand beobachtet. Es schien uns deshalb aussichtsreicher, das Temperatur-Intervall für unsere Messungen nach oben hin zu erweitern. Versuche in zugeschmolzenen Glasröhren empfahlen sich nicht, denn erstens war die Probeentnahme dann untunlich und die Versuche konnten nicht wohl im gleichen Glasgefäß bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Ferner waren experimentelle Schwierigkeiten wegen der zu erwartenden hohen Drucke durch das entwickelte Kohlendioxyd vorauszusehen. Dagegen erlaubte uns die folgende einfache Apparatur, unsere Versuche im gleichen Kolben bis zu wesentlich höheren Temperaturen fortzusetzen.

Das innere Rohr des Rückflusskühlers wurde durch ein mehr als doppelt so langes, zwei Mal rechtwinklig wieder nach unten abgelenktes Rohr ersetzt, dessen aufsteigender Schenkel mit übergeschobenem Glasmantel als Rückflusskühler diente und dessen absteigender Schenkel in einen mit Quecksilber gefüllten Glaszylinder tauchte. Auf letzterem waren von Dezimeter zu Dezimeter Marken angebracht. Durch Heben des Zylinders und Einstellen

des Quecksilberniveaus auf eine der Marken wurden die gewünschten Ueberdrucke erzielt. Das entwickelte Kohlendioxyd entwich in Blasen durch das Quecksilber. Zur Temperaturbestimmung des Siedens diente ein Thermometer, das sich im Innern des Rohrs befand und auf seine ganze Länge vom Dampf umspült wurde. Die Marken auf dem Rohr dienten demnach nur zur Orientierung über die Höhe des Drucks, nicht zu dessen genauer Bestimmung, da man den Druck, falls man ihn zu kennen wünscht, aus der beobachteten Siedetemperatur und der bekannten Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes im vorliegenden Fall viel genauer bestimmen kann als durch Messung der unruhigen Quecksilbersäule. Es wurden die folgenden drei Versuchreihen bei 10, 20 und 30 cm Ueberdruck Quecksilber durchgeführt. Die korrespondierenden Siedetemperaturen beobachteten wir zu 103,6°, 107,0° und 110,0° Celsius. Die Konstanz der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit ist etwas weniger gut als bei Atmosphärendruck, aber auch hier verläuft die Reaktion deutlich monomolekular. Bemerkenswert ist der steile Anstieg der k -Werte mit der Temperatur.

0,2 - n. Malonsäure.

Versuch 6. $a = 17,65 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 103,6^\circ$.

t	x	(a - x)	k	0/0
3	4,93	12,72	0,1092	27,93
6	9,48	8,17	0,1100	53,71
11	12,15	5,50	0,1060	68,84

Mittel: $k = 0,1084$ bei 103,6°.

Versuch 7. $a = 17,65 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 107,0^\circ$.

2	4,85	12,72	0,1606	
8	9,48	8,17	0,1540	
8	12,28	5,37	0,1487	

Mittel: $k = 0,1544$ bei 107,0°

Versuch 8. $a = 17,62 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 110,0^\circ$.

2	6,14	11,48	0,2142	
4	9,72	7,90	0,2005	
6	12,02	5,60	0,1910	

Mittel: $k = 0,2019$ bei 110,0°.

In graphischer Darstellung veranschaulicht Figur 1 die Abhängigkeit der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit k von der Temperatur.

Nach anschaulicher Erkenntnis erkennt man das rasche Anwachsen derselben aus Figur 2, welche die Versuchstemperatur als Abszisse und als Ordinate die *jeweils nach 6 Stunden* umgesetzte Menge Malonsäure in Prozenten der ursprünglich vorhandenen Menge angibt. Durch Extrapolation ergibt sich aus der Figur 2 als untere Temperaturgrenze für einen Zerfall mit messbarer Geschwindigkeit eine Temperatur von circa 66° .

Fig. 1.

Temperaturverlauf der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit der Malonsäure von 75° bis 110° .

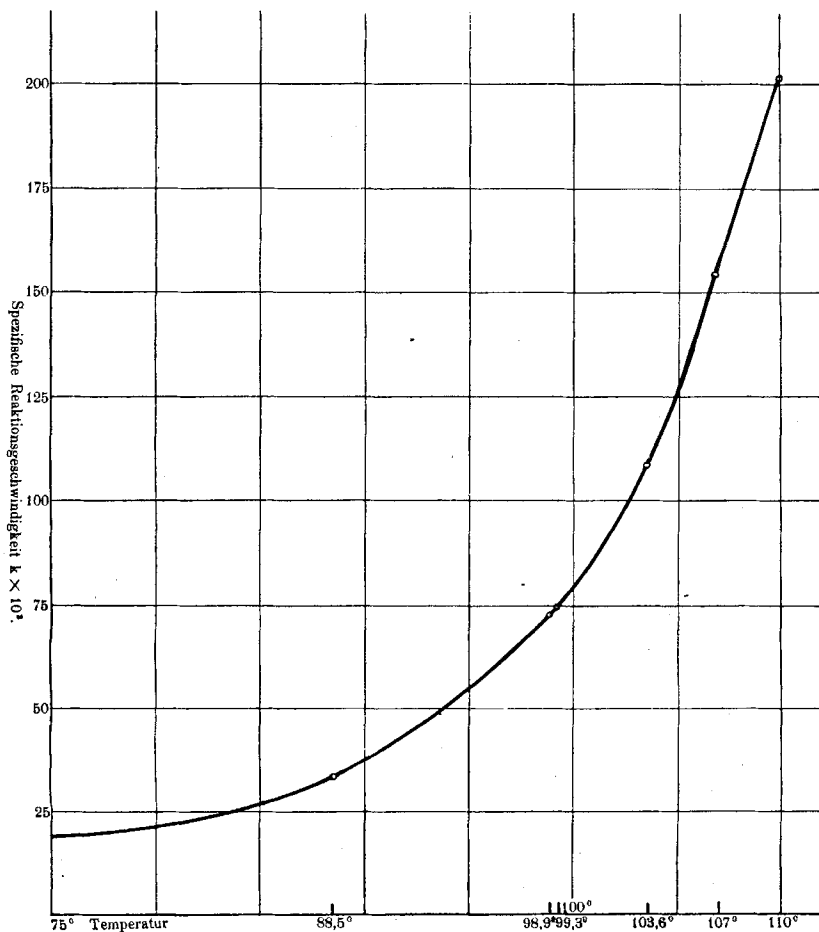
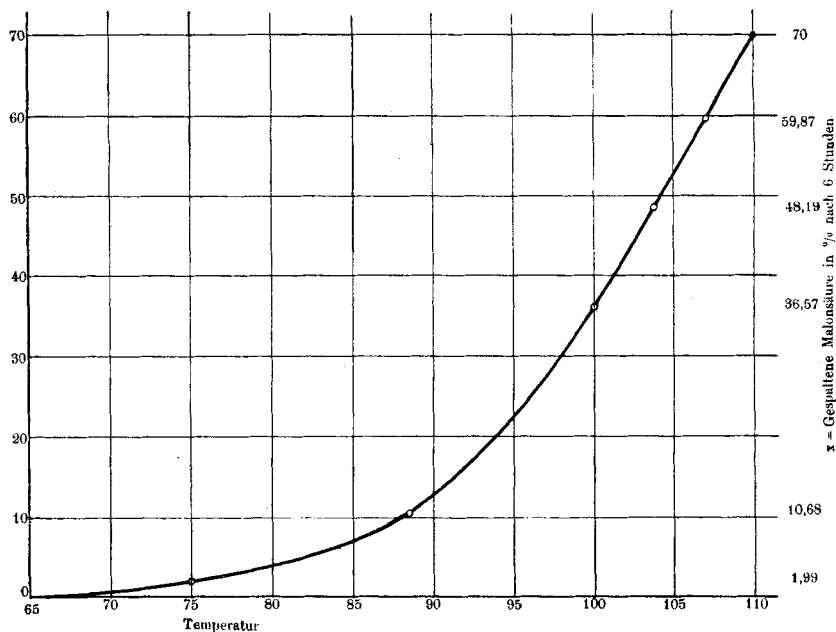


Fig. 2.

Die nach 6 Stunden zerfallenen Malonsäure-% als Funktion der Temperatur.



II. Spaltungsgeschwindigkeit mono-substituierter Malonsäuren.

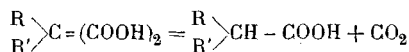
Nachdem durch die mitgeteilten Versuche die Brauchbarkeit der Methode zunächst für wässrige Lösungen von *reiner Malonsäure* erwiesen war, gingen wir dazu über, eine grössere Anzahl *substituierter Malonsäuren* unter Beschränkung auf Siederversuche bei Atmosphärendruck, also zirka 100°, nach derselben Methode zu untersuchen. Wir geben im folgenden zunächst die experimentellen Daten für die *monosubstituierten Säuren*, dann dasselbe für die fünf von uns untersuchten *di-substituierten Malonsäuren* und erst im letzten Abschnitt die daraus folgenden theoretischen Ergebnisse.

Als Versuchsmaterial dienten mit einziger Ausnahme, im Fall der Phenylmalonsäure, absolut reine Präparate. Dieselben wurden zum Teil von *Kahlbaum* bezogen, teilweise als Ester, zu einem grossen Teil aber wegen der Schwierigkeit, heute derartige Chemikalien durch den Handel zu erhalten, von dem einen von

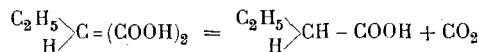
uns selbst dargestellt. Dabei kamen fast ausschliesslich diejenigen Darstellungsmethoden zur Anwendung, welche von *Conrad* und *Bischoff*¹⁾ angegeben worden sind. Einige wertvolle Präparate sind uns ferner von der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* geschenkweise überlassen worden, desgleichen vom Vorsteher der Organischen Abteilung der Chemischen Anstalt unserer Universität. Beiden Spendern danken wir verbindlichst.

Trotz allem konnten jedoch die Versuche wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung nicht auf alle diejenigen Körper ausgedehnt werden, deren Reaktionsgeschwindigkeit im Interesse der *Systematik* der beobachteten Erscheinungen womöglich hätte bestimmt werden sollen. Auch zwang die Materialknappheit bei einzelnen Verbindungen dazu, nur eine einzige Versuchsreihe durchzuführen.

Unser Hauptzweck bestand darin, für eine Reihe von substituierten Malonsäuren unbedingt *vergleichbare* Bestimmungen der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit durchzuführen, um womöglich zunächst in einem engbegrenzten Gebiet einwandfreies Beobachtungsmaterial über den Einfluss ähnlicher Substituenten auf ein und dieselbe allgemeine Reaktion



zu gewinnen, wobei die Radikale R und R' im zweiten Fall auch identisch sein können; oder es sei, wie im zunächst zu betrachtenden Fall der monosubstituierten Säuren, nur einer der beiden Methylenwasserstoffe der Malonsäure durch ein Radikal ersetzt, so dass die Gleichung sich vereinfacht beispielsweise zu



Aethylmalonsäure *n-Buttersäure* + *Kohlendioxyd*

Diese letztere Reaktion ergab folgende Daten mit einem Präparat vom Smp. 111°, dargestellt nach *Conrad* und *Bischoff*.

¹⁾ A. 204, 121 (1880).

0,2-n. Aethylmalonsäure.

Versuch 8. $a = 17,66 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,4^\circ$.

t	x	(a - x)	k	%
4	3,25	14,41	0,0509	18,40
9	6,45	11,21	0,0505	36,52
13	8,66	9,00	0,0519	58,31

Aethylmalonsäure Mittel: $\bar{k} = 0,0508$.

Für die *Bildungsgeschwindigkeit* des nächstniedrigeren Gliedes der Essigsäure-Reihe, also für die *Propionsäure* aus *Methylmalonsäure* beobachteten wir an einem nach *Conrad* und *Bischoff*¹⁾ dargestellten Präparat in 0,2-n. wässriger Lösung in den Versuchsreihen 9 und 10 folgende Werte:

0,2-n. Methylmalonsäure.

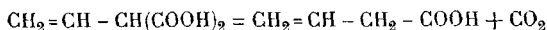
Versuch 9. $a = 15,95 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,5^\circ$.

t	x	(a - x)	k	%
3	2,61	13,34	0,0596	16,36
Versuch 10. $a = 15,95 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,6^\circ$.				
3	2,60	13,36	0,0593	16,30
7	5,47	10,48	0,0600	34,30
10	7,22	8,75	0,0603	45,27

Methylmalonsäure Mittel: $k = 0,0598$.

Der Versuch 9 konnte nicht zu Ende geführt werden. Der Vergleich der Mittelwerte mit demjenigen $k = 0,0755$ für Malonsäure bei nahe gleicher Temperatur zeigt, dass der Eintritt einer Alkylgruppe die *Reaktion bremst* und dass das *schwerere Aethyl stärker einwirkt als das leichtere Methyl*. Dabei verlaufen auch diese beiden Prozesse *monomolekular*.

Um ein Beispiel für die Einwirkung einer typischen *ungesättigten Gruppe* mit Aethylenbindung auf die Zerfallsgeschwindigkeit kennen zu lernen, studierten wir die Reaktion



Allylmalonsäure \rightarrow *Allylessigsäure plus Kohlendioxyd*

¹⁾ A. 204, 121 (1880).

Das bei der Titration entstandene Baryumsalz der Allylessigsäure, ebenso diese selbst, erwiesen sich als hinreichend löslich, um die Titration in der angegebenen Verdünnung wie oben bei der Malonsäure durchzuführen.

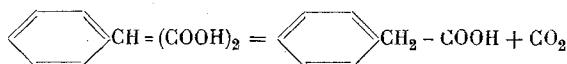
0,2 - n. Allylmalonsäure.

Versuch 11. $a = 16,30 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,5^\circ$.

t	x	(a - x)	k	%
4	6,58	9,72	0,1292	40,37
8	10,84	5,46	0,1367	66,50
12	12,89	3,41	0,1304	79,08

Allylmalonsäure Mittel: $k = 0,1321$.

Besonders interessante Resultate liess die *Phenylmalonsäure* erwarten. Leider ergaben Vorversuche bei 100° eine so hohe Zerfallsgeschwindigkeit, dass wir uns bei dem äusserst knappen Material auf langsamer verlaufende Versuche bei den Temperaturen $88,5^\circ$ und, um *definitive* Resultate zu bekommen, auf die noch niedrigere Temperatur von 66° beschränken mussten. Das Präparat für letzteren Versuch (13) war in Folge zu hoher Temperatur bei der Verseifung des Phenylmalonsäureaethylesters schon durch das Endprodukt Phenylelessigsäure verunreinigt. Der Gehalt an Phenylmalonsäure konnte jedoch durch Vorversuche bestimmt werden. Für den abgebrochenen Versuch 12 bei $88,5^\circ$ konnte dagegen eine absolut reine Probe, aus Phenyloxalessigester durch Kohlenoxyd-Abspaltung bei Destillation im Vakuum gewonnen, verwendet werden. Immerhin konnte aus den Versuchen, die unten zusammengestellt sind, die extrem hohe Zerfallsgeschwindigkeit zahlenmässig als mindestens 150 mal höher als die der Malonsäure festgestellt werden, desgleichen die merkwürdige Tatsache, dass der Benzolrest wie ein *ungesättigter* Monosubstituent wirkt und zwar noch viel intensiver, als man, wenn man im Sinn der *Kekulé*'schen Benzolformel die Existenz von drei Aethylenbindungen voraussetzt, erwarten sollte. Die Reaktion verläuft monomolekular nach:

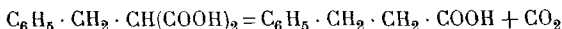


Versuch 12. $a = 17,67 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 88,5^\circ$.

t	x	(a - x)	k	%
$\frac{1}{2}$	12,91	4,76	2,623	73,06
Versuch 13. $a = 17,67 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 66,0^\circ$.				
1	1,11	2,87	0,327	27,89
3	2,56	1,42	0,344	64,32
5	3,32	0,66	0,359	83,42

Phenylmalonsäure Mittel: $k = 0,343$ bei $66,0^\circ$.

Gleichfalls *stark beschleunigend*, wenn auch viel weniger intensiv, wirkt, wie sich aus Versuchsreihe 14 ergibt, der Eintritt einer *Benzylgruppe* an Stelle eines Methylenwasserstoffs in der Malonsäure. Eine Probe der β -Phenylisobornsteinsäure (Benzylmalonsäure), welche den richtigen Schmelzpunkt 117° zeigte, war nach der Vorschrift von *Conrad* und *Bischoff* hergestellt worden, und zerfiel monomolekular wie zu erwarten nach der Gleichung



in *Hydrozimtsäure* und CO_2 . Die Titration konnte wegen der Schwerlöslichkeit der letzteren nur in der Wärme durchgeführt werden, wobei die noch heisse Probe auf einer elektrischen Kochplatte stehend weitergewärmt und titiert wurde wie oben. Derselbe einfache Kunstgriff erwies sich später bei manchen disubstituierten Säuren als ebenso nützlich wie hier.

Versuch 14. $a = 17,37 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,5^\circ$.

t	x	(a - x)	k	%
5	10,94	6,43	0,199	62,98
9	14,36	3,01	0,195	82,67

Benzylmalonsäure Mittel: $k = 0,197$.

III. Spaltungsgeschwindigkeit disubstituierter Malonsäuren.

Von *disubstituierten Malonsäuren* konnten wir untersuchen die *Dimethyl*-, *Diaethyl*-, *Dipropyl*- und *Methylaethyl*-Malonsäure, ferner als einziges uns zugängliches Beispiel einer *disubstituierten* Malonsäure mit *ungesättigten* Substituenten die *Diallyl*-Malonsäure.

0,2 - n. *Diallylmalonsäure*.

Versuch 15. $a = 17,68 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,4^0$.

t	x	(a - x)	k	%
4	3,80	13,88	0,06049	21,49
9	7,67	10,01	0,06320	43,38
14	11,04	6,64	0,06995	62,44
Versuch 16. $a = 17,68 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,6^0$				
4	3,85	13,83	0,06140	21,78
9	7,74	9,94	0,06398	43,78
14	11,09	6,59	0,07049	62,73

Diallylmalonsäure Mittel: $k = 0,0649$.

Diese beiden Versuchsreihen sind in *demselben Kolben* durchgeführt worden unter genau denselben Bedingungen wie die Versuche mit den monosubstituierten Malonsäuren. Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit k steigt hier zwar sehr langsam, aber immerhin deutlich an und zwar in beiden Versuchsreihen vollkommen identisch. Es handelt sich also keineswegs um zufällige Abweichungen, wie durch die vollständig mitgeteilten Analysendaten bewiesen wird. Um eine Reaktion höherer Ordnung als von der ersten kann es sich nicht handeln, weil dann, wie man sich leicht überzeugt, die k -Werte scheinbar abnehmen müssten. Sie wachsen aber weit stärker als in obiger Tabelle, sobald man nach der Gleichung für bimolekulare Reaktion rechnet. Wir dürfen also die spezifische Spaltungsgeschwindigkeit der *Diallylmalonsäure* nur in erster Annäherung als eine konstante betrachten. Dagegen ist die Größenordnung von k einwandfrei durch unsere Versuche festgelegt und die berechneten k -Werte sind reproduzierbar. Wir vermuten, dass die Reaktion zwar monomolekular verläuft, aber durch Autokatalyse nach und nach beschleunigt wird.

Zweifellos ist k nicht nur kleiner als für die *Allylmalonsäure*, sondern auch noch erheblich kleiner als für die Malonsäure selbst. Ein zweiter gleichartiger Substituent wirkt also hier *entgegen-gesetzt* wie der erste, denn der erste beschleunigt und der Hinzutritt des zweiten gleichartigen *bremst* vielmehr die Reaktion¹⁾.

¹⁾ Analoge Wirkungen des Substituenten Cl hat F. Bürki (Helv. 1, 249 (1918)) feststellen können.

Das verwendete völlig reine Präparat von *Diallylmalonsäure* war nach der Vorschrift von *Conrad und Bischoff*¹⁾ dargestellt worden. Wir fanden die entstehende *Diallylessigsäure* als leicht löslich in kaltem Wasser. Die Titration mit Barytlauge bot keine Schwierigkeit, da auch die entstehenden Barytsalze bei der angegebenen Konzentration zwar schwer, aber doch hinreichend löslich waren.

Wir sehen im übrigen in unsern Versuchsdaten keinen hinreichenden Grund, neben dem zu erwartenden Hauptprozess



noch andere Réaktionen anzunehmen.

Über unsere sehr eingehenden Versuche mit *dialkyl-substituierten Malonsäuren* können wir uns kürzer fassen, legen aber auch hier den grössten Wert darauf, das Beobachtungsmaterial möglichst vollständig mitzuteilen, wenn wir auch vorerst noch nicht in der Lage sind, dasselbe theoretisch in einwandfreier Weise zu deuten. Wie die folgenden Tabellen zeigen, steigen auch hier die *k*-Werte deutlich an, allerdings bei den niedrigen Gliedern am langsamsten, so dass wir z. B. die Spaltung der *Dimethylmalonsäure* (β -Isopyroweinsäure) noch mit sehr grosser Annäherung als einen monomolekularen Prozess ansehen dürfen. Die Titration der entstandenen *Isobuttersäure* (Dimethylelessigsäure) ergab absolut scharfen Eintritt der Farbreaktion mit Phenolphthaleïn.

Dimethylmalonsäure.

Versuch 17. $a = 17,85 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,3^\circ$.

t	x	(a - x)	k	%
4	1,86	15,99	0,02751	10,42
11	5,03	12,82	0,03009	28,18
17	7,13	10,72	0,02999	39,94
Versuch 18. $a = 17,85 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,4^\circ$.				
4	1,92	15,93	0,02845	10,76
11	5,15	12,70	0,03095	28,85
17	7,30	10,55	0,03093	40,90

Dimethylmalonsäure Mittel: $k = 0,02965$.

¹⁾ l. c.

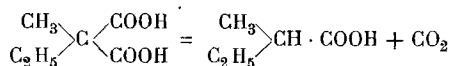
Methylaethylmalonsäure.

Versuch 19. $a = 17,94 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,2^0$.

t	x	(a - x)	k	%
5	2,65	15,29	0,03196	14,77
9	4,53	13,41	0,03234	25,25
13	6,17	11,77	0,03242	34,39

Methylaethylmalonsäure Mittel: $k = 0,03224$.

Bei der in Versuchsreihe 19 untersuchten Reaktion



entsteht bekanntlich quantitativ die optisch *aktive Valeriansäure* (Methylaethyllessigsäure). Auch hier sind die k -Werte bemerkenswert konstant und die Reaktion darf als monomolekular angesprochen werden. Bemerkenswert ist, dass sowohl die Dimethyl- als die Methylaethylmalonsäure viel kleinere spezifische Reaktionsgeschwindigkeiten k zeigen, als die monoalkylsubstituierten Säuren, und dass hier im Gegensatz zu unserm Befund bei der Diallylmalonsäure der zweite Alkyl-Substituent in *gleichem* Sinn auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirkt, wie der erste und zwar gleichviel, ob beide Substituenten gleich sind oder verschieden. Hier wirkt also einfache und doppelte Substitution reaktionsbeschleunigend.

Dieselben Regelmässigkeiten ergeben sich für Diaethyl- und Dipropylmalonsäure, wie aus den folgenden Versuchsdaten hervorgeht in Verbindung mit den weiter oben mitgeteilten Zahlen für die Aethylmalonsäure. Leider waren hier die Farbenumschläge weniger scharf bei der Titration, und ausserdem zeigt sich mit steigendem Gewicht des Alkylsubstituenten ein immer deutlicheres *Ansteigen* der k -Werte. Dipropyl- und Diaethyllessigsäure erwiesen sich bei Zimmertemperatur als so wenig löslich, dass, wie oben bei der Benzylmalonsäure, auch hier bei etwa 60^0 titriert werden musste. Ungünstig wirkte ferner der Umstand ein, dass ebenso wie für die freie Dimethylmalonsäure schon durch *Conrad* und *Bischoff* nachgewiesen wurde, auch die Diaethyl- und die Dipropylmalonsäure, sowie deren Baryumsalze *heiss* schwerer löslich sind als bei Zimmertemperatur. Für die daraus entstehenden Dialkyllessigsäuren wächst dagegen die Löslichkeit mit der Temperatur. Es darf also nicht überraschen, dass hier die einzelnen Versuchsreihen weniger gut untereinander übereinstimmen.

Diaethylmalonsäure.

Versuch 20. $a = 17,74 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,4^0$.

t	x	(a - x)	k
4	1,25	16,49	0,01826
9	3,39	15,35	0,02356
14	6,28	11,46	0,03121
Versuch 21. $a = 16,48 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,7^0$.			
4	1,81	14,67	0,02909
9	4,01	12,47	0,03098
14	6,21	10,27	0,03378
Versuch 22. $a = 16,48 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,8^0$.			
4	1,44	15,04	0,02286
9	3,32	13,16	0,02500
14	5,71	10,77	0,03038
Versuch 23. $a = 16,47 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,5^0$.			
4	1,28	15,19	0,02022
9	3,86	12,61	0,02967
14	7,39	9,08	0,04263

Diaethylmalonsäure Mittel: $k = 0,0281$.

Dipropylmalonsäure.

Versuch 24. $a = 11,00 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,5^0$.

t	x	(a - x)	k
6	1,96	9,04	0,03270
12	4,60	6,40	0,04517
Versuch 25. $a = 11,12 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,5^0$.			
6	1,94	9,28	0,03164
9	3,62	7,60	0,04320
14	6,97	4,25	0,06934
Versuch 26. $a = 11,05 \text{ cm}^3$ $\vartheta = 99,60^0$.			
6	2,70	8,35	0,04669
9	4,78	6,27	0,06296
14	7,34	3,71	0,07795

Dipropylmalonsäure Mittel: $k = 0,0492$.

IV. Theoretischer Teil.

Tabelle 1.

Konstitution und Spaltungsgeschwindigkeit der monosubstituierten Malonsäuren.

<i>Spezifische Zerfallsgeschwindigkeit der:</i>		identisch mit	<i>Spezifische Bildungsgeschwin- digkeit der:</i>
Phenylmalonsäure ¹⁾	$k \times 10^4 =$	10 4921	Phenylelessigsäure
Benzylmalonsäure	$k \times 10^4 =$	1968	Hydrozimtsäure
Allylmalonsäure	$k \times 10^4 =$	1321	Allylessigsäure
Malonsäure	$k \times 10^4 =$	755	Essigsäure
Methylmalonsäure (Isobernsteinsäure)	$k \times 10^4 =$	598	Propionsäure
Aethylmalonsäure (α -Isopyrroweinsäure)	$k \times 10^4 =$	508	Buttersäure

Obige Tabelle gibt die Mittelwerte $k \times 10^4$ der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit zunächst für die sämtlichen von uns gemessenen monosubstituierten Malonsäuren und zwar geordnet nach fallenden Werten von k , also ausschliesslich nach dem numerischen Wert von k ohne Rücksicht auf die Molekulargrösse oder auf andere chemische Merkmale. Wir entnehmen dieser Tabelle folgende Tatsachen:

1. *Substituenten mit einer oder mehreren Doppelbindungen steigern die Reaktionsgeschwindigkeit, während im Gegenteil die von Doppelbindungen jeder Art freien Alkylgruppen die Zerfallsgeschwindigkeit herabsetzen.*

2. *Die beschleunigende Wirkung der Doppelbindung steigert sich mit der Zahl derselben und mit der Annäherung derselben an die zentrale Methylengruppe der Malonsäure (Phenyl > Benzyl).*

Die Tabelle selbst ist natürlich so zu verstehen, dass k einerseits die spezifische Spaltungsgeschwindigkeit der linksstehenden zweibasischen Malonsäure und zugleich auch die Bil-

¹⁾ Der Wert für 100° ist mit Hilfe des Temperatur-Koeffizienten der Malonsäure aus dem gemessenen Datum der Phenylmalonsäure extrapoliert worden. Der bei 88,5° gemessene Wert $k = 2.623$ liegt bereits hoch über dem 100°-Wert der Benzylmalonsäure.

dungsgeschwindigkeit der entsprechenden rechts in der Tabelle verzeichneten korrespondierenden einbasischen Säure bedeutet.

Die folgende Tabelle 2 gibt die Uebersicht über die Mittelwerte k für die disubstituierten Malonsäuren und darüber nochmals zum Vergleich die Werte für die entsprechenden monosubstituierten Säuren.

Tabelle 2.

Spaltungsgeschwindigkeit $k \times 10^4$ analoger Monoalkyl- und Dialkylmalonsäuren.

Allyl- 1321	Methyl- 598	Aethyl- 508	Propyl- —
Malonsäure 775	Methylaethyl- 322		
Diallyl- 649	Dimethyl- 297	Diaethyl- 281	Dipropyl- (492)

Demnach sind die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten der disubstituierten Malonsäuren stets erheblich kleiner als diejenigen der monosubstituierten und zwar gleichviel, ob der zweite Substituent eine Doppelbindung enthält oder nicht. Auch ungleichartige Substituenten wirken stark bremsend, denn die Methyl-aethylmalonsäure ist noch viel stabiler sowohl als die Methyl- wie die Aethylmalonsäure. Wir können somit schliessen:

3. Der Eintritt eines zweiten gleichartigen oder verwandten Substituenten, gleichviel ob er Doppelbindungen enthält oder nicht, erniedrigt die Zerfallsgeschwindigkeit der entsprechenden monosubstituierten Malonsäure auffallend stark, meist sogar bis auf etwa die Hälfte.

Von der Aufstellung spezieller Theorien wollen wir hier absehen, so nahe es auch liegt, mechanistische oder elektrodynamische Hypothesen wegen des elektrischen Charakters der Doppelbindungen heranzuziehen.

Unabhängig von jeder speziellen Hypothese lehrt uns der Versuch, dass mehrfache Bindungen kleine oder gar negative Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen und deshalb hohe potentielle Energie, also grosse Reaktionsfähigkeit bedingen. Dies zeigt besonders auffallend der Vergleich der Bildungswärmen von Azetylen, Aethylen und Aethan; also bei verwandten Verbindungen wächst die Stabilität im thermodynamischen Sinne parallel der

Bildungswärme an, d. h. die Differenz des Energieinhalts geht von grossen negativen Werten stufenweise in positive über.

Bildungswärme:	- 58,1	- 14,6	+ 23,3
Verbindung	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$

Für die grosse Mehrzahl der von uns durchgemessenen Malonsäuren sind die Verbrennungswärmen und daher auch die Bildungswärmen bekannt, nur leider nicht für die extreme Phenylmalonsäure. Die folgende Tabelle gibt für die von uns untersuchten monosubstituierten Malonsäuren die *molekularen* Bildungswärmen in grossen Kalorien. Dabei ergibt sich, dass die Anordnung nach steigenden Bildungswärmen identisch wird mit der Anordnung nach fallender spezifischer Zerfallsgeschwindigkeit k .

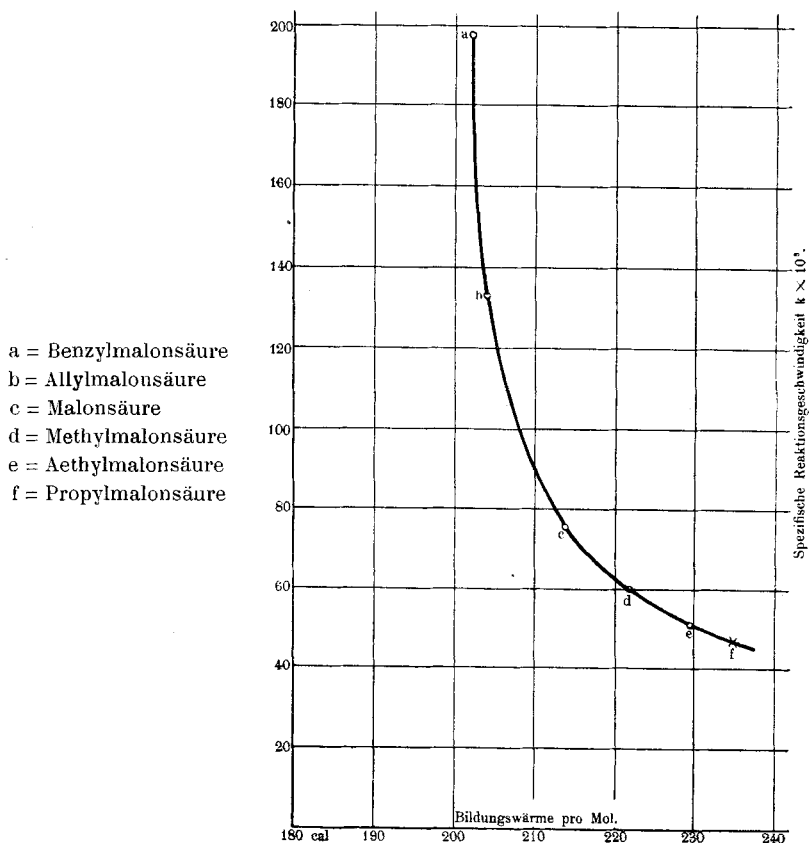
Tabelle 3.

Bildungswärme pro Mol		Spezifische Reaktionsgeschwindigkeit k bei 100°
Benzyl-malonsäure	202,1	0,1968
Allyl- "	203,7	0,1321
Malonsäure	213,7	0,0755
Methyl-malonsäure	221,7	0,0598
Aethyl- "	229,6	0,0508
Propyl- "	234,4	—

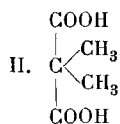
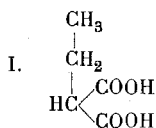
Noch deutlicher ergibt sich der ausgesprochene Parallelismus zwischen Bildungswärme, also *thermischer*, und Zerfallsgeschwindigkeit, also *inverser kinetischer* Stabilität, wenn man in Fig. 3 die molekularen Bildungswärmen als Abszissen, die entsprechenden spezifischen Zerfallsgeschwindigkeiten k als Ordinaten aufträgt. Die entstehende Kurve von hyperbolischem Typus — für die Hyperbel wäre k mal Bildungswärme konstant — verläuft so regelmässig, dass die gesetzmässige Beziehung zwischen beiden Grössen kaum verkannt werden kann. Extrapoliert man graphisch, so ergibt sich aus der bekannten Bildungswärme der Propylmalonsäure mit 234,4 Kalorien die Zerfallsgeschwindigkeit zu $k = 0,0465$. Dieselbe folgt also ohne jede weitere Hypothese aus den von uns gemessenen k -Werten in Verbindung mit der bekannten Bildungswärme dieser Verbindung.

Fig. 3.

Diagramm: (Reaktionsgeschwindigkeit, Bildungswärme) der monosubstituierten Malonsäuren



Eine weitere Tatsache, die geeignet ist, einen *quantitativen* Beitrag zur Frage der *relativen Stabilität von Isomeren* zu geben, sei hier noch kurz erwähnt. Von den vier möglichen isomeren *Brenzweinsäuren* haben wir *zwei*, die *Äthylmalonsäure* (I) und die *Dimethylmalonsäure* (II) durchgemessen. Für erstere fanden wir (s. o.) $k = 0,0598$ und für letztere $k = 0,0297$.



Für die letztere symmetrischer gebaute Form ist somit *k* ziemlich exakt nur halb so gross, und diese ist also doppelt so stabil in wässriger Lösung. Diesen selben Schluss hat allerdings aus andern Gründen bereits der Erforscher der Pyroweinsäuren, *W. Markownikoff*¹⁾ gezogen, freilich ohne quantitative Bestimmungen. Er schreibt: „Oxydationsmittel wirken sehr schwach auf die β -Isopyroweinsäure (Dimethylmalonsäure) ein; so kann sie z. B. mit verdünnter Salpetersäure zur Trockne verdampft werden. Diese Stabilität der Molekel der Säure erscheint besonders interessant, wenn man die *Struktur* (II) der Säure in Betracht zieht. Das mittlere Kohlenstoffatom wird, wie es scheint, deshalb nicht so leicht oxydiert, weil es mit allen vier Verwandtschaftseinheiten mit ebenso vielen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, von welchen zwei schon stark oxydiert sind“. Wir möchten heute vermuten, dass die grössere Stabilität des Dicarboxyldimethylmethans (II) gegenüber dem isomeren Dicarboxylaethylmethan (I) durch die grössere dynamische Stabilität, die wegen der höhern Massesymmetrie (II) gegenüber (I) als *Molekülkreis* besitzt, bedingt sei, und berühren uns dabei sehr nahe mit den weiteren strukturchemischen Ausführungen *Markownikoffs* über Schmelzpunkt und chemische Stabilität.

Zusammenfassung.

1. In Uebereinstimmung mit *J. Lindners* Messungen bei 100° in Eisessig wurde die Umwandlung von Malonsäure in Essigsäure in wässriger Lösung für das Temperatur-Intervall von 75° bis 110° als streng monomolekulare Reaktion gefunden und der fortschreitende Zerfall durch Titration mit Baryt bestimmt.

2. Durch graphische Extrapolation fanden wir als untere Grenze messbaren Zerfalls die Temperatur von 66°.

3. Nach gleichem Verfahren und in demselben Versuchskolben wurden bei 100° die folgenden substituierten Malonsäuren durchgemessen: Methyl-, Aethyl-, Allyl-, Benzyl-, Phenyl-, ferner von disubstituierten Malonsäuren: Diallyl-, Dimethyl-, Methylaethyl-, Diaethyl- und Dipropylmalonsäure. Mit Ausnahme der

¹⁾ A. 182, 338 (1876).

beiden letzten, wo k nicht hinreichend konstant sich ergab, liess sich für alle der monomolekulare Zerfall einwandfrei erweisen. Für die monosubstituierten Säuren konnte dieselbe hohe Messgenauigkeit wie für die Malonsäure erreicht werden.

4. Substituenten (in den Malonsäuren) mit einer oder mehreren Doppelbindungen *steigern* die Zerfallsgeschwindigkeit, während im Gegenteil die von Doppelbindungen freien Alkylgruppen die Zerfallsgeschwindigkeit stark herabsetzen.

5. Die beschleunigende Wirkung der Doppelbindungen steigert sich mit der Anzahl und ebenso mit wachsender Annäherung an die zentrale Methylengruppe der Malonsäure (Phenyl > Benzyl).

6. Der Eintritt eines zweiten gleichen oder ähnlichen Substituenten setzt in allen von uns gemessenen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab, sogar bei Anwesenheit von Doppelbindungen (Diallyl- circa die Hälfte von Allylmalonsäure).

7. Durch graphische Darstellung ergibt sich ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen der thermischen Stabilität, gemessen an der Bildungswärme, und der kinetischen Stabilität, gemessen an der inversen Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch lückenlos nur für die monosubstituierten Malonsäuren.

8. Die noch nicht bekannte spezifische Zerfallsgeschwindigkeit der Propylmalonsäure wird nach 7. graphisch aus der Bildungswärme derselben und den von uns gemessenen spezifischen Zerfallsgeschwindigkeiten ihrer niedrigeren Homologen zu $k = 0,0465$ ermittelt.

9. Von den zwei untersuchten Brenzweinsäuren: Dimethylmalonsäure und Aethylmalonsäure, wurde in Uebereinstimmung mit den auf Grund des chemischen Verhaltens von *W. Markownikoff* gezogenen Schlüssen, erstere Säure als die stabilere festgestellt.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität,
16. August 1919.

Über Wasserstoff- und Hydroxylionen- Gleichgewicht in Lösungen.

II. Mitteilung

von

W. Löffler und K. Spiro.

(19. VIII. 19.)

Unsere Anschauungen über die Reaktionsverhältnisse in Zellen und tierischen Flüssigkeiten haben in den letzten Jahren wesentlich nach zwei Richtungen Förderung erfahren: einerseits ist es mit Hilfe der elektrometrischen Methode und der sich anschliessenden Indikatoren-Methode möglich gewesen, die Konzentration an H-Ionen mit einer Genauigkeit zu messen, welche die der meisten Methoden der analytischen Chemie weitaus überragt. Um die Ausarbeitung und Verwendung dieser Methoden haben sich besonders einerseits *Sørensen* und andererseits *Michaelis* und *Rona* und deren Mitarbeiter verdient gemacht. Als zweiter wesentlicher Fortschritt ist zu bezeichnen, dass *L. J. Henderson*¹⁾ darauf aufmerksam gemacht hat, wie wichtig jene in allen tierischen Flüssigkeiten vorkommenden Stoffe sind, welche dafür sorgen, dass die Konzentration an H-Ionen meist dieselbe und einheitliche ist. Gerade *Henderson* war es, der das speziell für die Carbonate und Phosphate gezeigt und damit erklärt hat, wie die Umwelt gerade in ihren Reaktionsverhältnissen geeignet ist, das Leben der Pflanzen und Tiere aufrecht zu erhalten. Es hat sich dementsprechend auch ergeben, dass die Konzentration an H-Ionen (im Folgenden immer ausgedrückt durch ihren negativen Logarithmus p_H) für die meisten tierischen Flüssigkeiten eine ganz bestimmte ist; z. B. ergab sich für das Blut die Konzentration $p_H = 7,38$ bei 38° , die Reaktion der Organe ergab sich als ziemlich genau neutral und nicht so alkalisch wie die des Blutes. Die Reaktion der Verdauungssäfte ist: für den Speichel

¹⁾ Das Gleichgewicht zwischen Basen und Säuren, *Asher-Spiro's* Ergebnisse der Physiol., Bd. 8, 254 (1909) und Monographie über die Eignung der Umwelt. Wiesbaden *J. F. Bergmann*, 1914.

fast neutral, für den Magensaft deutlich sauer, für den Darmsaft ungefähr entsprechend einer verdünnten Bicarbonatlösung p_H 7,7, für die Milch ungefähr 7,0. Als spezifisch saure Flüssigkeit, die im Körper entsteht, kommt neben dem Magensaft noch der Harn in Betracht, dessen Reaktion nie die Alkaleszenz des Blutes erreicht, und der höchstens so sauer werden kann, dass sein p_H = 5 wird. *Während also der Harn Cl-ärmer werden kann als das Blut, wird er nie H-ärmer.*

Die Tatsache, dass der Organismus auf der einen Seite alkalischen Darmsaft, auf der andern Seite sauren Magensaft liefert, die Tatsache ferner, dass er einen Harn von in weiten Grenzen *wechselndem* Säuregehalt bereiten kann, zeigt, dass der Organismus imstande ist, die Konzentration an H-Ionen in ganz beliebiger Weise zu variieren. Es muss also dem Organismus ein doppeltes Vermögen gegeben sein, einerseits bestimmte Konzentrationen gleichmässig aufrecht zu erhalten, wofür ihm die Regulatoren (Moderatoren, Puffer oder Dämpfer) dienen, andererseits die Konzentration in sehr hohem Masse je nach dem Bedürfnis zu variieren.

Es ist eine allgemein feststehende Tatsache (und gerade hieraus erkennt man die Bedeutung der „Puffer“ oder Moderatoren), dass die tierischen Zellen jenseits einer gewissen Säuerung nicht existieren können, und dass im allgemeinen ein erheblicher Alkaliverlust dem Körper schädlich ist. Das ist von um so grösserer Bedeutung, als im tierischen Organismus schon unter physiologischen Verhältnissen durch Oxydation fortdauernd Säuren entstehen, deren Menge unter pathologischen Bedingungen noch eine exzessive Steigerung erfahren kann. Man hat daher besonders die Vorgänge betrachtet, die zu einer Entsäuerung des Organismus führen, das ist normaler Weise einerseits die Atmung, die direkt vom H-Ionengehalt des Blutes abhängig ist, wo eine ausgesprochene Selbstregulation vorliegt, und andererseits die Ausscheidung des Harns. *Unter dem Gesichtspunkt der Regulation gewinnen aber auch intermediäre chemische Prozesse im Organismus eine erhöhte Bedeutung, wie folgendes Beispiel zeigt:*

Beim Diabetes mellitus treten bekanntlich (*Minkowski*) grosse Quantitäten β -Oxybuttersäure auf. *Magnus-Levy* hat eine Ausscheidung von über 342 gr Säure in 3 Tagen bei einem Kranken nachgewiesen. Dass die Bildung so grosser Mengen von Säure für den Organismus eine grosse Gefahr bedeutet,

ging nicht nur aus dem von den Klinikern festgelegten Krankheitsbilde der Acidosis hervor, sondern auch aus der experimentell festgelegten Tatsache, dass der Organismus zur Abwehr dieser Säuerung grosse Quantitäten Ammoniak zur Verfügung stellt. Neben diesem Neutralisationsvorgang greift der Organismus, um die starke Säuerung zu hemmen, aber auch *synthetisch* ein, wie sich aus folgendem ergibt: Durch die Untersuchungen von *Neubauer*, *Dakin*, *Ernst Friedmann*, *Emden* u. a. ist in den letzten Jahren nachgewiesen, dass die β -Oxybuttersäure und zwar in der Leber zum überwiegenden Teil, wenn nicht ausschliesslich, durch Reduktion aus der Acetessigsäure entsteht, nicht wie man früher annahm, umgekehrt (ebenso Mandelsäure aus Phenylglyoxyssäure, Phenyl- β -oxypropionsäure aus Benzoylessigsäure). Der „Sinn“ dieser Reaktion (teleologisch gedacht) ergibt sich, wenn man aus den Dissoziationskonstanten beider Säuren (Acetessigsäure $1,5 \times 10^{-4}$ und β -Oxybuttersäure $3,86 \times 10^{-5}$), wie das zuerst *Henderson* und der eine von uns¹⁾ getan haben, berechnet, wieviel von den beiden Säuren im Harn als freie Säure und wieviel als Salz vorkommt. Dabei findet man unter der allerdings nur näherungsweise richtigen Voraussetzung, dass der Dissoziationsgrad der Na-Salze beider Säuren *ceteris paribus* ungefähr gleich ist, dass bei der in Betracht kommenden Reaktion des Harns ($p_H = 5$ bis 6) die Acetessigsäure 3,3 bis 3,8 mal so stark dissoziiert ist als die β -Oxybuttersäure, dass also durch die Reduktion der Ketosäure zur Oxysäure der Verlust an Alkali auf $\frac{1}{3}$ eingeschränkt wird. Es weist dies wiederum darauf hin, von welcher Bedeutung Änderungen der Konzentration an H- und OH-Ionen für den Organismus und seine Funktionen sind.

Solche Änderungen der Konzentration an H- oder OH-Ionen in wässriger Lösung können auch durch *Zusatz fremder Stoffe* zustande kommen, nicht nur dadurch, was selbstverständlich ist, dass der zugesetzte Stoff selbst H- oder OH-Ionen enthält, sondern auch dadurch, dass er die Dissoziationsverhältnisse des Wassers und damit der gelösten Stoffe ändert. Das wird namentlich dort zu erkennen sein, wo die Reaktion der Lösung auf einer Reaktion des Wassers mit dem gelösten Stoffe beruht. Im allgemeinen ist man zwar berechtigt, in den tierischen *Flüssigkeiten* mit einer und derselben Dissoziationskonstanten des Wassers $k_W = 10^{-14,14}$ bei 18° zu rechnen, da solche Konzentrationen an fremden Stoffen, die einen erheblichen Einfluss auf die k_W des Wassers ausüben könnten (das sind meist mehr als molare Konzentrationen), in tierischen Flüssigkeiten nur selten sich finden dürften. Hingegen wissen wir, dass in Zellen, d. h. in heterogenen Systemen, an einzelnen Stellen Anhäufungen und erhebliche Konzentrationen vorkommen. Hierauf weist auch die Differenz in der p_H zwischen Gewebe und Blut hin.

¹⁾ *Henderson* und *K. Spiro*, *Bio. Z.* **15**, 105 (1908).

Unsere im Reagensglas angestellten Versuche, über die im folgenden ganz kurz berichtet werden soll, können also infolge der hohen von uns angewandten Konzentration nicht ohne weiteres direkt auf die Verhältnisse im Organismus, speziell nicht auf dessen Flüssigkeiten, übertragen werden, aber einerseits wissen wir, wie schon hervorgehoben wurde, über die Konzentrationsverhältnisse, die Maxima der Speicherung, in einem mikroheterogenen System von der Art, wie es die Zelle ist, zu wenig, um darüber überhaupt etwas sagen zu können; andererseits häufen sich die Erfahrungen, die zeigen, dass in einem so konzentrierten System, wie es das Zellprotoplasma ist, nicht die einfachen Verhältnisse verdünnter Lösungen gelten, wie sie uns die Elektrochemie speziell verdünnter Lösungen gelehrt hat¹⁾. Dafür sprechen auch die komplizierten Hydratations- und Solvatisierungsverhältnisse, die durch ein eingehendes Studium der Kolloïde immer mehr offenbar werden. Für die Biologie handelt es sich also im Folgenden einstweilen um Analogieversuche, die aber später einmal vielleicht die Brücke schlagen können von der physikalisch-chemischen zur rein chemischen Betrachtungsweise, und zwar zu Anschauungen, die sich auf chemischem Gebiet als überaus fruchtbar erwiesen haben.

In der anorganischen Chemie ist eine grosse Reihe von Reaktionen bekannt, bei denen ein Übergang einer nicht ionogenen Bindung in eine ionogene (z. B. Säure-) Bindung statt hat. Das genaue Studium gerade dieser Reaktionen hat *A. Werner* zu seiner Theorie geführt, die für die gesamte Lehre von der Valenz und damit für alle chemischen Anschauungen grundlegend geworden ist. Durch Anwendung dieser Erfahrungen und der *Werner'schen* Auffassungen auf die Vorgänge im Organismus können, wie wir vermuten, diese viel von ihrem bis dahin Rätselhaften verlieren. Das bisher noch nicht gelöste Problem der Salzsäurebildung z. B. liegt darin, dass man nicht weiss: woher die H-Ionen und woher gleichzeitig die Cl-Ionen kommen (nicht andere negative, z. B. SO_4'' , sondern nur diese Cl-Ionen). Wir haben aber für das Auftreten der Cl-Ionen aus nicht-dissoziierten Verbindungen Analogien, und ebenso für das Auftreten von H-Ionen z. B. dort, *wo durch Einlagerung von Molekeln eine an*

¹⁾ Vgl. auch *Michaelis* und *Rona*, *Bio. Z.* **94**, 239 (1919).

sich schon vorhandene geringe Dissoziationsstendenz erheblich gesteigert wird (s. unten).

Zu dieser anorganischen Reaktion haben wir nach Analogien bei organischen Umschau gehalten und zunächst diejenigen Stoffe herangezogen, die im Organismus hierfür in Betracht kommen könnten, die mehrwertigen Alkohole, sei es in Form der Kohlehydrate, sei es in Form des Glycerins (Fett).

Auf ein Verschwinden von OH-Ionen durch Zusatz von Glycerin hat der eine von uns schon immer im Unterricht hingewiesen, indem er zeigte, wie die *Moor'sche* Probe auf Zucker bei Gegenwart von Glycerin erheblich abgeschwächt wird. Eine ähnliche Erscheinung lässt sich auch anschaulich machen, wenn man zu einer ganz *verdünnten* Baryt- oder Alkalilösung, die mit Phenolphthalein eben eine Rotfärbung gibt, Glycerin zusetzt, wodurch die Rotfärbung verschwindet. Umgekehrt braucht man mehr 0,1-n. Lauge, um in reinem Glycerin dieselbe intensive Rotfärbung gegen Phenolphthalein zu erzielen, wie in einer wässrigen Kontrollprobe. Dies steht in völliger Übereinstimmung mit Versuchen von *Michaelis* und *Rona*¹⁾, die in exakter Weise das Verschwinden von OH-Ionen auf Zusatz von Glycerin, mehrwertigen Kohlehydraten usw. elektrometrisch gemessen und daraus die Dissoziationskonstanten dieser Körper neu berechnet haben. Während aber *Michaelis* und *Rona* entsprechend ihren auf physikalisch-chemische Verhältnisse gerichteten Forschungen mit relativ geringen Zusätzen arbeiteten, haben wir umgekehrt, da wir von chemischen Gesichtspunkten ausgingen, mit hohen Konzentrationen (s. o.) gearbeitet. Umgekehrt haben *Michaelis* und *Rona* mit reinen Alkalilösungen gearbeitet, deren p_H etwa zwischen 12,1 und 12,3 schwankte, also mit relativ starken Alkalilösungen, während wir in unsern Versuchen mit sehr viel verdünnten, speziell mit sogenannten Pufferlösungen arbeiteten und uns mit Indikator-Messungen begnügten. Die auf diesem Weg erhaltenen Zahlen sind daher mit der dieser Methode eigenen Unsicherheit behaftet. Es kam uns aber zunächst nur darauf an (da es sich nur um Analogieversuche mit physiologisch-chemischen Verhältnissen handelt), das qualitative Verhalten festzustellen. Wir mussten einstweilen mit Rücksicht auf äussere Umstände auf die

¹⁾ Bio. Z. **94**, 232 (1919).

Festlegung absoluter Zahlen verzichten und uns mit den zur Orientierung ausreichenden Indikatorbestimmungen begnügen. Alle Indikatorenversuche unterliegen selbstverständlich dem Bedenken, dass sich bei ihnen etwas einschleicht, was dem von *Sørensen* studierten „Salzfehler“ entspricht¹⁾. Wenn der Salzfehler z. B. beim Phenolphthaleïn bei 3,5 % Salzgehalt – 0,21 und bei 2 % – 0,16 entspricht, so bedeutet das so viel, als dass unter dem Einfluss des Salzes das Phenolphthaleïn sich aus der lactoïden in die chinoïde Form umgewandelt hat. So sehr das die Feststellung absoluter Zahlen für die H-Konzentration durch Indikatoren erschwert, so ist doch die Salzwirkung als solche sehr interessant, denn sie zeigt uns, dass durch Salzzusatz manche Stoffe ihren Zustand ändern, d. h. sich so verhalten, als ob sie sich in einem Milieu befänden mit einer *andern* Wasserstoffionenkonzentration als die elektrometrische Bestimmung angibt (s. u. S. 549). Die als Indikatoren benutzten Farbstoffe zeigen diese Änderung dadurch, dass sie Farbstoffe sind, nur besonders deutlich; aber es kann das, was bei ihnen wahrnehmbar ist, genau ebenso bei *andern* Körpern sich zeigen, die ebenfalls wie die Indikatoren schwache Säuren oder schwache Basen sind.

Wir haben z. B. in Versuchen, die an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden sollen, gefunden, dass der überlebende Dünndarm sehr empfindlich ist gegen Herabsetzung der Salzkonzentration in der umgebenden Flüssigkeit, und dass diese Wirkung reversibel ist.

Von den zur Herstellung von Pufferlösungen von *Sørensen* verwendeten Körpern haben wir zunächst seiner physiologischen Bedeutung wegen das *Glykokoll* herangezogen, dessen Säurekonstante nach *Michaelis* und *Rona* $1,2 \times 10^{-10}$ und dessen Basenkonstante $1,93 \times 10^{-12}$ ist und dessen Lösung dementsprechend bei Gegenwart von Phenolphthaleïn auf Zusatz eines Tropfens 0,1-n. NaOH rot wird. Bei Gegenwart von Glycerin (wir verwendeten entweder nach der *Pharmac. Helv.* gereinigtes Glycerin, oder ein Präparat von *Kahlbaum*) erhielten wir folgende Zahlen:

¹⁾ Vgl. *Michaelis* und *Rona*, *Bio. Z.* **23**, 61 (1909). *Sørensen* und *Palitzsch*, *Bio. Z.* **24**, 387 (1910).

Glykokoll ca. 10%	H ₂ O	Glycerin	Titrationsszahlen: 0,1 - n. NaOH
1,0 cm ³	4,0 cm ³	0 cm ³	1,0 cm ³
1,0 "	3,0 "	1,0 "	2,0 "
1,0 "	2,0 "	2,0 "	2,6 "
1,0 "	1,0 "	3,0 "	3,4 "
1,0 "	0 "	4,0 "	4,5 "

Glykokoll 13 %	H ₂ O	Glycerin	0,1 - n. NaOH	Dieselbe Reihe mit 0,1 - n. Glykokoll 0,1 - n. NaOH
0	4,0	8,0	0,25	0,03 cm ³
0,2	3,8	8,0	0,40	0,05 "
0,4	3,6	8,0	1,55	0,08 "
0,6	3,4	8,0	2,20	0,11 "
0,8	3,2	8,0	2,80	0,14 "
1,0	3,0	8,0	3,45	0,16 "
1,2	2,8	8,0	4,10	0,18 "
1,4	2,6	8,0	4,65	0,20 "
1,6	2,4	8,0	5,10	0,22 "
1,8	2,2	8,0	5,75	0,24 "
2,0	2,0	8,0	6,40	0,27 "

Wir haben uns überzeugt, dass dieselbe Verschiebung beim Glykokoll auch nachweisbar ist mit anderen Indikatoren. Man kann sich davon sehr einfach überzeugen, indem man eine gesättigte Glykokollösung, ca. 3-n., mit Nitrophenol und Methylrot versetzt. Man sieht bei beiden Indikatoren, dass die glycerin-haltige Probe sauer ist, im Gegensatz zur alkalischen wässrigen;

1 cm³ 3-n. Glykokoll + 3 cm³ Glycerin + 5 Tr. Indikator; Kontrollversuch mit 3 cm³ H₂O:

	H ₂ O	Glycerin
Methylrot	alkalisch gelb	sauer rot
Nitrophenol	alkalisch gelb	sauer farblos
Neutralrot	sauer 1 Tr. 0,1 - n. NaOH	sauer 2 Tr. 0,1 - n. NaOH

und bei Gegenwart von Neutralrot braucht man zum Umschlag nach der alkalischen Seite mehr Lauge in Gegenwart von Glycerin als in wässriger Lösung.

Wir haben dann weiter gesehen, dass auch beim Versetzen von Glykokoll mit Alkali sich mit Hilfe von Phenolphthalein zeigen liess, dass die Mischung von Glykokoll und Glycerin eine andere H-Reaktion hatte als eine solche in entsprechender wässriger Lösung. Dies geht aus folgendem Versuchsprotokoll hervor:

0,1 - n. Glykokollösung mit Phenolphthalein versetzt und Alkali $p_H = 8,575$. Um dieselbe Färbung zu erzielen, waren bei steigenden Mengen Glycerin Alkalimengen nötig, die folgendem p_H entsprachen:

Glykokoll	H ₂ O	Glycerin	p_H
1,0	3,0	1,0	9,016
1,0	2,0	2,0	9,14
1,0	1,0	3,0	9,36
1,0	0	4,0	9,50

Wir bereiteten uns eine Glykokoll-Natriumlösung, deren $p_H = 8,57$ war, und setzten zu der oben genannten Mischung Glykokoll + H₂O + Glycerin so viel Alkali zu, um eine Färbung zu erhalten, die der $p_H = 8,57$ entsprach. Da wir den Gehalt an Glykokoll und 0,1 - n. NaOH kannten, ergab sich ohne weiteres aus den *Sörensen'schen* Tabellen, welchem p_H die Flüssigkeit ohne Gegenwart von Glycerin entsprochen hätte (letzte Spalte).

Auf diesem Wege liess sich zeigen, wie stark durch das Glycerin der H-Gehalt verschoben wird, d. h. dadurch, dass man Glycerin zusetzte, konnte man eine Verschiebung bis um eine Zehner-Potenz erreichen. Kurz ausgedrückt: Zu einer Glykokoll-Glycerinlösung muss man, um eine bestimmte p_H zu erzielen, mehr NaOH zusetzen als zu einer rein wässrigen Lösung.

Es lag nahe, zu versuchen, ob man auf diesem Wege zu einer quantitativen Titration des Glykokolls käme. Das gelingt aber nicht, auch wenn man grosse Quantitäten Glycerin anwendet; wohl aber gelingt es sehr leicht mit einem andern Alkohol, nämlich dem gewöhnlichen Aethylalkohol. *Vorländer*¹⁾ hat schon vor Jahren auf die Möglichkeit, Glykokoll in alkoholischer Lösung zu titrieren, hingewiesen. Er hat diese Erscheinung durch Bildung

¹⁾ A. 341, 78 (1905).

„innerer Addukte“ erklärt, welche zum Teil den Charakter der quartären Ammoniumsalze haben, und im Gegensatz zu den gewöhnlichen Addukten aus Aminen und Säuren nicht leicht durch wässrige Alkalilauge zerlegt werden können¹⁾.

„Das innere Addukt des Glykokolls verhält sich also ähnlich wie die Halogen-Alkylate der tertiären Amine und nicht wie die einfachen Säureverbindungen der Amine, ein Unterschied, der namentlich bei den aromatischen Aminen sehr deutlich ist. Die Verbindung von Atom- und Molekül-Ion wird also nicht durch wässriges Alkali, wohl aber durch alkoholisches leicht gesprengt“.

Mit diesen Erfahrungen *Vorländer's*, dem verschiedenen Verhalten des Glykokolls in wässriger resp. alkoholischer Lösung, stimmen auch solche *Emil Fischers*²⁾ überein, der bei der Darstellung des Säurechlorids $\text{CH}_2(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})\text{-COCl}$ einen Unterschied zwischen dem aus Wasser krystallisierten und dem mit Alkohol gefällten Glykokoll fand, und der schon mit aller Vorsicht die Möglichkeit zweier verschiedener Formen des Glykokolls erörterte. Durch Wirkung von Alkohol wird also der Säurecharakter und damit auch die chemische Reaktionsfähigkeit des Glykokolls geändert.

Man könnte zunächst geneigt sein, für das Glykokoll dieselben zwei Modifikationen in Betracht zu ziehen, die *Hantzsch*³⁾ unter Annahme einer Betätigung der *Werner'schen* Nebenvalenzbindungen für die organischen Säuren vorgeschlagen hat: $\text{RC} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{H}$ als echte Säure und $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ als Pseudosäure. Dem widerspricht aber, dass in diesem Fall die stärkere echte Säure aus der schwächeren durch Alkohol entsteht, während *Hantzsch* gezeigt hat, dass die echten Carbonsäuren durch Alkohol in die Pseudosäuren übergehen.

Bei den Aminosäuren haben wir gerade wegen der Aminogruppe besondere Verhältnisse: Früher nahm man schon oft innere Salzbildung an, an die aber z. B. *Winkelblech*⁴⁾ „nicht glaubt“. *G. Bruni* und *Fornara*⁵⁾, besonders aber *H. Ley*⁶⁾ haben für die Kupfersalze der Aminosäuren, speziell des Glykokolls, nachgewiesen, dass es sich um innere Metallkomplexsalze handelt, bei

¹⁾ B. 52, 311 (1919).

²⁾ B. 38, 2917 (1905).

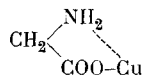
³⁾ B. 50, 1422 (1917).

⁴⁾ Z. El. Ch. 10, 293 (1904).

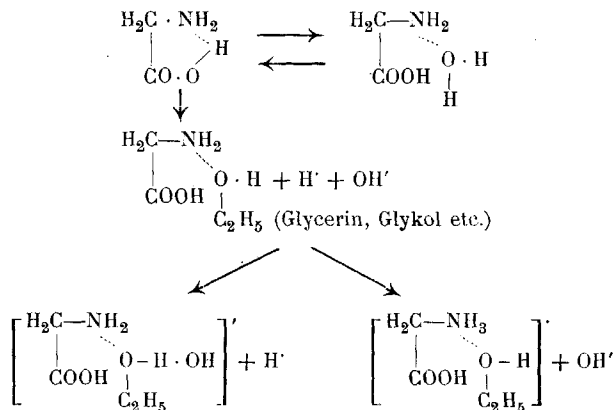
⁵⁾ R. A. L. [5] 13, II, 26 (1904).

⁶⁾ Z. El. Ch. 10, 954 (1904).

denen das Metall durch Nebenvalenz mit der Aminogruppe verbunden ist:



Neuerdings ist für die innern Komplexsalze die Bindung des Metalls an zwei verschiedene Atomgruppen bewiesen durch *P. Karrer, C. Nägeli* und *H. Weidmann*¹⁾. Da nun die elektrolytische Dissoziation des Glykokolls sehr gering und sein Säure-Charakter eben nachweisbar ist, so ist wohl auch das Glykokoll in konzentrierter wässriger Lösung den inneren Komplexsalzen vergleichbar, d. h. eine Nebenvalenzbindung des H an die NH₂-Gruppe anzunehmen, wodurch sich die Nichtdissoziationsfähigkeit ohne weiteres erklären würde. Bei Gegenwart von viel Wasser aber, ebenso durch Glycerin, am besten aber durch Alkohol wird die Nebenvalenz der Aminogruppen durch diese gebunden, sodass der saure Charakter des Glykokolls offenbar wird; das bisher durch Nebenvalenz in der ersten Sphäre festgehaltene H-Atom wird nunmehr ionogen in der zweiten Sphäre gebunden. Diese Annahme steht auch mit der *Werner*'schen Auffassung der Konstitution aller Säuren, z. B. der Salzsäure, in vollkommener Harmonie: $\text{HCl} + \text{H} \cdot + \text{OH}' = \text{ClH} \cdot \text{OH}' + \text{H} \cdot$



Man kann für diese Auffassung vielleicht noch folgende Erfahrung geltend machen: Wenn es sich bei der Einwirkung des Alkohols um die Auflösung eines inneren Komplexsalzes, d. h. das Ver-

¹⁾ Helv. 2, 242 (1919).

schwinden der Nebenvaleanzbindung an der Aminogruppe handelt, dann wäre zu vermuten, dass durch Alkohol nicht nur der saure, sondern auch der alkalische Charakter des Glykokolls mehr hervortreten müsste. Das ist in der Tat der Fall: wie gegen Phenolphthaleïn eben alkalische Alkohol- (resp. Glycerin-) Lösungen, mit ebensolchen Glykokollösungen zusammengebracht, nunmehr gegen Phenolphthaleïn sauer erscheinen, so werden gegen *Methylorange* eben saure Alkohol- (bezw. Glycerin-) Lösungen mit ebensolchen Glykokollösungen nunmehr wieder *alkalisch*. Auch bei der Titration gegen *Methylorange* liess sich das zeigen. Ähnlich dem Alkohol, nur mit geringerer Intensität, wirkt auch das Glycerin, die Wirkung wird aber durch vorhandenes Wasser gehemmt, wie uns besondere Versuche gezeigt haben.

Nachdem wir uns nun so überzeugt hatten, dass die alkalische Pufferlösung, die man aus Glykokoll herstellen kann, durch Zusatz erheblicher Glycerinmengen nach der sauren Seite hin verschoben werden kann, haben wir auch die *ändern alkalischen Pufferlösungen* herangezogen. Ganz übereinstimmend ergab sich für sie alle, wie aus den folgenden Versuchsprotokollen hervorgeht, dass sie durch Glycerinzusatz ebenfalls nach der sauren Seite hin verschoben werden.

1 cm³ Boratlösung titriert gegen Phenolphthaleïn auf Entfärbung.

p _H	Dazu sind nötig:	
	a) Glukose 20% oder b) Glycerin	
9,36	0,21 cm ³	< 0,05 cm ³
9,50	0,25 "	0,05 "
9,68	0,30 "	> 0,05 "
9,97	0,50 "	0,10 "
11,08	1,35 "	0,25 "

p _H	Gegen Neutralrot = 6,8		Gegen Nitrophenol = 5,0	
	a) Glukose	b) Glycerin	Glycerin	Glukose
9,24	0,75 cm ³	0,10 cm ³	0,60 cm ³	feste Substanz
9,09	0,52 "	0,075 "	0,51 "	
8,91	0,37 "	0,05 "	0,46 "	
8,68	0,29 "	0,03 "	0,40 "	
8,29	0,25 "	1 Tropfen	0,38 "	

Es wurden dazu verwandt Boratlösungen, alkal. Citratlösungen, alkal. Phosphat-, alkal. Bicarbonat-Lösungen. Bei allen zeigte sich, das sie bei Glycerinzusatz weniger alkalisch resp. relativ sauer wurden. Da die Boratlösungen sehr empfindlich sind und sich mit ihnen die Verschiebung durch Glycerin viel leichter demonstrieren liess, haben wir diese für das Borat schon bekannte und viel verwandte Reaktion nach zwei Richtungen hin noch erweitert. Einerseits, indem wir statt Glycerin Glukose verwandten und zwar um zu zeigen, dass prinzipiell die gleiche Verschiebung wie durch Glycerin auch durch Zucker möglich ist. Wir haben dann ferner probiert, ob statt Glycerin auch andere Alkohole gebraucht werden können und haben dabei die umgekehrte Reihenfolge gefunden wie beim Glykokoll, indem nämlich das Glycerin wirksamer ist als das Glykol und dieses wieder wirksamer als Aethylalkohol. Aus den Versuchen geht weiter hervor — namentlich zeigen das die Versuche mit Glykol sehr deutlich —, dass es sich um eine Massenwirkungsreaktion handelt, bei der man umso weniger von dem Alkohol braucht, je weniger Wasser vorhanden ist, dass es sich also gewissermassen um eine Verdrängungsreaktion des Wassers durch den Alkohol handelt. Wenn auch der Aethylalkohol nicht imstande ist, quantitativ in wässriger Lösung das eine H-Atom der Borsäure zu dissoziieren, so vermag er doch aus dem Hydrat der Säure Wasser zu verdrängen und damit die zur Erzielung des Endeffektes nötige Menge Glycerin herabzusetzen. Man kommt also bei der Titration von Borsäure mit weniger Glycerin aus, wenn man in alkoholischer, statt in rein wässriger Lösung die Bestimmung ausführt.

Dank den Feststellungen *A. Werners* über Koordinationsverbindungen kann man sich aber viel präzisere Vorstellungen darüber machen. Es ist durch die Forschung der letzten Jahre nachgewiesen, zunächst durch *Miolati*¹⁾ und durch *Rosenheim*²⁾, dass aus Phosphorsäure, Kieselsäure und Borsäure leicht Heteropolysäuren entstehen (entsprechend ihrer Leitfähigkeit, Neutralisierungszahl usw.) Die Erfahrungen, die an den Molybdän-Phosphorsäuren (-Arsensäuren) usw. gemacht worden sind, lassen

¹⁾ J. pr. [2] **77**, 439 (1908).

²⁾ Z. an. Ch. **69**, 247, 261 (1910).

sich ohne weiteres auf Mannit-Borsäure, Glycerin-Borsäure usw. übertragen, sodass nach der *Werner'schen* Anschauung die Glycerinborsäure sich ableitet von dem Grenztypus $H_9(BO_6)$, wobei dann entsprechend der Borwolframsäure $H_9(B(OW_2O_6)_6)$ eine ebenso gebaute Glycerinborsäure¹⁾ bzw. Glykolborsäure bezw. Glukoseborsäure entsteht. Ob man dabei nach der ursprünglichen *Werner'schen* Auffassung von der Koordinationszahl 6 ausgeht, oder wie *P. Pfeiffer*²⁾ neuerdings wahrscheinlich gemacht hat, auf Grund der Krystallstruktur, von der Koordinationszahl 12, ist für die vorliegende Frage nur von sekundärer Bedeutung, sondern das wesentliche ist, dass durch *Werners* Theorie der komplexen Säuren wir nicht nur eine grosse Reihe von Analogien, sondern auch direkt eine Vorstellung dafür bekommen, wie ohne Aenderung der valenzmässigen Beziehungen doch durch das Einschieben von durch Nebenvalenzen gebundenen Molekelgruppen die Dissoziationskonstante sich erheblich ändert. Gerade für die mehrwertigen Alkohole ist die Fähigkeit, solche Koordinationsverbindungen zu bilden, in weitem Umfange schon nachgewiesen. Es sei nur erinnert an die grosse Anzahl von meistens im Züricher Institut speziell von *A. Grün*³⁾ und seinen Schülern dargestellten Verbindungen des Glykols und besonders des Glycerins mit Erdalkalimetallsalzen, an die vielen seit langer Zeit bekannten Doppelsalze der Hexite usw. Das für die vorliegende Frage wesentliche ist, dass derartige Komplexe sich offenbar auch schon in wässriger Lösung bilden, wie das aus unsern *Indikatorversuchen* hervorgeht.

In dieser Hinsicht sei noch besonders auf folgende von *Grün* gefundene Tatsache verwiesen: Die Mannitverbindungen mit Baryumhydroxyd und Strontiumhydroxyd zeigen in wässriger Lösung ein viel höheres Drehungsvermögen als reine Mannit-

¹⁾ In dieser Weise sind wohl auch die ähnlichen und physiologisch besonders interessanten Untersuchungen von *M. Siegfried* und *S. Howvjan* (H. 59, 376 (1909)) über die Bindung von Kohlensäure durch Alkohole, Zucker, Oxsäuren und ebenso durch Aminosäuren zu erklären. Erhöhung der Löslichkeit der Borsäure ist vielfach beobachtet, z. B. durch Harnstoff, Aceton, Salze u. s. w. Wir fanden bei Gegenwart von 20 % Glukose eine Löslichkeitsverminderung um 15 % bei Zimmertemperatur.

²⁾ Z. an. Ch. 105, 26 (1918).

³⁾ M. 37, 409 (1916); B. 41, 3465 (1908); B. 45, 3359 (1912).

lösungen gleicher Konzentration. Bei der Lösung der Komplexe findet demnach kein vollständiger Zerfall derselben statt. Wie Baryumhydroxyd und Strontiumhydroxyd, so verstärkt auch Calciumhydroxyd die Drehung von Mannitlösungen. Bei optisch-aktiven Verbindungen können die Drehungserscheinungen als willkommene, weil einwandfreie Kontrolle der durch Indikatoren gefundenen Resultate dienen.

Werner hat auf der einen Seite gezeigt, dass elektronegative Atome wie z. B. das Chlor im Chromchlorid, durch Einschlebung von Wasser mobilisiert werden können: $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6] \text{Cl}_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH}_2)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2 + 1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH}_2)_4 \text{Cl}_2] \text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Auf der andern Seite können, wie an der Phosphorsäure, Kieselsäure und Borsäure gezeigt worden ist, ebenso Wasserstoffatome mobilisiert werden, d. h. auf Grund der Werner'schen Lehre ist es ohne weiteres verständlich, dass in wässrigen Lösungen auch durch Einwirkung neutraler Molekeln Verschiebungen des H- und OH-Ionen-Gleichgewichtes stattfinden. Dass dies auch für die im tierischen Körper vorkommenden Stoffe eine Rolle spielt, ist eben gezeigt worden.

Wir haben nun versucht, ob wir nicht auch eine Änderung im umgekehrten Sinne erzielen können, d. h. ob nicht auch Pufferlösungen mit saurer Reaktion unter dem Einfluss des Glycerins *alkalisch* werden. Wir sind dabei davon ausgegangen, dass alle Alkohole Ampholyte sind, was ja gerade für das Glycerin bei der Fettspaltung mit alkoholischem Natrium nach Kossel besonders klar hervortritt.

Wir haben unsere Untersuchungen zunächst an der Citronensäure gemacht und sodann an der Milchsäure. Wir haben diese beiden Säuren herangezogen, weil der Säurecharakter in beiden wohl zum Teil durch die OH-Gruppe bedingt ist; ist doch die Dissoziationskonstante der Milchsäure $1,35 \times 10^{-4}$, dagegen diejenige der Propionsäure $1,3 \times 10^{-5}$. Es war also zu vermuten, dass, wenn gewisse Affinitäten zwischen Glycerin und OH-Verbindungen bestehen und dieselben sich bei der Milchsäure geltend machen würden, unter dem Einfluss des Glycerins eine Verschiebung nach der alkalischen Seite hin stattfinden würde. Die Versuche haben das in der Tat bestätigt; es erübrigt sich wohl, hierüber ausführliche Protokolle mitzuteilen.

Auch in den nach *Michaelis* und *Rona* hergestellten Regulatorenlösungen von Essigsäure und Natriumacetat konnten wir innerhalb der Breite p_H 3—4 durch Zusatz von Glycerin eine Verschiebung nach dem Neutralitätspunkt wahrnehmen mittels Methylorange, doch sind diese Versuche vielleicht nicht so eindeutig wie diejenigen mit Citronensäure. Auch bei der Titration von Glykokoll gegen Methylorange wird in glyceriniger Lösung mehr Säure gebraucht als in wässriger (s. o.).

Von der Erwägung ausgehend, dass die Anlagerung chemischer Körper und die physikalisch-chemische Adsorption zwei in ihrem Wesen ähnliche Vorgänge sind, und dass die *Werner*'sche Koordinationstheorie gewissermassen die Brücke zwischen beiden schlägt und auch bei der Aufklärung der Kolloide mitzuwirken berufen ist, haben wir, wie wir schon in unserer ersten Mitteilung¹⁾ angegeben haben, auch die *Adsorption der Pufferlösungen durch Tierkohle* studiert. Es ergab sich hier ebenfalls, dass nach dem Schütteln mit Tierkohle die Reaktion dem Neutralitätspunkt zugeführt wurde, d. h. z. B. also ein Abnehmen der sauren Reaktion. Wir konnten das weiterhin bei Lösungen von Milchsäure und milchsaurem Natrium (Indikatoren: Methylrot und Methylorange) und von Ammoniak und Ammoniumchlorid (Phenolphthaleïn) bestätigen; das Phänomen ist besonders deutlich, wenn sich die Reaktion in der Nähe des Umschlagepunktes hält.

Diese Beobachtung, dass durch Schütteln mit Tierkohle die Reaktion bestimmter Lösungen mehr dem Neutralitätspunkt zugeführt wird, steht in bester Übereinstimmung mit den neuesten Beobachtungen von *Michaelis* und *Rona* ²⁾, die im Maiheft der biochemischen Zeitschrift dieses Jahres in sehr exakten Versuchen gezeigt haben, dass von allen Ionen die H- und OH-Ionen weitaus am besten adsorbiert werden. Unter diese allgemeine Regelmässigkeit fällt also auch unsere Beobachtung, dass aus einem Gemisch von einer schwachen Säure und ihrem Salz resp. schwachen Base und ihrem Salz die Säure resp. Base stärker

¹⁾ Helv. 2, 417 (1919).

²⁾ Handb. der Biochemie, Artikel Adsorption.

adsorbiert wird als das Salz. Das ist für die Reaktionsverhältnisse im Tierkörper von Bedeutung, was hervorzuheben wir für wichtig halten, weil ja gerade durch die Kombination von schwacher Säure (Base) und Salz die Reaktionsverhältnisse im Tierkörper innegehalten resp. gedämpft werden (Puffer, Moderatoren).

Wenn man, wozu man theoretisch berechtigt ist (s. o.), den adsorbierenden Körper als ein Lösungsmittel ansieht, so sind alle diese Erfahrungen ohne weiteres in Analogie zu setzen mit den Beobachtungen über die Spaltung saurer Salze durch ein zugefügtes Lösungsmittel, worüber gerade aus jüngster Zeit Erfahrungen vorliegen¹⁾.

Wir brauchen die Theorie dieser Vorgänge hier nicht zu geben, da sie ja in aller Ausführlichkeit erst kürzlich von *Dieckmann* und *Hardt*²⁾ mitgeteilt ist. Wir haben, gerade um die Analogie von Adsorption und Lösung besonders deutlich zu demonstrieren, die Adsorption durch Tierkohle an einem besonders charakteristischen Fall studiert: an den sauren Natriumsalzen der Fumar- und Maleinsäure. Bei diesen beiden Säuren, die sich ja nur durch ihre sterische Konfiguration unterscheiden, liegen die beiden Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 nach *Ländolt-Börnstein* bei $9,4 \times 10^{-4}$ und $3,2 \times 10^{-5}$, bzw. bei $1,4 \times 10^{-2}$ und $2,6 \times 10^{-7}$, $\frac{K_1}{K_2}$ ist also für Fumarsäure = 29, für Maleinsäure aber = 5385.

Die Adsorbierbarkeit beider Säuren [0,29 gr gelöst in 250 cm³] durch Tierkohle erwies sich als gleich, nämlich 84 % bei Zimmertemperatur. Es ist dies wichtig festzustellen, weil sie sich bei der Chemotaxis, wie *W. Pfeffer* zeigte, verschieden verhalten.

10 cm³ der ursprünglichen Natriumhydrofumaratlösung entsprachen
20 cm³ 0,1 - n. NaOH gegen Phenolphthaleïn
und gaben 0,141 gr Na₂SO₄

10 cm³ der ursprünglichen Natriumhydromaleïnatlösung entsprachen
20 cm³ 0,1 - n. NaOH gegen Penolphthaleïn
und gaben 0,142 gr Na₂SO₄

Je 25 cm³ beider Lösungen wurden mit je 1,5 gr Tierkohle geschüttelt.
Vom Filtrat entsprachen je 10 cm³

¹⁾ *H. Thomas* und *Sabalitschki*, B. **50**, 1227 (1917); **52**, 567 (1919).

²⁾ *W. Dieckmann* und *A. Hardt*, B. **52**, 1134; *Mc. Coy*, Am. Soc. **30**, 688 (1908).

bei der Fumarsäure 7 cm³ 0,1 - n. NaOH (Phenolphthalein) und 0,124 gr Na₂SO₄
 „ „ Maleinsäure 14 „ 0,1 - n. NaOH „ „ 0,114 gr Na₂SO₄
 d. h. das Verhältnis von einem Aequivalent H zu einem Aequivalent Na ist
 in der ursprünglichen Fumaratlösung = 2 : 1,99 = 1 : 1
 „ „ „ „ Maleinatlösung = 2 : 2,0 = 1 : 1
 im Filtrat der geschüttelten Fumaratlösung = 0,7 : 1,75 = 1 : 2,5
 „ „ „ „ Maleinatlösung = 1,4 : 1,60 = 1 : 1,14
 d. h. beide Flüssigkeiten waren, was auch die Indikatorenprüfung bestätigte,
 nach dem Schütteln weniger sauer, der Säureverlust war aber bei der Fumar-
 säure mehr als doppelt so gross (2,2) als bei der Maleinsäure. Auch in zwei
 andern Versuchen ergab sich dasselbe Resultat: 2,2 resp. 2,1 mal so viel H
 verschwanden aus der Fumarsäurelösung.

Diese Beobachtungen zeigen, da die adsorbierte Menge eines
 Stoffes der vorhandenen Menge proportional ist, dass die wässrigen
 Lösungen der sauren Salze bei der Fumarsäure mehr freie Säure
 enthalten, als bei der stereoisomeren Maleinsäure.

Es ist wahrscheinlich, dass die Aenderung der H-Ionen-
 Konzentration, die, wie oben gezeigt wurde, durch Glycerin,
 mehrwertige Alkohole, Glukose u. s. w. erzielt wird, auch sonst
 durch Zusatz anderer Stoffe erreicht werden kann. Hierfür
 sprechen schon Erfahrungen, die z. B. an Chromchloridlösung
 bei Zusatz von *neutralen Chloriden* gemacht worden sind¹⁾. Da
 die H-Ionen-Konzentration bei Salzzusatz umso mehr steigt, je
 grösser die Zahl der Wassermolekeln ist, die nach der Hydrations-
 Theorie sich mit dem Salz vereinigen, so liegt auch hierfür die
 Anwendung der *Werner'schen* Anschauung nahe.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich deutlich auch ein
 Einfluss der *Salze* auf die Reaktion neutraler Körper, ein Ein-
 fluss, der freilich bisher bez. der im Tierkörper vorkommenden
 Stoffe trotz vielfacher Versuche nicht einwandfrei festgestellt
 werden konnte (s. aber oben „Salzfehler“).

Wir möchten also das wesentliche Resultat unserer Ver-
 suche wie folgt zusammenfassen:

¹⁾ Baldwin, C. 1919, I. 805; Wilson und Kern, ebenda.

1. Die einfachen neutral reagierenden Bausteine der tierischen Zelle: Glycerin, Kohlehydrate u. s. w. sind im Sinn der *A. Werner'schen* Koordinationstheorie durch Bildung von Komplexsalzen imstande, Reaktionsverschiebungen hervorzurufen, speziell auch innerhalb der Breite, wie sie im tierischen Organismus vorkommen. Das lässt sich z. B. zeigen an dem einfachsten Baustein der Eiweisstoffe, dem Glykokoll.

2. Auch solche Lösungen, die gegen eine Änderung ihrer Alkaleszenz sehr unempfindlich sind (Puffer), ändern beim Schütteln mit Tierkohle ihren Gehalt an H- und OH-Ionen in der Art, dass sie dem Neutralitätspunkt näher gebracht werden.

3. In Konsequenz der vorgetragenen Anschauung, dass die Adsorption mit Tierkohle einem Lösungsvorgang gleichzusetzen ist, wird eine verschiedene Spaltung saurer Salze in wässriger Lösung auch durch Schütteln mit Tierkohle gezeigt.

Frä. Marie Becker danken wir bestens für ihre freundliche Hilfe.

Basel, Laboratorium der medizinischen Universitätsklinik.

Sur une nouvelle séparation de l'aluminium et du vanadium

par

P. Wenger et H. Vogelsson.

(31. VIII. 19.)

Au cours d'une étude complète du vanadium au point de vue analytique, nous avons eu l'occasion d'étudier les principaux dosages de cet élément ainsi que plusieurs de ses séparations, notamment d'avec le fer et l'aluminium.

Nous avons pu nous rendre compte qu'un grand nombre de ces méthodes ne donnent pas des résultats satisfaisants ou présentent des difficultés techniques qui nécessitent une longue expérience pour arriver au but poursuivi.

Nous avons donc cherché, en nous basant sur ces constatations, une méthode plus simple pour doser le vanadium en présence des éléments qui se trouvent combinés avec lui dans les produits naturels et nos recherches nous ont conduits à la séparation que nous allons décrire :

Séparation du vanadium et de l'aluminium.

Le principe de la méthode consiste à traiter le mélange des deux oxydes ($V_2O_5 + Al_2O_3$), en creuset de platine, avec du carbonate de sodium bien desséché, élever la température jusqu'à fusion de la masse et chauffer jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement gazeux.

On reprend ensuite par l'eau distillée; après ébullition tout doit être dissous.

La solution renfermant le vanadate de sodium et l'aluminate de sodium est additionnée de nitrate d'ammonium, par petites portions et à l'ébullition. L'aluminium se sépare alors sous forme de précipité ($Al(OH)_3$), tandis que le vanadium reste en solution sous forme de vanadate.

L'hydrate d'aluminium, une fois filtré, est lavé, calciné et pesé comme Al_2O_3 .

Le vanadium est dosé dans la liqueur par l'un des procédés connus.

Produits utilisés.

Comme points de départ nous avons employé

1. une solution de vanadate de sodium, de titre connu, et préparé à partir de l'oxyde V_2O_5 , chimiquement pur et contrôlé;
2. une solution de sulfate d'aluminium, de titre connu également et préparée à partir du sel chimiquement pur et recristallisé.

Pour chaque analyse, nous avons utilisé un nombre déterminé de centimètres cubes de ces solutions, puis nous avons précipité séparément chacune d'elles par l'ammoniaque; nous avons filtré, lavé, calciné et pesé le V_2O_5 et l' Al_2O_3 ainsi obtenus.

Mode opératoire.

Les deux oxydes pesés et mélangés intimement sont introduits dans un creuset de platine avec 6 fois leur poids de carbonate de sodium pulvérisé et desséché. On chauffe graduellement et sitôt la masse fondue, on porte au chalumeau et l'on maintient la température pendant 3 heures environ. On laisse alors refroidir quelques minutes et l'on introduit ensuite creuset et contenu dans un récipient renfermant de l'eau distillée; on porte à l'ébullition, la masse se détache très facilement du creuset qui est alors enlevé et lavé.

La solution obtenue est tout à fait claire et l'expérience montre qu'il est inutile de procéder à une répétition des opérations qui viennent d'être indiquées.

Cette solution, renfermant le vanadate et l'aluminate est portée à un volume de 500 cm³ environ, puis chauffée à l'ébullition. On ajoute alors, par petites portions, du nitrate d'ammonium cristallisé (10 parties en poids pour 1 partie du mélange des oxydes). On observe un dégagement abondant de bioxyde de carbone et l'on voit bientôt l'aluminium se séparer sous forme d'un précipité blanc, floconneux, qu'on laisse déposer et que l'on filtre à chaud aussi rapidement que possible. L'hydrate recueilli sur le filtre, est lavé avec de l'eau renfermant une faible quantité de nitrate d'ammonium, puis calciné humide en creuset de platine et pesé à l'état de Al₂O₃.

Le filtrat, renfermant le vanadate, est acidulé par l'acide chlorhydrique, puis ramené à l'état neutre par addition d'ammoniaque. On précipite alors le vanadium, à l'ébullition, par le chlorure de baryum, on laisse déposer 24 heures, on filtre, lave à l'eau froide, sèche, calcine et pèse à l'état de Ba(VO₃)₂.

Résultats obtenus:

Al ₂ O ₃ pesé	Al ₂ O ₃ retrouvé	V ₂ O ₅ pesé	V ₂ O ₅ retrouvé
1. 0,2000 gr. . .	0,1990 gr.	1. 0,1000 gr. . .	0,0999 gr.
2. 0,2000 gr. . .	0,1995 gr.	2. 0,1000 gr. . .	0,0997 gr.
3. 0,2000 gr. . .	0,1997 gr.	3. 0,05 gr. . .	0,0501 gr.
4. 0,2000 gr. . .	0,1993 gr.	4. 0,05 gr. . .	0,0499 gr.

Remarques: 1. Pour la désagrégation des deux oxydes par le carbonate de sodium, il est absolument indispensable de prendre 6 parties de carbonate de sodium pour une partie du mélange des

oxydes. En effet, si ce réactif se trouve dans des proportions trop faibles ou trop fortes, une partie de V_2O_5 et de Al_2O_3 reste non transformée sur le filtre.

2. Lorsqu'on ajoute à la solution, renfermant le vanadate et l'aluminate de sodium, le nitrate d'ammonium, il faut éviter de faire bouillir jusqu'à complet dégagement du bioxyde de carbone, car, dans ces conditions une partie du vanadium peut précipiter avec l'aluminium (juqu'à 15 %).

*Application de la méthode à la séparation du fer,
aluminium et vanadium.*

Dans le cas plus général où l'on se trouve en présence d'une solution renfermant du fer, de l'aluminium et du vanadium à l'état de sels solubles, on peut appliquer la méthode ci-dessus de la façon suivante:

La solution est précipitée à froid par l'ammoniaque (la réaction doit être nettement alcaline). Le fer et l'aluminium se séparent comme hydrates et le vanadium comme vanadate d'ammonium. On filtre, lave avec de l'eau renfermant un peu de nitrate d'ammonium, puis l'on calcine jusqu'à poids constant en creuset de platine.

On ajoute alors 6 parties de carbonate de sodium et procède à la désagrégation comme ci-dessus. La masse est reprise par l'eau distillée à laquelle il est bon d'ajouter 1 gr. de carbonate de sodium.

L'oxyde de fer, insoluble, est filtré, lavé, calciné et pesé. Quant à la solution renfermant Al + V, on la traite par le nitrate d'ammonium, comme indiqué, pour séparer l'aluminium du vanadium et l'on dose finalement ces deux éléments.

Résultats obtenus:

Fe_2O_3 pesé	Fe_2O_3 retrouvé	Al_2O_3 pesé	Al_2O_3 retrouvé
1. 0,2000 gr.	0,1996 gr.	1. 0,2000 gr.	0,1998 gr.
2. 0,2000 gr.	0,1990 gr.	2. 0,2000 gr.	0,2005 gr.
	V_2O_5 pesé		V_2O_5 retrouvé
	1. 0,1000 gr.		0,0993 gr.
	2. 0,1000 gr.		0,0996 gr.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université
Août 1919.

Über Nitrone und Nitrene

VON

H. Staudinger und Karl Miescher.¹⁾

(7. VII. 19.)

Vom Kohlendioxyd leiten sich mittels Ersatz der Sauerstoffatome durch andere zweiwertige Gruppen eine Reihe neuer Körperklassen mit Zwillingsbindung ab, z. B. die Ketene, Isocyanate und Allene. Analog kann man von der tautomeren Form der salpetrigen Säure resp. von den Nitroverbindungen eine Reihe Körper, die eine Zwillingsbindung am Stickstoff besitzen, ableiten. Deren wichtigste sind in folgender Tabelle aufgezählt.

Verbindungen mit Zwillingsbindungen²⁾

	I. $O = C = O$ <i>Kohlendioxyd</i>	II. $R \cdot CH = C = O$ <i>Aldoketene</i>	III. $R_2 : C = C = O$ <i>Ketoketene</i>	IV. $R_2 : C = C = C : R_2$ <i>Allene</i>	V. ³⁾ $R \cdot N = C = O$ <i>Alkylisocyanate</i>
<i>Wasserstoffverb.:</i>	$O = N = O$ H <i>Salpetrige Säure (t)</i>	$R \cdot CH = N = O$ H <i>Aldoxime (t)</i>	$R_2 : C = N = O$ H <i>Ketoxime (t)</i>	$N_2 : C = N = C : R_2$ H (Nitrenwasserstoff) ⁴⁾	$R \cdot N = N = O$ H <i>Diazohydrate (t)</i>
<i>Alkylverb.:</i>	$O = N = O$ R <i>Nitrokörper</i>	$R \cdot CH = N = O$ R <i>Aldonitrone</i> ⁵⁾	$R_2 : C = N = O$ R <i>Ketonitrone</i> ⁵⁾	$R_2 : C = N = C : R_2$ R <i>Nitrene</i>	$R \cdot N = N = O$ R <i>Azoxyverbindungen</i>
<i>Säuren:</i>	$O = N = O$ OH <i>Salpetersäure</i>	$R \cdot CH = N = O$ OH <i>Aldonitronsäuren</i> (Isonitroverbindung.)	$R_2 : C = N = O$ OH <i>Ketonitronsäuren</i>	$R_2 : C = N = C : R_2$ OH (Nitrensäuren) ⁶⁾	$R \cdot N = N = O$ OH <i>Nitramine</i> z. B. <i>Diazobenzolsäuren</i>

¹⁾ Vergl. K. Miescher, Nitrone und Nitrene, Diss. Zürich 1918.

²⁾ Die eingeklammerten Verbindungen sind bisher nicht bekannt. Die Verbindungen, bei denen in Klammern ein t steht, sind in der tautomeren Form bekannt.

³⁾ Ueber weitere Körperklassen mit Zwillingsbindung vergl. Diss. Miescher.

⁴⁾ Nitrenwasserstoffderivate sind nicht existenzfähig, sondern lagern sich in Schiff'sche Basen um.

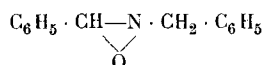
⁵⁾ Die Literatur über die Darstellung der Nitrone und ihre Reaktionen wurde in der Dissertation von K. Miescher sehr eingehend ausgeführt. Dort

Eine grosse Zahl dieser Verbindungen sind bekannt, zum Teil in der tautomeren Form. Bei anderen ist gerade durch nachstehende Untersuchungen der Anstoss gegeben, die Verbindungen von neuem zu studieren, z. B. bei den Aldoximen und Ketoximen, deren Reaktionen zum Teil durch die Nitronformel recht gut erklärt werden.

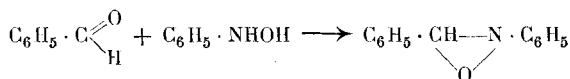
Bis jetzt wurden speziell die Nitrone und Nitrene studiert, weil diese in Beziehung zu den Ketenen und Allenen stehen; ferner hofften wir, aus diesen Verbindungen neue stickstoffhaltige Körper zu erhalten, bei denen das Stickstoffatom mit 5 Valenzen an den Kohlenstoff in erster Sphäre gebunden sei; eine Aufgabe, die aber nicht gelöst werden konnte⁷⁾.

Der Name Nitrone ist von *P. Pfeiffer*⁸⁾ vorgeschlagen. Dieser fand in den sogenannten Isatogenen eine sehr interessante Klasse von Nitronen vor, deren NO-Gruppe ähnliche Reaktionen wie die C=O Gruppe in, den Aldehyden und Ketonen zeigt.

Einfache Nitrone sind allerdings schon seit langem bekannt. Sie wurden beim Alkylieren von Aldoxim oder Ketoxim neben den Sauerstoffäthern erhalten, aber diese Produkte wurden in der Regel als cyclische Stickstoffäther aufgefasst, z. B.



Dieselbe Formel teilte man auch Verbindungen zu, die aus Aldehyden und z. B. Phenylhydroxylamin und anderen stickstoffsubstituierten Hydroxylaminderivaten erhalten wurden:



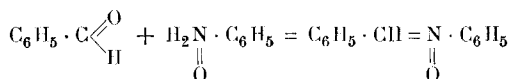
ist z. B. auch die Frage nach der Konstitution des Anthranils behandelt, dessen Reaktionen sehr einfach mit der Nitronformel zu erklären sind. Die nachstehende Arbeit bringt einen kurzen Auszug aus der Dissertation mit ihren wichtigsten Resultaten; die ältere Literatur ist nicht völlig angeführt. Es muss deshalb öfters auf die Dissertation verwiesen werden.

⁶⁾ Zur Herstellung von Nitrensäuren wurden eine Reihe Versuche ausgeführt, doch konnte diese Körperklasse bisher nicht dargestellt werden.

⁷⁾ Mittlerweile sind derartige Verbindungen von *W. Schlenk* und *J. Holtz*, B. 49, 603 (1916) hergestellt worden.

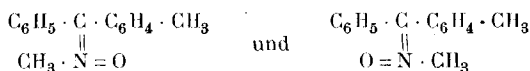
⁸⁾ *P. Pfeiffer*, A. 411, 72 (1916).

Die Reaktion verläuft wohl folgendermassen, wobei man annehmen kann, dass Hydroxylamin in der tautomeren Form reagiert ¹⁾:



Die Nitronformulierung dieser Produkte haben *Auwers* ²⁾ sowie *Forster* ³⁾ schon früher in Vorschlag gebracht. Von *Angeli* ⁴⁾ ist sie dann im Anschluss an seine Forschungen über Azoxyverbindungen, die er ja ebenfalls nicht als Ringderivate formuliert, ganz besonders befürwortet worden.

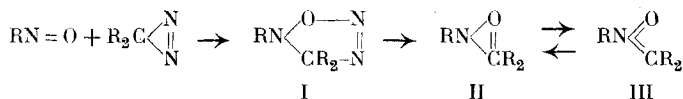
Ein weiterer Beweis für die Nitronformulierung ist kürzlich nach Abschluss dieser Arbeit von *L. Semper* und *L. Lichtenstadt* ⁵⁾ durch das Auffinden von stereoisomeren Stickstoffäthern des Tolyphenylketonoxims erbracht worden.



Dann wurde in vorliegender Arbeit der sichere Nachweis für diese Formulierung dadurch geführt, dass an die zwei Doppelbindungen des Nitrons zwei Molekeln Diphenylketen angelagert wurden.

Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Nitrosokörper.

Bei der Einwirkung von aliphatischen Diazoverbindungen auf Nitrosokörper bilden sich nach folgender Gleichung Nitrone:



Primär sollten Dihydro-furo-triazolderivate (I) entstehen; diese sind aber in keinem Fall erhalten worden. Ueber das Verhalten

¹⁾ Ueber Versuche, Reaktionen der tautomeren Form des Hydroxylamins zu finden, wird in einer andern Arbeit berichtet.

²⁾ B. **22**, 720 (1889).

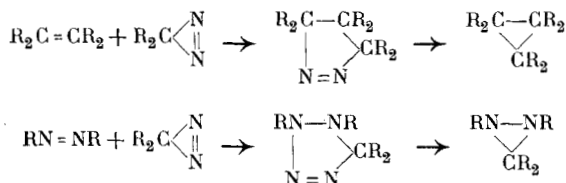
³⁾ *Forster* und *Holmes*, Soc. **93**, 244 (1908).

⁴⁾ Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen in Sammlung der chem. techn. Vorträge, Jahrgang **1913**, S. 470.

⁵⁾ B. **51**, 928 (1918).

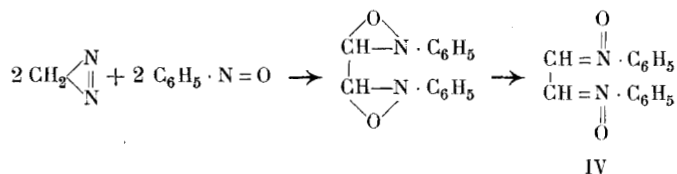
derartiger Fünfringsysteme, die sich aus Diazoverbindungen und ungesättigten Körpern bilden, wird in einem anderen Zusammenhang berichtet.¹⁾

Vergleicht man die obige Reaktion mit der Einwirkung von Diazokörpern auf Aethylenderivate, resp. Azoverbindungen, so sollte man erwarten, dass, so wie dort Trimethylenringe resp. Hydrazimethylenenderivate²⁾ entstehen, sich auch hier Dreiringe bilden.



Primär dürften auch solche Dreiringderivate (II) entstehen; diese gehen dann sekundär in die Nitrone (III) über. Wahrscheinlich sind Nitrone und Dreiringderivate tautomer, und es hängt von den Substituenten ab, ob die eine oder die andere Form begünstigt ist. Wie bei anderen tautomeren Verbindungen, so dürften auch hier spektroskopische Untersuchungen den besten Entscheid geben³⁾.

Die behandelte Reaktion ist schon von *Pechmann* in einem Fall untersucht worden, nämlich bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol, die folgendes Dinitron liefert (Formel IV), während *Pechmann* die alte Dreiringformel bevorzugt⁴⁾.



Wir haben zahlreiche der neuen aliphat. Diazoverbindungen mit den verschiedensten Nitrosoverbindungen in Reaktion gebracht; die Resultate finden sich in folgender Tabelle.

¹⁾ Vergl. Dissertation *Eug. Wulkan*, Zürich 1919.

²⁾ *E. Müller*, B. **47**, 3001 (1914); *Staudinger und Gaule*, B. **49**, 1961 (1916).

³⁾ Vergl. die spektroskopischen Untersuchungen einiger Nitrone von *Brady*, Soc. **105**, 2113 (1914). ⁴⁾ B. **28**, 860 (1895) etc.

	$C_6H_5 \cdot NO$	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$ p	$(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot NO$ p	$R_2 \cdot N \cdot NO$	$C_5H_{11}O \cdot NO$
$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ C : N_2 \end{array} \quad ^1)$	äusserst lebhaft	lebhaft	fast augen- blicklich	nicht	—
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} C : N_2$	fast augen- blicklich ²⁾	—	lebhaft ²⁾	nicht	nicht
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \\ H \end{array} C : N_2$	sehr lebhaft	—	langsam ²⁾	—	—
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array} C : N_2$	lebhaft	ziemlich lebhaft	lebhaft	nicht	nicht
$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \\ C_6H_4 \end{array} C : N_2$	langsam	—	sehr langsam ²⁾	nicht	nicht
$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot OOC \\ \diagup \\ H \end{array} C : N_2$	langsam	—	nicht	nicht	nicht
$\begin{array}{c} CH_3 \cdot OOC \\ \diagup \\ C_6H_5 \cdot OC \end{array} C : N_2$	nicht	—	nicht	nicht	nicht
$\begin{array}{c} C_2H_5 \cdot OOC \\ \diagup \\ C_2H_5 \cdot OOC \end{array} C : N_2$	nicht	—	nicht	nicht	nicht

Danach reagieren Diazomethan, Phenyl Diazomethan und Phenylmethyl Diazomethan sehr heftig, etwas langsamer das Diphenyl Diazomethan; Diphenylendiazomethan bildet den Übergang zu den monocarbonylsubstituierten Diazoverbindungen, die träg reagieren; die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen treten dagegen nicht in Reaktion. Ganz ähnliche Resultate sind schon früher erhalten worden, und es wurde damals auch versucht, für diese Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Diazogruppe von den Substituenten eine Erklärung zu geben ³⁾.

Interessant ist das Verhalten der Nitrosoverbindungen: die eigentlichen, farbigen Nitrosoverbindungen besitzen eine reaktionsfähige Nitrosogruppe; die farblosen oder schwachfarbigen Nitrosamine, resp. Salpetrigsäureester, setzen sich dagegen auch mit den reaktionsfähigen Diazogruppen nicht um. Bei einer grossen

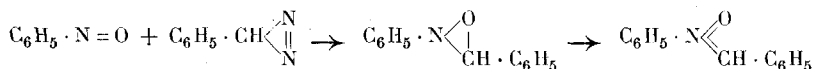
¹⁾ Diazomethan liefert hierbei Dinitrone, *Pechmann*, B. **28**, 860 (1895); **30**, 2461, 2872 (1897); **31**, 293, 296, 557 (1898).

²⁾ Das Reaktionsprodukt wurde noch nicht genauer untersucht.

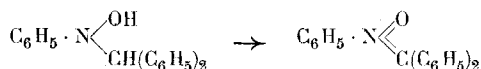
³⁾ *H. Staudinger und A. Gaule*, B. **49**, 1897 (1916).

Zahl von ungesättigten Gruppen, z. B. der Carbonylgruppe, der Thiocarbonylgruppe, der Azogruppe, haben wir das gleiche Ergebnis, dass die anorganischen Substituenten die Farbe erhöhen und die Reaktionsfähigkeit stark herabsetzen. Darauf wird an anderer Stelle nochmals besonders eingegangen. Auffallend ist die geringere Reaktionsfähigkeit des Nitrosodimethylanilins gegenüber dem Nitrosobenzol. Bei den aromatischen Aldehyden und Ketonen erhöht die paraständige Dimethylamidogruppe die Reaktionsfähigkeit ganz bedeutend¹⁾, was gleichzeitig mit einer Farbvertiefung verbunden ist. Hier wie in anderen Fällen übt die auxochrome Gruppe nicht diese Wirkung aus.

Um einige interessante Reaktionsprodukte anzuführen, so sei erwähnt, dass man aus Nitrosobenzol und Phenyl Diazomethan das Phenyl-N-phenylnitron erhält, das mit dem von *Bamberger*²⁾ aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd erhaltenen Körper identisch ist.

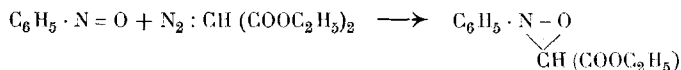


Aus Diphenyldiazomethan gewinnt man das Diphenyl-N-phenylnitron, das von *Angeli* schon als Nebenprodukt durch Oxydation des Benzhydryl-phenyl-hydroxylamins erhalten worden ist³⁾.



So sind jetzt die einfachen Ketonitrone, die bisher kaum erhältlich waren, leicht zugänglich geworden.

Aus Diazoessigester und Nitrosobenzol entsteht ein öliges Produkt, das also schon in seinem physikalischen Verhalten von den Nitronen abweicht und auch sonst Unterschiede von ihnen aufweist. Hier liegt möglicherweise das Dreiringprodukt vor.



¹⁾ *Staudinger* und *N. Kon*, A. **384**, 62 (1911).

²⁾ *Bamberger*, B. **27**, 1556 (1894).

³⁾ *Angeli, Alessandri* und *Aiazzi-Mancini*, C. **1911**, II. 606.

Nitrone.

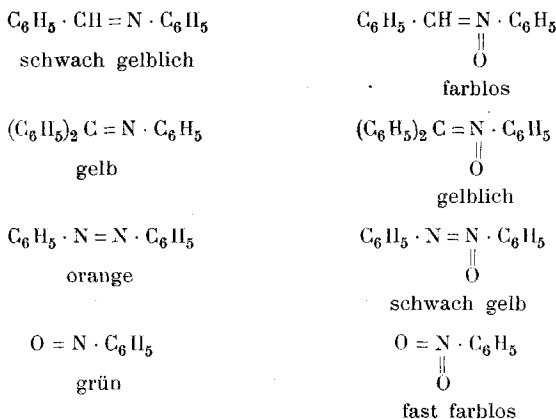
Die neuen wie die früher bekannten Nitrone sind gut krystallisierte, schwach-farbige Verbindungen. Während Diphenylketen im Gegensatz zu Kohlendioxyd tieffarbig ist, haben wir beim Diphenylnitron nur eine schwache Farbvertiefung im Vergleich zu Nitrobenzol.



Nur die Dinitrone *Pechmanns* und die Isatogene *Pfeiffers* sind tiefer farbig; letztere wegen ihrer chinoiden Konfiguration.



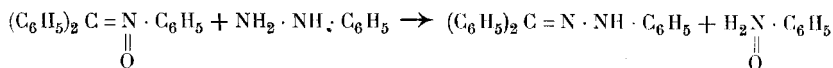
Die Farbe der Nitrone gleicht ungefähr der der entsprechenden *Schiff'schen* Basen. Bei den Azoverbindungen und den Nitrosoverbindungen findet dagegen eine starke Farberhöhung beim Übergang vom dreiwertigen Stickstoff in den fünfwertigen statt:



Was die Reaktionsfähigkeit der Nitrone betrifft, so sind sie reaktionsfähiger als die Nitroverbindungen, aber lange nicht in dem

Masse, wie die Ketene das Kohlendioxyd an Reaktionsfähigkeit übertreffen. Die arylsubstituierten Nitrone sind z. B. recht beständig und zeigen keine Neigung zur Polymerisation, während das Diphenylketen bei langem Stehen oder Erhitzen leicht in polymere Produkte übergeht. Dagegen scheinen die aliphatisch substituierten Nitrone unbeständig zu sein und sich zu polymerisieren ¹⁾.

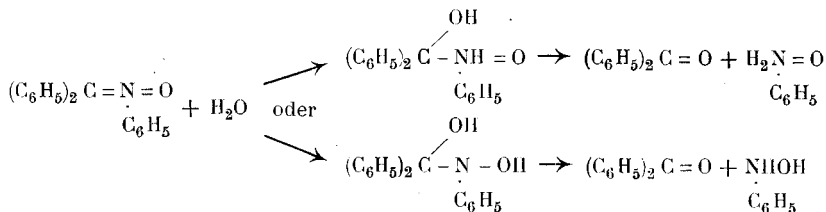
Besonders gross ist der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser, Alkoholen und Aminen, die mit Nitronen gar nicht oder nur träg reagieren, während sie auf die Ketene sehr lebhaft einwirken. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin tritt in der Wärme Reaktion im Sinne folgender Gleichung ein:



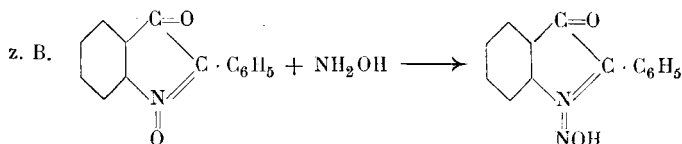
analog



Wasser wirkt bei Gegenwart von Säuren auf Nitrone ein; dabei wird das Nitron in den Aldehyd, resp. das Keton und Phenylhydroxylamin aufgespalten, welches letzteres sich zu p-Amidophenol umlagert. Für das Wasser-Anlagerungsprodukt kann man dabei zwei Formeln annehmen.



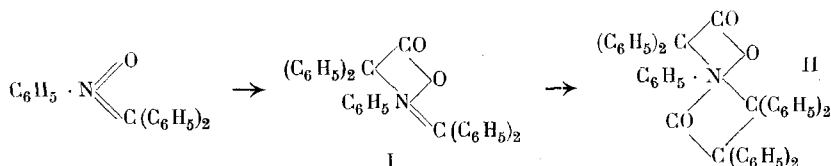
In allen Fällen reagieren hier die Nitrone nicht analog den Ketenen. Die Reaktionen an der N=O Gruppe, die *Pfeiffer* bei den Isatogenen beobachtete, sind durch die besondere Struktur dieser Molekel bedingt.



¹⁾ Vergl. *Joh. Scheiber*, Habilitationsschrift Leipzig 1907.

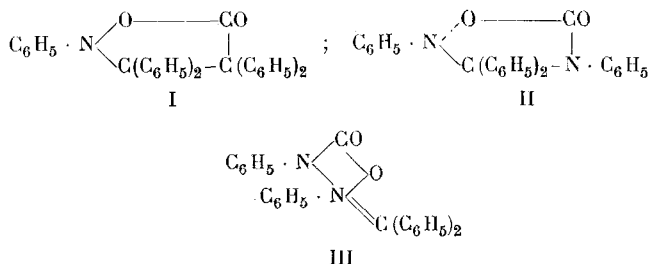
Das Diphenylketen ist durch die grosse Tendenz ausgezeichnet, sich mit ungesättigten Verbindungen zu Vierringderivaten zu vereinigen. Das Diphenyl-N-phenylnitron zeigt auch hier nicht die gleiche Reaktionsfähigkeit. An einfach ungesättigte Verbindungen wie Benzylidenanilin, Azodicarbonester, lagert es sich nicht an; es vereinigt sich nur mit dem besonders reaktionsfähigen Diphenylketen und Phenylisocyanat.

Das Reaktionsprodukt mit 1 Mol. Diphenylketen ist folgendermassen zu formulieren (I)



Es verhält sich einmal wie ein β -Lacton und spaltet leicht Kohlensäure ab. Diese Reaktion wird nachher noch weiter behandelt. Dann wird noch leicht ein zweites Mol. Diphenylketen angelagert (II), und diese Reaktion beweist sicher die Nitronformulierung.

Anlagerungsprodukte von Phenylisocyanat an Nitron sind schon lange bekannt. Diese Produkte wurden von *Beckmann* als Fünfringprodukte formuliert¹⁾. Derartige Fünfringe könnten sich sowohl mit Diphenylketen (Formel I), wie mit Phenylisocyanat (Formel II) bilden.



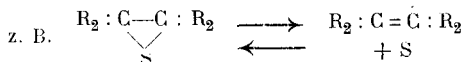
Das Diphenylketen-Additionsprodukt besitzt nach oben gesagtem sicher nicht diese Formel; die Produkte aus Phenylisocyanat verhalten sich etwas anders. Beim Erhitzen spalten sie nur teilweise Kohlensäure ab, z. T. wird das Phenylisocyanat

¹⁾ *Beckmann*, B. **23**, 3335 (1890); A. **273**, 1 (1893); B. **27**, 1957 (1894); *H. Goldschmidt*, B. **24**, 2808 (1891).

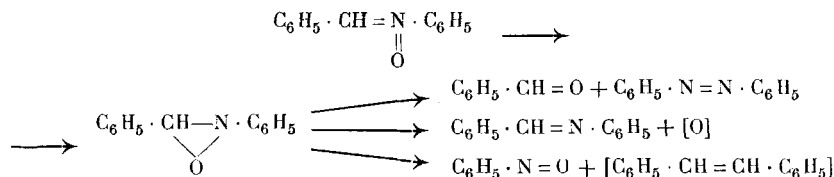
wieder zurückgebildet; aber beide Spaltungen wären mit der Vier-
ringformel III vereinbar. Denn die Vierringspaltung kann, wie
in zahlreichen Fällen beobachtet ist, nach zwei Richtungen er-
folgen¹⁾).

Die Formulierung der Phenylisocyanatprodukte liesse sich
sicher erweisen, wenn es gelänge, noch ein zweites Mol. Diphenyl-
keten anzulagern; dies war aber nicht der Fall. Die Produkte
sollen aber noch weiter untersucht werden, und vielleicht kann,
zieht man die neue Formulierung in Betracht, auch die Isomerie
der Phenylisocyanatadditionsprodukte an Aldehydoximäther eine
Erklärung finden²⁾).

Beim Erhitzen verpuffen die Nitrone alle mehr oder weniger
heftig. Dabei wird kein Gas abgegeben, sondern die Reaktions-
energie rührt vom Zerfall der energiereichen Molekel in kleine
Bruchstücke her. Der Zerfall der Nitrone ist am einfachsten zu
verstehen durch die Annahme, dass das Nitron beim Erhitzen
entweder ganz oder teilweise in den tautomeren Dreiring über-
geht; bei Dreiringderivaten ist in letzter Zeit in einer Reihe von
Fällen beobachtet worden³⁾, dass sie im Sinne folgender Gleichung
zersetzt werden:



Der Zerfall des Phenyl-N-phenylnitrone wird z. B. am besten
verständlich, wenn man annimmt, dass der Dreiring nach den
verschiedenen möglichen Richtungen zerfällt. Von den erwarteten
Spaltstücken wurde Benzaldehyd, Benzylidenanilin, Azobenzol und
Nitrosobenzol erhalten, nur Stilben konnte nicht nachgewiesen
werden. Dass man bei dieser Reaktion nicht das Auftreten von
freiem Sauerstoff erwarten kann, ist selbstverständlich:

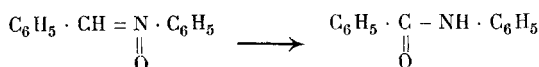


¹⁾ Auch die Anlagerungsprodukte von Phenylisocyanat an Oxime zerfallen
beim Erhitzen in die Komponenten. Vergl. *H. Goldschmidt*, B. **22**, 3101 (1889).

²⁾ Vergl. *H. Goldschmidt* und *E. Zanoli*, B. **25**, 2573 (1892); *H. Gold-
schmidt* und *W. H. von Rietschoten*, B. **26**, 2087 (1893).

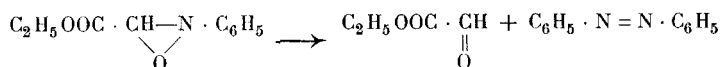
³⁾ Vergl. Diss. *J. Siegwart*. Zürich, 1917, S. 56.

Nebenher tritt noch Umlagerung in Benzanilid ein, eine „Beckmann'sche Umlagerung“¹⁾:



Das Diphenyl-N-phenylnitron zerfällt analog in Benzophenon und Benzophenonanilin und etwas Nitrosobenzol, während andere Spaltstücke dabei nicht nachzuweisen waren.

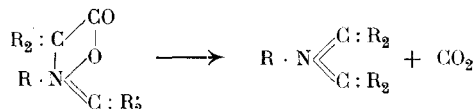
Das Reaktionsprodukt aus Nitrosobenzol und Diazoessigester zersetzt sich relativ glatt in Glyoxylester und Azobenzol:



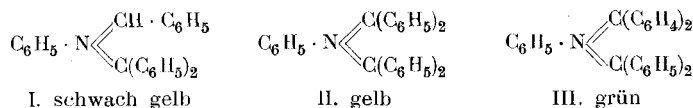
Hier dürfte eventuell, wie erwähnt, im primären Reaktionsprodukt der Dreiring vorliegen, worauf auch der glatte Zerfall hinweist.

Nitrene.

Die Nitrene entstehen beim Erhitzen der Anlagerungsprodukte von Diphenylketen an Nitronen unter Kohlensäure-Abspaltung; eine Reaktion, die, wie gesagt, mit der Zersetzung der β -Lactone zu vergleichen ist²⁾.



So wurden z. B. hergestellt das Triphenyl-N-phenylnitren I, das Tetraphenyl-N-phenylnitren II und Substitutionsprodukte desselben und endlich in nicht reinem Zustand das ausserordentlich unbeständige Diphenylen-diphenyl-N-phenylnitren III.

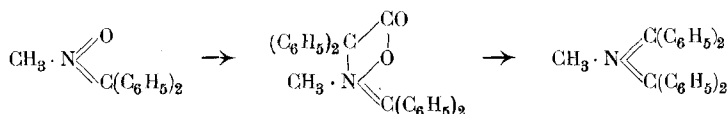


Aus dem Diphenyl-N-methylnitron³⁾ sollte mit Diphenylketen folgendes Nitren erhalten werden:

¹⁾ Vergl. Beckmann, B. **26**, 2272 (1893).

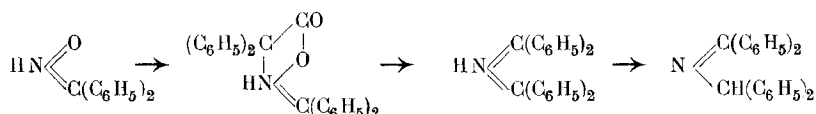
²⁾ Einhorn, B. **16**, 2211 (1883).

³⁾ Darstellung des Nitrons vergl. Alessandri C. **1915**, I, 672.

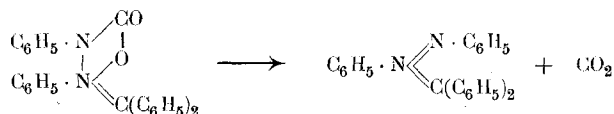


es gelang aber weder ein krystallisiertes Anlagerungsprodukt, noch das Nitren zu isolieren.

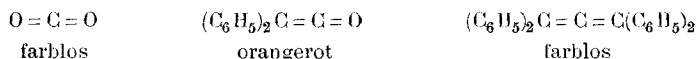
Benzophenonoxim lagert leicht in der Kälte Diphenylketen an; das noch nicht genau untersuchte primäre Additionsprodukt zerfällt beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung und liefert Benzophenon-benzhydrylamin, das event. das Umlagerungsprodukt des primär entstandenen Nitrens darstellt. Die Reaktion, die noch weiter zu untersuchen ist, kann event. folgendermassen formuliert werden ¹⁾:



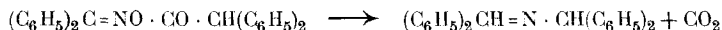
Es sei in diesem Zusammenhang angeführt, dass aus den Anlagerungsprodukten von Phenylisocyanat an Nitrene durch eine analoge Zersetzung sich Hydrazenderivate bilden sollen, die aber bisher in keinem Falle isoliert werden konnten.

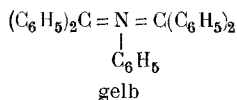
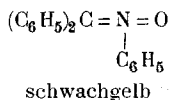
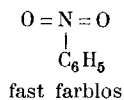


Die Nitrene sind als Nitrokörper aufzufassen, bei denen beide Sauerstoffatome durch Methylenreste ersetzt sind. Die bisher erhaltenen arylsubstituierten Nitrene sind gut krystallisierte farbige Körper. Sie sind tiefer farbig als die Nitrone, und es besteht, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, in Bezug auf Farbänderung kein Zusammenhang zwischen den vom Kohlendioxyd und vom Nitrobenzol sich ableitenden Körpern.

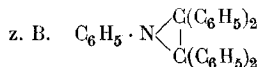


¹⁾ Für das Diphenylketenanlagerungsprodukt käme noch folgende Formel in Betracht, bei der aber die CO_2 -Abspaltung weniger verständlich ist.

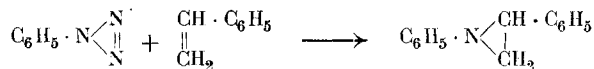




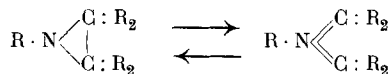
Für die obigen Körper wäre auch eine Dreiringformel nicht ausgeschlossen:



Solche Aethyleniminderivate sind bekannt. *Wolff* hat derartige Produkte aus Styrol und Phenylazid erhalten¹⁾.



Dass die obigen Produkte keine Dreiringe sind, sondern dass ihnen die Nitrenformel zuzuerteilen ist, dafür spricht einmal die Farbe der Produkte: Aethyleniminderivate sollten farblos sein²⁾. Möglicherweise besteht auch hier, wie bei den Nitronen, zwischen der Dreiringformel und der Nitrenformel eine Tautomerie und es hängt von den Substituenten ab, ob die eine oder die andere Formel begünstigt ist³⁾.

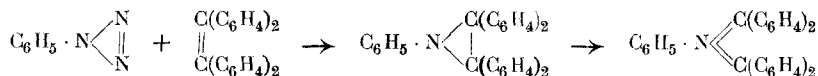


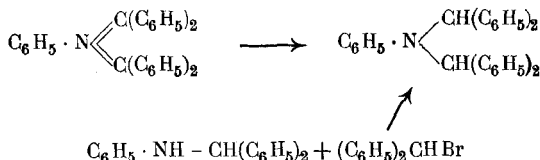
Ausser der Farbe spricht für die Nitrenformulierung das Verhalten bei der Reduktion. Das Tetraphenyl-N-phenylnitren geht dabei in Dibenzhydrylanilin über, das aus Benzhydrylanilin und Diphenylbrommethan synthetisch hergestellt wurde.

¹⁾ Vergl. *W. Mecklenburg*, Diss. Jena 1907; *A. Rasch*, Diss. Jena 1911 und *Millbradt*, Diss. Jena 1912.

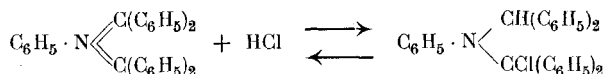
²⁾ Das obige Produkt aus Phenylazid und Styrol soll zwar nach Angabe von *O. Rasch*, Diss. Jena 1911, gelb sein, darnach läge eventl. auch ein Nitren vor. Jene Aufspaltung des Produktes mit Wasser spricht dagegen für die Iminformel. Die andern Aethyleniminderivate sind farblos und deren Konstitution ist sicher erwiesen.

³⁾ Aus dem *Gräbeschen* Kohlenwasserstoff und Phenylazid erhält man ein grünes Produkt, das eventl. obigem Nitren entspricht. Die Reaktion ist folgendermassen zu deuten:

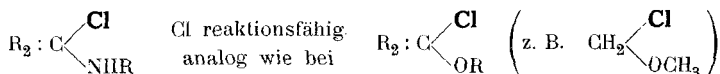




Die bisher erhaltenen Nitrene sind recht beständige Körper; sie zeigen keine Tendenz zur Polymerisation und werden auch bei höheren Temperaturen zum Unterschied von den Nitronen nicht verändert. Sie reagieren leicht mit Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure). Aus dem Tetraphenyl-N-phenylnitren entsteht mit Salzsäuregas ein Anlagerungsprodukt, das beim Erhitzen Salzsäure wieder leicht abgibt und in das Nitren zurückverwandelt wird. Es besitzt ferner ein sehr reaktionsfähiges Chloratom, das leicht und quantitativ gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird.



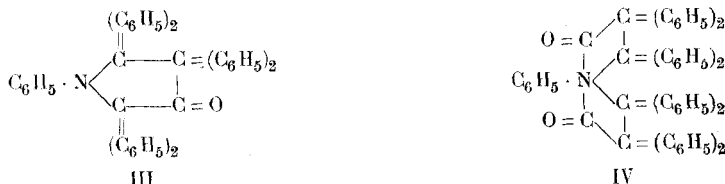
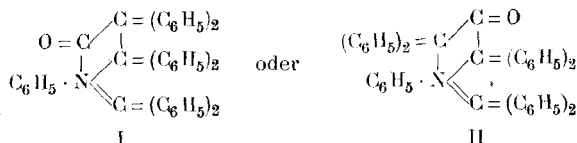
Die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms ist verständlich, weil bei obiger Verbindung zwei anorganische Gruppen an Kohlenstoff gebunden sind. Ähnliche Verbindungen, wie z. B. der Chlormethyläther, zeigen gleiches Verhalten¹⁾.



Mit ungesättigten Körpern reagiert das Nitren nicht, angenommen mit Diphenylketen. Diese Reaktion wurde genau untersucht, in der Hoffnung, auf diese Weise eine Verbindung zu erhalten, bei welcher der Stickstoff mit seinen 5 Valenzen an Kohlenstoff gebunden sei (Formel IV). Es ist ja eine interessante und wichtige Frage, ob ein derartiger Körper in Form einer beständigen Verbindung überhaupt existieren kann, und wir hofften durch Anlagerung von 2 Molekeln Diphenylketen an 1 Molekel Nitren einen solchen Körper zu gewinnen, da hier eventuell durch die eigenartige Bindung der Körper hätte existenzfähig sein können. Das Nitren lagert aber nicht zwei Molekel Diphenylketen an, sondern auch in der Hitze nur 1 Molekel. Für das Anlagerungsprodukt kommen drei Formeln in Betracht, von

¹⁾ Vergl. H. Schneider, Diss. Zürich (1916), 116.

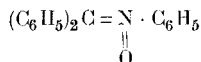
denen uns Formel I oder II wahrscheinlich erscheint, weil beim Erhitzen Abspaltung von Diphenylketen unter Rückbildung des Nitrens eintritt; eine Reaktion, die wieder durch Vierringspaltung besonders einfach zu erklären ist.



Experimenteller Teil.

I. Versuche mit Diphenyldiazomethan.

Diphenyl-N-phenylnitron.



Die Reaktion von Diphenyldiazomethan¹⁾ mit Nitrosobenzol verläuft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und wird deshalb unter Eiskühlung vorgenommen. 30 gr rohes Diphenyldiazomethan, das in 100 cm³ Petroläther gelöst ist, wird zu einer Lösung von 15,8 gr Nitrosobenzol in 100 cm³ Benzol zugesetzt. Die Reaktion tritt rasch unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung ein; nach 6-stündigem Stehen kann das ausgeschiedene Nitron abfiltriert werden. Ausbeute 31 gr = 77 %. Das Nitron ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Aus Benzol lässt es sich leicht umkrystallisieren; man erhält es in schwach gelben Nadelchen, die bei 216—217°²⁾ unter Zersetzung schmelzen.

¹⁾ Dargestellt nach *Staudinger, Anthes und Pfenninger*, B. **49**, 1932 (1916).

²⁾ *Angeli* gibt den Smp. 214° an. C. **1911**, II. 606.

0,1857 gr Subst. gaben 0,5704 gr CO_2 und 0,0956 gr H_2O
 0,2001 gr Subst. gaben 9,35 cm^3 N_2 (21° und 728 mm)
 0,6189 gr Subst. gaben in 21,19 gr Chloroform gelöst eine Siedepunkts-
 erhöhung $T_2 - T_1$ von 0,414°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ON}$	Ber. C 83,48	H 5,54	N 5,13 %
	Gef. „ 83,77	„ 5,76	„ 5,20 %
	Mol. Gew. Ber. 273	Gef. 245.	

Versuche, das Nitron durch Oxydation von Benzophenon-anilin ¹⁾ mit Wasserstoffsuperoxyd in Aceton oder mit Quecksilberoxyd in Äther oder mit alkalischem Permanganat zu erhalten, misslangen. Das Benzophenonanilin blieb unverändert.

Reaktionen des Diphenyl-N-phenylnitrons.

a) Hydrolyse. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Nitron in Benzophenon und p-Amidophenol, das durch Umlagerung von Phenylhydroxylamin entstanden ist, gespalten.

b) Aufspaltung mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Durch 2-tägiges Kochen des Nitrons mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat wurde Benzophenonoxim erhalten. Ebenso wurde durch Kochen mit Phenylhydrazin in alkohol. Lösung Benzophenonphenylhydrazon gewonnen. Derivate des Nitrons konnten in keinem Fall erhalten werden.

c) Reduktion. Erhitzt man das Nitron mit Eisenpulver im Reagensglas, so entsteht Benzophenonanilin (analog wird aus Azoxybenzol Azobenzol gebildet).

d) Ozonisation. In eine Lösung von Nitron in reinem Chloroform wurde während 20 Stunden ca. 5%iges Ozon eingeleitet. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes durch Kochen mit Wasser konnte Benzophenon als Phenylhydrazon und Nitrobenzol am Geruch nachgewiesen werden.

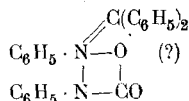
e) Zersetzung in der Hitze. Erhitzt man 1—2 gr Nitron im Reagensglas über den Schmelzpunkt, so zersetzt es sich unter schwachem Verpuffen, aber ohne dass ein Gas abgespalten wird. Reaktionsprodukte konnten bei dieser Zersetzung

¹⁾ Analog der Darstellung der Azoxyverbindungen aus Azoverbindungen. Vergl. *Angeli*, Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen. Sammlung chem.-techn. Vorträge Band XIX, Jahrgang 1913.

nicht isoliert werden; dagegen bei folgendem Verfahren: 4 gr Nitron in 10 cm³ Benzol wurden eine Stunde im Bombenrohr auf 250° erhitzt. Nach dem Zersetzen war im Bombenrohr kein Druck vorhanden; die Reaktionsprodukte wurden durch Destillation im absolutem Vakuum getrennt und so ca. 1,5 gr unreines Benzophenon und 1,2 gr Benzophenonanilin erhalten. Lässt man das Nitron direkt im Reagensrohr verpuffen, so lässt sich Nitrosobenzol am Geruch wahrnehmen; es konnte auch nach der Methode von *Alessandri*¹⁾ nachgewiesen werden.

f) Das Nitron lagert sich leicht an Phenylisocyanat und Diphenylketen an, dagegen reagiert es nicht mit Azodicarbonester, Azobenzol, Benzilidenanilin und Fumarester, also mit Körpern mit nur einer Doppelbindung.

Phenylisocyanat + Diphenyl-N-phenylnitron.



Lässt man 18,2 gr Nitron mit 8 gr Phenylisocyanat in 40 cm³ Benzol über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, so fallen 19 gr weisses Additionsprodukt aus. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Fällen mit Petroläther weitere 5 gr isolieren. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt der Körper bei 164-165°.

Analyse:

0,1662 gr Subst. gaben 0,4854 gr CO₂ und 0,0773 gr H₂O

0,1963 gr Subst. gaben 12,81 cm³ N₂ (21°, 722 mm)

C₂₆H₂₀O₂N₂ Ber. C 79,55 H 5,14 N 7,14 %

Gef. „ 79,65 „ 5,20 „ 7,10 %

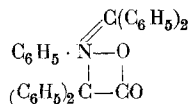
Das Reaktionsprodukt ist in Äther schwer löslich, in heissem Benzol und Essigester dagegen leicht. Durch 3-stündiges Kochen mit Alkohol wird das Phenylisocyanat wieder abgespalten und das Nitron regeneriert. Ebenso durch Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung.

Eine geringe Phenylisocyanatabspaltung tritt auch beim Erhitzen auf höhere Temperatur ein. Hauptsächlich zersetzt sich das Nitron dabei unter Kohlensäureabspaltung, und zwar konnten 50 % der theoretischen Menge Kohlensäure erhalten werden, als

¹⁾ C. 1910, II. 1043.

man das Anlagerungsprodukt ca. eine Stunde auf 210° erhitzte und die abgespaltene Kohlensäure in Barytwasser auffing. In vorgelegtem Anilin wurden geringe Mengen Diphenylharnstoff, gebildet aus übergetriebenem Isocyanat, nachgewiesen. Wenn obige Formel des Anlagerungsprodukts richtig ist, so sollte sich eine Molekel Diphenylketen anlagern lassen. Ein solches Additionsprodukt konnte aber nicht isoliert werden.

Diphenylketen + Diphenyl-N-phenylnitron.



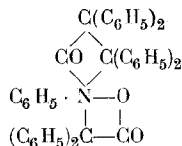
Beide Komponenten reagieren unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Zu 24,3 gr Diphenyl-N-phenylnitron in ca. 200 cm³ Benzol wurden unter Kohlendioxyd-Atmosphäre 24,3 gr Diphenylketen unter Kühlung portionsweise zugegeben. Nach halbtägigem Stehen wurde vom ausgefallenen Additionsprodukt abfiltriert; 47 gr Rohprodukt. Aus der Mutterlauge liessen sich noch weitere 7 gr isolieren. Das hellgelbe Pulver ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zur Analyse wurde daher zuerst mit Benzol und dann mit Äther ausgewaschen. Smp. 181° unter Kohlendioxyd-Abspaltung.

0,2199 gr Subst. gaben 0,6827 gr CO₂ und 0,1086 gr H₂O

0,3392 gr Subst. gaben 9,30 cm³ N₂ (21° und 723 mm)

C ₃₃ H ₂₅ O ₂ N	Ber.	C 84,76	H 5,39	N 3,00 %
	Gef.	„ 84,67	„ 5,53	„ 3,03 %

2 Diphenylketen + 1 Diphenyl-N-phenylnitron.



Die Anlagerung der zweiten Molekel Diphenylketen an das Nitron erfolgt träg und erst bei höherer Temperatur. 30 gr des Anlagerungsprodukts von 1 Molekel Diphenylketen an das Nitron werden mit 13 gr Diphenylketen und etwas Benzol 6 Stunden lang auf dem Wasserbad im Kohlendioxydstrom erhitzt. Hierbei verdampft das Benzol allmählich und es hinterbleibt ein brauner

schmieriger Rückstand. Man lässt diesen längere Zeit mit etwas Schwefelkohlenstoff stehen, wobei ein Teil auskrystallisiert. Man filtriert, verreibt zur Reinigung nochmals mit wenig Schwefelkohlenstoff und wäscht mit Äther nach. Derart liessen sich 23,5 gr und aus der Mutterlauge durch Eindampfen und Fällen mit Äther weitere 9,5 gr isolieren (Ausbeute 33 gr). Zur Reinigung wurden 6 gr Additionsprodukt in 10 cm³ Benzol gelöst und mit 20 cm³ Äther gefällt: Weisses Krystallpulver vom Smp. 166—168°.

Analyse:

0,2255 gr Subst. gaben 0,7044 gr CO₂ und 0,1080 gr H₂O

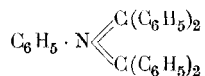
0,3339 gr Subst. gaben 6,0 cm³ N₂ (16° und 712 mm).

C₄₇H₃₅O₃N Ber. C 85,29 H 5,34 N 2,12 %

Gef. „ 85,19 „ 5,36 „ 1,99 %

Beim Erhitzen auf ca. 200° spaltet sich Kohlensäure ab und zwar ergaben quantitative Messungen, dass 54—60 % der berechneten Menge Kohlensäure abgegeben werden. Das Reaktionsprodukt konnte leider nicht rein erhalten werden.

Tetraphenyl-N-phenylnitren.



Zur Abspaltung des Kohlendioxyds wird das Produkt aus 1 Mol. Diphenylketen und 1 Mol. Diphenyl-N-phenylnitron auf 190° erhitzt. Man muss vorsichtig erwärmen, da sonst die Gasabspaltung äusserst stürmisch verläuft. Das geschmolzene Nitren wird aus heissem Alkohol krystallisiert: kleine gelbe Prismen vom Smp. 137°.

Analyse:

0,1884 gr Subst. gaben 0,6271 gr CO₂ und 0,1040 gr H₂O

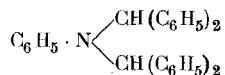
0,4245 gr Subst. gaben 12,60 cm³ N₂ (21° und 728 mm)

C₃₂H₂₅N Ber. C 90,73 H 5,95 N 3,31 %

Gef. „ 90,78 „ 6,18 „ 3,30 %

Das Tetraphenyl-N-Phenylnitren ist leicht löslich in Benzol, Äther, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, ferner in heissem Aceton oder Alkohol; es ist schwer löslich in Petroläther, kaltem Aceton oder Alkohol. In kleinen Mengen lässt sich das Nitren unzersetzt destillieren.

Dibenzhydrylanilin.



9 gr Nitren wurden in 120 cm³ Äther mit Aluminiumamalgam reduziert. Das Reduktionsprodukt wurde aus Alkohol oder noch besser aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält derart das Dibenzhydrylanilin in silberglänzenden Nadeln vom Smp. 160 bis 161°.

0,2165 gr Subst. gaben 0,7149 gr CO₂ und 0,1259 gr H₂O

0,3707 gr Subst. gaben 10,8 cm³ N₂ (18° und 723 mm)

C₃₂H₂₇N Ber. C 90,30 H 6,40 N 3,29 %

Gef. „ 90,06 „ 6,51 „ 3,26 %

Das Dibenzhydrylanilin ist eine schwache Base, die in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure etwas löslich ist, durch Wasser aber wieder ausgefällt wird¹⁾. Ein Nitrosamin liess sich nicht daraus gewinnen.

Es wurde versucht, den Körper durch Oxydation wieder in das Nitren überzuführen, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd, mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, aber ohne Erfolg.

Synthese des Dibenzhydrylanilins.

Um die Konstitution dieses Körpers zu beweisen, wurde er synthetisch hergestellt; er konnte in geringer Ausbeute erhalten werden, als 1,7 gr Benzhydrylanilin mit 1,6 gr Diphenylbrommethan mit 2 cm³ Chinolin 12 Stunden lang im Ölbad auf 150—160° erhitzt wurden. Nach Schmelzpunkt und Mischprobe ist das so erhaltene Reaktionsprodukt identisch mit oben genanntem Amin.

Diphenylketen + Tetraphenyl-N-phenylnitren.

Wenn man das Nitren mit 1 oder mit 2 Molekeln Diphenylketen auf dem Wasserbad im Kohlendioxydstrom einige Stunden erhitzt, so wird in beiden Fällen dasselbe Reaktionsprodukt erhalten, das durch Anlagern von 1 Molekel Diphenylketen an das Nitren entstanden ist. Das Reaktionsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus heissem Schwefelkohlenstoff gereinigt; weisse Nadelchen vom Smp. 203,5 – 204,5°.

¹⁾ Benzhydrylanilin gibt hingegen ein beständiges salzsaures Salz.

- I. 0,4779 gr Subst. gaben 9,60 cm³ N₂ (20° und 727 mm)
 II. 0,2558 gr Subst. gaben 4,90 cm³ N₂ (18° und 723 mm)
 C₄₆H₃₅ON¹⁾ Ber. N 2,27 %
 Gef. N I. 2,24 II. 2,14 %
 C₆₀H₄₅O₂N²⁾ Ber. N 1,73 %

Um sicher entscheiden zu können, ob 1 oder 2 Molekel Diphenylketen addiert werden, wurde schliesslich die Reaktion auch quantitativ nach einer im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode untersucht³⁾. Das Nitren wurde bei 60° mit 2 Mol. Diphenylketen zur Reaktion gebracht und nach 6-stündiger Reaktion das unveränderte Diphenylketen in Diphenylessigsäure verwandelt, deren Menge durch Titration mit Barytlauge festgestellt wurde.

Das Anlagerungsprodukt spaltet sich beim Erhitzen wieder in seine Komponenten. 1 gr des Additionsproduktes wurde bei freier Flamme geschmolzen, dann zu der heissen Masse Petroläther zugesetzt, so das Diphenylketen herausgelöst und durch Eingiessen in Anilin als Diphenylacetanilid charakterisiert, während im Rückstand das Nitren nachzuweisen war.

Weitere Reaktionen des Tetraphenyl-N-phenylnitrens.

Phenylisocyanat, Phenylsenfö, Benzylidenanilin, Diphenyldiazomethan werden an das Nitren nicht angelagert, dagegen reagiert es leicht mit Säuren und mit freiem Halogen.

Chlorwasserstoff-Additionsprodukt. Dieser Körper kann durch Kochen des Nitrens mit konz. Salzsäure, besser noch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Nitrens erhalten werden. Nach letzterer Methode erhält man ihn in Form weisser Nadelchen vom Smp. 163°. Beim Erhitzen mit Alkalien wird die Salzsäure quantitativ abgespalten.

Messung der Salzsäureabspaltung durch Erhitzen mit Barytwasser.

- 0, 3311 gr Subst. verbrauchten 7,34 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂
 C₃₅H₂₆NCl Ber. Cl 7,71 % Gef. Cl 7,86 %

Das Reaktionsprodukt, wahrscheinlich ein Aminoalkohol, schmilzt im rohen Zustand bei ungefähr 225°, wurde aber nicht weiter untersucht. Das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt gibt auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Chlorwasserstoff fast

¹⁾ 1 Mol. Nitren + 1 Mol. Keten. ²⁾ 1 Mol. Nitren + 2 Mol. Keten.

³⁾ Vergl. Dissertation E. Suter, Zürich 1919.

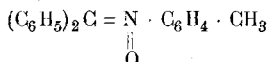
quantitativ ab, unter Rückbildung des Nitrens. Die Chlorwasserstoffmenge wurde in titriertem Barytwasser aufgefangen.

0,3730 gr Subst. verbrauchten 8,57 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂

C₃₂H₂₆NCl Ber. Cl 7,71 % Gef. Cl 8,17 %

Addition von Chlor und Brom: In Chloroformlösung nimmt das Nitren 1 Mol. Chlor resp. 1 Mol. Brom auf und es bilden sich gelbgefärbte Körper von unscharfem Schmelzpunkt, die beim Erhitzen Halogenwasserstoff abspalten, beim Behandeln mit Alkalien einen Teil des Halogens als Halogenwasserstoff abgeben.

*Diphenyl-N-p-tolynitron*¹⁾.



Zu einer Lösung von Diphenyldiazomethan in Petroläther (15 gr) wurde eine ätherische Lösung von Nitrosotoluol (10 gr) unter Kühlung hinzugefügt. Das beim Stehen ausgeschiedene Reaktionsprodukt (20,5 gr) wird zur Reinigung aus wenig Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Es resultieren schwach gelbliche Nadelchen, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,2257 gr Subst. gaben 0,6991 gr CO₂ und 0,1219 gr H₂O

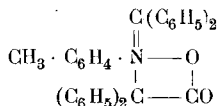
0,1611 gr Subst. gaben 7,57 cm³ N₂ (19,8° und 723 mm)

C₂₀H₁₇ON Ber. C 83,60 H 5,96 N 4,88 %

Gef. „ 83,81 „ 5,60 „ 5,21 %

Das feste Nitron ist lichtempfindlich; es tritt Bräunung ein. Das braune Zersetzungsprodukt lässt sich durch Aether wieder auflösen.

*Diphenylketendiphenyl-N-p-tolynitron*²⁾.



10 gr Diphenyl-N-p-tolynitron und 6,7 gr Diphenylketen reagieren lebhaft mit einander. Das gelbe Additionsprodukt ist in Äther und Petroläther unlöslich, lässt sich aber aus Benzol umkrystallisieren: Smp. 161° unter Kohlendioxyd-Abspaltung.

¹⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. E. Schlenker.

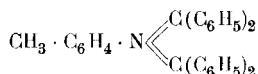
²⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. E. Schlenker.

Analyse:

0,2028 gr Subst. gaben 0,6334 gr CO₂ und 0,1048 gr H₂O

C ₃₄ H ₂₇ O ₂ N	Ber. C	84,82	H	5,61 %
	Gef. „	85,18	„	5,78 %

Tetraphenyl-N-p-tolylnitren.



5 gr Diphenylketendiphenyl-N-p-tolylnitron wurden bei 170° zersetzt. Der harzige Rückstand wird in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten fällt das Nitren aus. Gelbe Krystalle vom Smp. 118°.

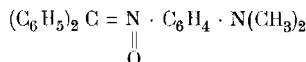
Analyse:

0,1045 gr Subst. gaben 0,3486 gr CO₂ und 0,0604 gr H₂O

C ₃₃ H ₂₇ N	Ber. C	90,62	H	6,18 %
	Gef. „	90,97	„	6,46 %

Das Nitren ist in Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther leicht löslich, schwer löslich in Alkohol.

Diphenyl-N-p-dimethylamidophenylnitron.



Da die Reaktion zwischen Diphenyldiazomethan und p-Nitrosodimethylanilin ziemlich lebhaft unter Erwärmung erfolgt, ist Kühlung nötig. Aus 24 gr rohem Diphenyldiazomethan in 100 cm³ Petroläther und 18 gr Nitrosodimethylanilin in 110 cm³ Benzol werden ca. 23 gr Nitron als gelblichgrünes Produkt erhalten (Ausbeute 60 %). Da sich der Körper schon beim Umkrystallisieren zersetzt, wurde zur Analyse mit Äther und Petroläther gut ausgewaschen. Das Nitron ist darin beinahe unlöslich. Smp. 186—187° unter Zersetzung.

Analyse:

0,2082 gr Subst. gaben 0,6107 gr CO₂ und 0,1239 gr H₂O

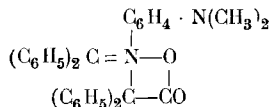
0,2516 gr Subst. gaben 20,00 cm³ N₂ (21° und 725 mm)

C ₂₁ H ₂₀ ON ₂	Ber. C	79,70	H	6,38	N	8,86 %
	Gef. „	79,99	„	6,66	„	8,80 %

Durch Kochen mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester tritt Bräunung und Verschmierung ein. Rasches Umkrystallisieren

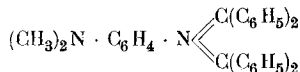
aus Essigester führte zu einem hellgrünen Produkt vom Smp. 139°, das event. ein Isomeres von unbekannter Konstitution ist.

Diphenylketen-Diphenyl-N-p-dimethylamidophenylnitron.



4,2 gr Diphenyl-N-dimethylamidophenylnitron reagieren mit 2,5 gr Diphenylketen unter Erwärmung. Nach eintägigem Stehen fiel ein gelbgrünes Additionsprodukt (vom Smp. 169° unter Kohlendioxyd-Abspaltung) aus. Es ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich mit gelber Farbe in Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Chloroform und heissem Eisessig. In heisser, konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rotbrauner Farbe; Wasser fällt daraus einen weissen Körper aus. Es wurde versucht, ihn zur Reinigung aus Chloroform und Petroläther umzukrystallisieren; es tritt aber Zersetzung ein.

Tetraphenyl-N-p-dimethylamidophenylnitren.



1,9 gr rohes Diphenylketendiphenyl-N-p-dimethylamidophenylnitron wurden bei 180° im Reagensrohr im Schwefelsäurebad zersetzt. Es findet heftige Kohlendioxyd-Abspaltung statt. Das geschmolzene Nitren krystallisiert beim Stehen unter Alkohol. Nach der Reinigung aus Aceton erhält man es in orangegelben Krystallen vom Smp. 155°.

Analyse:

0,1577 gr Subst. gaben 0,5050 gr CO₂ und 0,0917 gr H₂O

0,1844 gr Subst. gaben 9,60 cm³ N₂ (16° und 711 mm)

C₃₄H₃₀N₂ Ber. C 87,50 H 6,49 N 6,01 %

Gef. „ 87,34 „ 6,51 „ 5,75 %

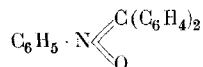
Versuche mit Diphenyl-N-methylnitron.¹⁾

Dieses Nitron reagiert ebenfalls mit Diphenylketen, liefert aber kein krystallisiertes Anlagerungsprodukt. Durch Erhitzen des rohen Anlagerungsproduktes zur Abspaltung von Kohlendioxyd konnte kein krystallisiertes Nitren erhalten werden.

¹⁾ Dargestellt nach *Alessandri C. 1915, I. 672.*

II. Versuche mit anderen Diazoverbindungen.

Diphenylen-N-phenylnitron.



Zur Darstellung des Nitrons verwendet man reines Diphenylen-diazomethan¹⁾, da sonst die Reinigung des Nitrons schwierig ist. Die Reaktion verläuft mässig rasch. Das Nitron wird durch Umkrystallisieren aus Benzol und Fällen mit Petroläther gereinigt: lange, tiefgelbe Nadeln vom Smp. 192—193° unter Zersetzung.

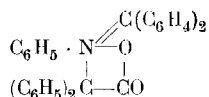
0,3176 gr Subst. gaben 14,01 cm³ N₂ (20° und 729 mm)

C₁₉H₁₃ON Ber. N 5,17% Gef. 4,93%

Aufspaltung mit Phenylhydrazin. 5,4 gr Nitron mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 2 Tage lang gekocht, ergaben gelbe Krystalle von Fluorenonphenylhydrazon, Smp. 151—152°.

Zersetzung in der Hitze. 6 gr Nitron wurden in 10 cm³ Benzol im Bombenrohr auf 250° erhitzt und hierauf im Hochvakuum destilliert (Druck 0,05 mm); dabei wurde etwas Anilin und zirka 2,6 gr Fluorenon neben noch harzigen Produkten erhalten.

Diphenylketendiphenylen-N-phenylnitron.



16,2 gr Diphenylen-N-phenylnitron und 14,5 gr Diphenylketen in Benzol und absolutem Äther reagieren unter Erwärmung. Das Additionsprodukt fällt als gelbes Pulver aus (22,5 gr). Zur Entfernung einer dunkelgelben Verunreinigung wird mit viel Äther ausgewaschen. Es verbleibt ein schwachgelbes Pulver (heller ge-

¹⁾ Bei der Darstellung von Diphenylen-diazomethan nach *Staudinger* und *Gaule*, B. 49, 1951 (1916) wurde die auffallende Beobachtung gemacht, dass ganz reines umkrystallisiertes Fluorenonhydrazon nicht autoxydierbar ist, dass man aber aus dem rohen Produkt das Diphenylen-diazomethan sehr leicht erhalten kann. Welche Verunreinigung bei dem Autoxydationsprozess als Katalysator wirkt, konnte trotz sehr vieler Versuche nicht festgestellt werden.

färbt als das Ketensadditionsprodukt an Diphenyl-N-phenylnitron) vom Smp. 157—158° unter Kohlendioxyd-Abspaltung und Grünfärbung.

Analyse:

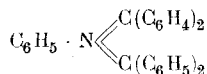
0,2091 gr Subst. gaben 0,6507 gr CO₂ und 0,0923 gr H₂O

0,2316 gr. Subst. gaben 6,72 cm³ N₂ (19° und 724 mm).

C ₃₃ H ₂₃ O ₂ N	Ber. C 85,13	H 4,98	N 3,01 %
	Gef. „ 84,87	„ 4,94	„ 3,23 %

In Eisessig löst sich das Diphenylketendiphenylen-N-phenylnitron unter Kohlensäureabspaltung. Durch Fällen mit Wasser resultieren gelbe Nadelchen vom Smp. 124°. In konz. Schwefelsäure löst es sich ebenfalls mit schöner roter Farbe.

Diphenylendiphenyl-N-phenylnitren.



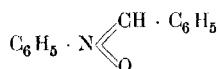
Das Additionsprodukt von 1 Mol. Diphenylketen und Diphenylen-N-phenylnitron spaltet sehr leicht Kohlendioxyd ab und zwar werden nach quantitativen Messungen ca. drei Viertel der berechneten Menge abgegeben. Die Kohlendioxydabspaltung erfolgt schon bei längerem Kochen in Chloroform- und Benzollösung, ja schon bei längerem Stehen des Produktes mit Chloroform in der Kälte. Hierbei nehmen die Lösungen eine prächtig grüne Farbe an, ähnlich der des Malachitgrüns, die von obigem Nitren herrührt. Die Reindarstellung des Nitrens ist aber schwierig; man erhält in der Regel nicht krystallisierte, tiefgrüne Produkte. Einmal wohl deshalb, weil das Nitren sich nicht quantitativ bildet, dann weil es beim längeren Kochen in Lösung in einen farblosen Körper umgewandelt wird und schliesslich, weil es auch gegen Licht recht empfindlich ist. Dagegen zeigten besondere Versuche, dass der Körper nicht autoxydabel ist.

Zur Isolierung eines einigermaßen reinen Produktes wurde wie folgt verfahren: 15 gr des Anlagerungsproduktes werden mit 60 cm³ Benzol am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht, wobei eine tief dunkelgrüne Lösung entsteht. Das Benzol wird möglichst rasch im Vakuum abgesaugt, die zurückbleibende grüne zähe Masse in wenig Äther aufgenommen, etwas tiefsiedender

Petroläther zugefügt. Beim Abkühlen dieser Lösung auf -80° fällt ein grüner amorpher Körper aus, der auf einer gekühlten Nutsche abgesaugt und in kaltem Petroläther gewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde noch dreimal auf diese Weise umgefällt. Das erhaltene grüne Pulver ist nach den Analysen noch kein reines Nitren und auch andere Reinigungsmethoden führten nicht zu einer reinen Substanz. Das Produkt schmilzt sehr unscharf bei $90-100^{\circ}$ zu einer tiefgrünen Flüssigkeit.

In seinen Reaktionen verhält sich der Körper wie die anderen Nitrene. Säuren sowie Halogen wirken leicht darauf ein, ebenso lässt er sich sehr leicht zu einem farblosen Körper reduzieren und schliesslich wird auch Diphenylketen glatt angelagert. Das farblose Diphenylketenadditionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 250° ; es konnte aber nicht in reinem Zustande erhalten werden, ebenso wenig wie die anderen Reaktionsprodukte. Bei längerem Kochen in Benzol wird das grüne Produkt in einen farblosen Körper vom Smp. $216-217^{\circ}$ verwandelt, der dem Nitren isomer ist, dessen Konstitution aber noch nicht aufgeklärt werden konnte.

*Phenyl-N-phenylnitron.*¹⁾



Phenyldiazomethan und Nitrosobenzol reagieren in benzolischer Lösung sehr lebhaft. Das ausfallende weisse Nitron zeigt nach der Reinigung den Smp. $112-113^{\circ}$. Es ist identisch mit dem zuerst von *Bamberger*²⁾ aus Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin dargestellten Produkt³⁾.

Zersetzung des Phenyl-N-phenylnitrons in der Hitze.

Erhitzt man das Nitron, so tritt lebhaftere Zersetzung ein, die allerdings etwas geringer ist, als bei dem Diphenyl-N-phenylnitron.

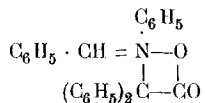
1) Phenyldiazomethan reagiert mit p-Nitrosodimethylanilin langsam. Durch Fällen mit Petroläther erhält man hellgrüne Blättchen vom Smp. $138-140^{\circ}$: Phenyl-N-p-dimethylamidophenylnitron, das nicht untersucht wurde.

2) B. 27, 1556 (1894).

3) Das Phenylnitron durch Oxydation von Benzylidenanilin mit H_2O_2 oder HgO zu erhalten, gelang nicht.

Es destilliert reichlich Benzaldehyd (1,4 gr aus 6 gr) über, ferner entsteht etwas Nitrosobenzol und weiter 2,2 gr eines Gemisches von Benzylidenanilin und Azobenzol; endlich wurden als höchst-siedender Anteil 0,5 gr Benzanilid erhalten. Erhitzt man das Nitron im Bombenrohr in Benzollösung auf 250°, so ist der Zerfall ungefähr der gleiche.

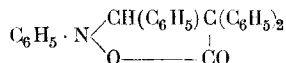
Diphenylketen + Phenyl-N-phenylnitron.



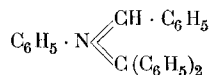
Die beiden Komponenten reagieren unverdünnt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung miteinander. Aus 11 gr Phenyl-N-phenylnitron in Benzol und 11 gr Diphenylketen in absolutem Äther werden 15,5 gr des Additionsproduktes erhalten, das sich als schwerlösliches weisses Pulver ausscheidet. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und wird zur Reinigung nur mit Äther ausgekocht. Weisses Pulver vom Smp. 186–190° unter Kohlendioxydentwicklung.

0,2678 gr Subst. gaben	0,8112 gr CO ₂ und	0,1299 gr H ₂ O
0,2175 gr Subst. gaben	0,6589 gr CO ₂ und	0,1070 gr H ₂ O
0,4285 gr Subst. gaben	13,86 cm ³ N ₂ (21° und 728 mm)	
C ₂₇ H ₂₁ O ₂ N Ber.	C 82,83	H 5,41
Gef. „	82,61, 82,62	„ 5,43, 5,50
		N 3,58 %
		„ 3,63 %

Die Mutterlauge riecht nach Benzaldehyd. Beim Stehen scheiden sich weisse Krystalle vom Smp. 223° aus, die eventuell ein Umlagerungsprodukt des Fünfringes folgender Konstitution darstellen. Dieser Körper soll noch weiter untersucht werden.



Triphenyl-N-phenylnitren.



Das Additionsprodukt von Diphenylketen und Phenyl-N-phenylnitron gibt beim Erhitzen 22,6 % Kohlendioxyd ab, wie durch Auffangen der abgespaltenen Kohlensäure in Barytlauge festgestellt wurde. Die Nitrenbildung ist also keine vollständige.

Man erhält das oben formulierte Nitren, wenn man das Anlagerungsprodukt rasch auf 215° erhitzt und, nachdem die Kohlendioxyd-Abspaltung beendet ist, die entstehende braune Schmiere in heissem Methylalkohol aufnimmt, wobei sich das Nitren beim Abkühlen ausscheidet. Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird es in schwach gelbgefärbten Krystallen erhalten, die bei 105—106° schmelzen. Ausbeute ca. 50 %.

0,1867 gr Subst. gaben 0,6132 gr CO₂ und 0,0992 gr H₂O

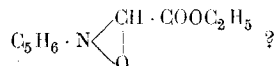
0,2187 gr Subst. gaben 8,03 cm³ N₂ (20° und 720 mm)

C₂₆H₂₁N Ber. C 89,87 H 6,10 N 4,03 %

Gef. „ 89,58 „ 5,95 „ 4,05 %

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge fällt beim Einengen eine Schmiere aus, die allmählich fest wird und aus der sich der bei 223° schmelzende Körper gewinnen lässt, der event. das Umlagerungsprodukt darstellt, sodass neben der Kohlensäureabspaltung ungefähr ein Drittel des Produktes umgelagert wird.

Diazoessigsäureäthylester + Nitrosobenzol. ¹⁾



Beide Komponenten reagieren recht träge miteinander. 5,7 gr Ester wurden mit der berechneten Menge Nitrosobenzol unter Zusatz von 25 cm³ Aether 12 Std. am Rückflusskühler erhitzt, danach ist die Farbe des Nitrosobenzols verschwunden. Beim Absaugen verblieb ein dickes rotgelbes Oel, das nicht weiter gereinigt werden konnte, da es nicht zum Krystallisieren zu bringen war und auch bei der Destillation im absoluten Vakuum sich zersetzte. Als 10 gr des Oels einer Vakuumdestillation bei 12 mm Druck unterworfen wurden, liess sich ca. 1 gr Glyoxylsäureäthylester erhalten, der als Phenylhydrazon vom Smp. 130—131° nachgewiesen wurde; ferner 2,6 gr Azobenzol.

Ein Versuch, das Reaktionsprodukt durch Anlagerung von Diphenylketen zu charakterisieren, führte nicht zum Ziel. Es trat beim Vermischen mit Diphenylketen keine Erwärmung ein, ein krystallisiertes Produkt schied sich auch bei längerem Stehen nicht aus.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule.

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. Jacques Favre.

Zur Kenntnis der elektrochemischen Oxydation des Phenols und der Kresole

von

Fr. Fichter und Franz Ackermann.

(26. IX. 18.)

Durch die bisherigen Untersuchungen¹⁾ über die elektrochemische Oxydation des Phenols war festgestellt, dass bei genügender Konzentration des Depolarisators und bei genügend niedriger Stromdichte zunächst zwei Diphenole, das o, p'-Diphenol und das p, p'-Diphenol entstehen, die als Zwischenprodukte für die Bildung von Brenzcatechin und von Hydrochinon zu betrachten sind²⁾. Arbeitet man ohne Diaphragma, so wird durch die Kathodenwirkung das System Chinon-Hydrochinon konserviert, sodass es nicht zur Weiteroxydation des Chinons kommt. Eine ähnliche Schutzwirkung ist dem Brenzcatechin versagt. In einem späteren Stadium der Elektrolyse, wenn das Phenol verschwunden ist, findet man darum nur noch Hydrochinon neben ganz wenig Brenzcatechin vor. Neben den Diphenolen bildet sich am Anfang der Elektrolyse noch ein Anhydrierungsprodukt aus Brenzcatechin und Phenol, der o-Oxyphenyläther.

Durch die Untersuchungen von R. Kempf³⁾ ist der weitere Abbau des Chinons an einer Bleisuperoxydanode bekannt geworden. Was aus dem Brenzcatechin wird, war noch ebenso unaufgeklärt, wie das Mengenverhältnis von Brenzcatechin und Hydrochinon, das Auftreten kleiner Mengen von flüchtigen Fettsäuren, und die Natur der hochmolekularen, hochsiedenden Begleiter der Diphenole⁴⁾. Anschliessend prüften wir dann nochmals und eingehender als früher⁵⁾ die elektrochemische Oxydation von o- und p-Kresol.

¹⁾ Fr. Fichter und R. Stocker, B. **47**, 2003 (1914), im Folgenden als *St.* zitiert; Fr. Fichter und E. Brunner, Bl. [4] **19**, 281 (1916), im Folgenden als *Br.* zitiert.

²⁾ Ob Brenzcatechin und Hydrochinon auch unmittelbar aus Phenol entstehen, ist noch nicht entschieden.

³⁾ J. pr. [2] **83**, 329 (1911).

⁴⁾ Vergl. das Schema der Oxydationsprodukte bei Fr. Fichter, L'oxydation électrochimique des combinaisons organiques, Bull. Soc. vaud. Scienc. nat. **51**, 525 (1917). ⁵⁾ *St.* 2017.

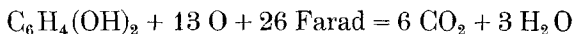
A. Elektrochemische Oxydation des Brenzcatechins.

Unterwirft man Brenzcatechin in schwefelsaurer Lösung an Bleisuperoxydanoden der elektrochemischen Oxydation, so verläuft der Versuch verschieden, je nachdem ohne oder mit Diaphragma gearbeitet wird; denn im ersten Fall veranlasst die Bleikathode Reduktionswirkungen, die das Ausgangsmaterial oder einzelne Zwischenprodukte betreffen können. Trotz dieser Komplikation haben wir doch im allgemeinen das Arbeiten ohne Diaphragma vorgezogen, denn die einfachere Apparatur erleichtert Gasmessungen, und die Schutzwirkung der Kathode vergrößert die Ausbeute an Zwischenprodukten.

1. Oxydationsversuche ohne Diaphragma.

Der Apparat bestand bei diesen wie bei den meisten folgenden Versuchen entweder aus einem Glasbecher, an dessen Wandung die Bleianode liegt, oder aus einem Bleibecker; die anodische Stromdichte war 0,02 Amp./cm². Als Kathode diente ein zentral angeordneter Bleikolben. Zur Anwendung kam in der Regel eine Lösung von 5,5 gr Brenzcatechin (1/20 Mol) in 60 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure, entsprechend einer Konzentration von 0,833 Mol C₆H₄(OH)₂ im Liter. Die Wahl von Schwefelsäure als Elektrolyt erlaubt eine sehr bequeme Aufarbeitung. Man erhält dieselben Endprodukte, wenn man Brenzcatechin in Ammoniumsulfatlösung oxydiert, aber am Anfang tritt starke Dunkelfärbung und Abscheidung humusartiger Stoffe ein.

Eine grosse Schwierigkeit für die Trennung der verschiedenen Produkte bildet unangegriffenes Brenzcatechin, denn die Fällung desselben mit basischem Bleiacetat bringt Schwierigkeiten durch die Essigsäure, und die Zerstörung des Brenzcatechins durch Oxydation am Luftsauerstoff, durch wiederholtes Abdampfen im Wasserbad, ist äusserst zeitraubend. Wir zogen es deshalb meist vor, die Elektrolyse bis zum Verschwinden des Brenzcatechins fortzusetzen. Statt der für 5,5 gr nach der bei völliger Zerstörung geltenden Gleichung



berechneten 34,85 Amp.-Stunden sind dazu etwa 55 Amp.-Stunden erforderlich. Die durch Gasanalyse kontrollierte Stromausnützung ist anfänglich 97–98%, sinkt aber schon nach 8 Amp.-Stunden auf etwa 90%.

Neben Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (dessen Menge höchstens 1/20 von der des Kohlendioxyds beträgt) findet man nun regel-

mässig etwas flüchtige Säuren, die durch Abdestillieren von 500 cm³ des auf 600 cm³ aufgefüllten Elektrolyten getrennt wurden, und welche durch den Geruch nach Buttersäure ausgezeichnet sind. Wir werden im Abschnitt C näher darauf eingehen.

Nach dem Abdestillieren wird aus der Lösung mit einem Überschuss von Baryumhydroxyd das Sulfation ausgefällt, und unmittelbar anschliessend in der Hitze durch Kohlendioxyd das überschüssige Baryumhydroxyd entfernt; man filtriert den Gesamtniederschlag ab und gewinnt durch Einengen ein ziemlich schwer lösliches Baryumsalz, das, mit Schwefelsäure zersetzt, reine Bernsteinsäure (1,14 gr) vom Smp. 184,5° liefert.

C ₄ H ₆ O ₄	Ber. C 40,66 %	H 5,12 %
	Gef. „ 40,71 %	„ 5,19 %

Dieser Befund steht in voller Übereinstimmung mit den alten Versuchen von *Drechsel*¹⁾ am Phenol, mit den neueren Versuchen von *R. Kempf* am Chinon und mit eigenen Beobachtungen am Hydrochinon. Elektrolysiert man ohne Diaphragma bezw. mit Wechselstrom, so wird das eigentliche Oxydationsprodukt Maleinsäure bezw. Fumarsäure an der Kathode zu Bernsteinsäure reduziert. Der allmählich ansteigende Wasserstoffverbrauch ist bei der Gasanalyse leicht festzustellen. Die Bernsteinsäure ist gegen weitere elektrochemische Oxydation recht beständig.

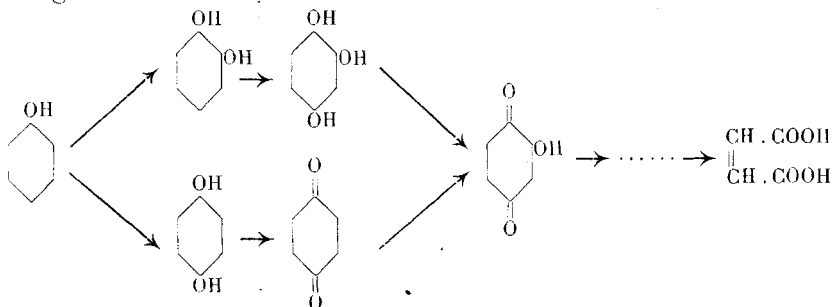
2. Oxydationsversuche mit Diaphragma.

Bei der Oxydation von 11 gr Brenzcatechin in 120 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure mit 0,02 Amp./cm² anodischer Stromdichte und mit einer Strommenge von 54,7 (statt 69,7 nach obiger Gleichung) Amp.-Stunden erhielten wir beim Abdestillieren des Elektrolyten auf 1/6 seines Voluméns nur untergeordnete Mengen flüchtiger Säure, die aber keine Spur von Buttersäuregeruch aufwies. Aus dem Rückstand, der durch langwieriges wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbad von noch unangegriffenem Brenzcatechin befreit wurde, liess sich nach dem Herausschaffen der Schwefelsäure Fumarsäure isolieren, die bei 203° zu sublimieren begann und bei höherer Temperatur verkohlte.

C ₄ H ₄ O ₄	Ber. C 41,37 %	H 3,47 %
	Gef. „ 41,27 %	„ 3,38 %

¹⁾ J. pr. [2] 29, 229 (1884).

R. Kempf¹⁾ hat bei der elektrolytischen Weiteroxydation des Chinons Maleinsäure erhalten, während hier Fumarsäure sich ergab. Aber schon Kempf, dessen Theorien über den Oxydationsprozess wir freilich nicht in allen Stücken zu folgen vermögen, hat angenommen, dass die Maleinsäure sich unter den angewandten Bedingungen z. T. in Fumarsäure umwandle, weil er als weiteres Oxydationsprodukt Traubensäure fand. Bei der Leichtigkeit der Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure bei höherer Temperatur dürften an der arbeitenden Anode die nötigen Vorbedingungen zum Übergang in die stabilere Form vorhanden sein. Auf jeden Fall wäre es verkehrt, aus den vorliegenden Beobachtungen den Schluss zu ziehen, Maleinsäure sei das Oxydationsprodukt des Systems Hydrochinon-Chinon, Fumarsäure das Oxydationsprodukt des Brenzcatechins. Wir müssen im Gegenteil folgern, dass, mit Ausnahme der nach Buttersäure riechenden flüchtigen Fettsäuren, die elektrochemische Oxydation aus Brenzcatechin dasselbe Produkt erzeugt wie aus Hydrochinon-Chinon, und dass demnach die Reaktion über dieselben Zwischenstufen verläuft. Am wahrscheinlichsten ist ein Schema, das durch Eintritt einer Hydroxylgruppe die getrennten Oxydationswege vereinigt:



wobei freilich noch Zwischenglieder fehlen. In der Tat gab auch Oxyhydrochinon, in unserem Apparat oxydiert, Bernsteinsäure, dagegen keinen Buttersäuregeruch. Die ebenfalls diskutierbare Annahme, Brenzcatechin werde zunächst zu o-Chinon oxydiert, ist unzulässig, denn letzteres liefert bei der elektrochemischen Oxydation nur Ameisensäure²⁾.

¹⁾ J. pr. [2] **83**, 329 (1911).

²⁾ Bezügl. der Einzelheiten dieser Versuche vergl. F. Ackermann, Diss. Basel 1918.

B. Das Mengenverhältnis zwischen Brenzcatechin und Hydrochinon.

Die Frage, ob bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols hauptsächlich die p-Stelle angegriffen wird, oder ob, wie bei der sonst so ähnlichen Oxydation mit Wasserstoffperoxyd¹⁾, zwar das primäre Hauptprodukt Brenzcatechin ist, das aber unter den Bedingungen des elektrochemischen Versuchs rasch weiter oxydiert wird, suchten wir auf verschiedenen Wegen zu beantworten.

1. Potentialmessungen.

Das Verhältnis der Oxydierbarkeit von Hydrochinon und Brenzcatechin wird am sichersten durch ihre Reduktionspotentiale gemessen.

Eine graue Platinelektrode in 2-n. Schwefelsäure bildete den positiven, eine Normal-Calomelektrode den negativen Pol einer Kette, deren elektromotorische Kraft bei 18°, unter Vermittlung eines Blei-Akkumulators und eines Ostwaldschen Dekadenrheostats, mit der elektromotorischen Kraft eines Cadmium-Normalelements verglichen wurde. Als Nullinstrument diente ein kleines Galvanometer von Gebrüder *Ruhstrat* in Göttingen (Empfindlichkeit: $1^0 = 5 \times 10^{-6}$ Amp.). Der Zusatz von Brenzcatechin oder von Hydrochinon veranlasste dann eine Depolarisation, deren Abhängigkeit von der Konzentration Tabelle 1 zeigt.

Tabelle I.

Kette Pt / 2-n. H_2SO_4 / n. KCl / Hg_2Cl_2 / Hg.
E. M. K. 0,286 Volt, ϵ_h der Pt-elektrode + 0,571 Volt

Konzentration Mol/Lit.	Brenzcatechin		Hydrochinon	
	E. M. K.	ϵ_h	E. M. K.	ϵ_h
	Volt		Volt	
0,0015	0,277	+ 0,562	0,270	+ 0,555
0,003	0,272	0,558	0,266	0,551
0,006	0,269	0,554	0,265	0,550
0,0125	0,266	0,551	0,263	0,548
0,025	0,263	0,548	0,260	0,545
0,05	0,259	0,545	0,259	0,544
0,1	0,256	0,541	0,257	0,542
0,2	0,253	0,538	0,256	0,541
0,4	0,249	0,534	0,254	0,539

¹⁾ C. F. Cross, E. J. Bevan, *Th. Heiberg*, B. **33**, 2015 (1900); *Martinon*, Bl. [2] **43**, 156 (1885).

Bei grosser Verdünnung ist Hydrochinon das wirksamere Depolarisationsmittel, aber von 0,05 Mol/Lit. an aufwärts kehren sich die Verhältnisse um. Man dürfte nebeneinander in einem Liter der frisch elektrolysierten Lösung etwa 5,5 gr Brenzcatechin neben ebensoviel Hydrochinon, aber höchstens 11 gr Brenzcatechin neben 22 gr Hydrochinon erwarten. Ausserdem könnte eine grosse Menge des letzteren noch in Form von Chinhydron unlöslich ausgeschieden sein, während eine analoge „Dauerform“ beim Brenzcatechin fehlt.

Eine parallel durchgeführte Serie von Potentialmessungen in neutraler Lösung zeigt Tabelle II.

Tabelle II.

Kette Pt/n. KCl/Hg₂Cl₂/Hg
E. M. K. + 0,013 Volt, ϵ_h der Pt-elektrode + 0,298 Volt

Konzentration Mol/Lit.	Phenol		Brenzcatechin		Hydrochinon	
	E. M. K.	ϵ_h	E. M. K.	ϵ_h	E. M. K.	ϵ_h
	Volt		Volt		Volt	
0,0015	+ 0,013	+ 0,298	- 0,034	+ 0,251	- 0,004	+ 0,281
0,003	+ 0,013	0,298	- 0,044	0,241	- 0,006	0,279
0,006	+ 0,012	0,297	- 0,051	0,234	- 0,009	0,276
0,0125	+ 0,012	0,297	- 0,053	0,232	- 0,013	0,272
0,025	+ 0,010	0,295	- 0,055	0,230	- 0,017	0,268
0,05	+ 0,008	0,293	- 0,059	0,226	- 0,021	0,264
0,1	+ 0,006	0,291	- 0,068	0,217	- 0,025	0,260
0,2	+ 0,005	0,290	- 0,068	0,217	- 0,027	0,258
0,4	+ 0,004	0,289	- 0,068	0,217	- 0,034	0,251

In saurer Lösung wirkt Phenol nicht messbar depolarisierend, in neutraler nur wenig. Dagegen zeigt sich, dass unter diesen Umständen Brenzcatechin durchweg viel stärker oxydiert wird als Hydrochinon, sodass also die Aussichten zur Isolierung von Brenzcatechin sich erheblich verschlechtern.

Noch energischere Depolarisation zeigen die Lösungen bei Zusatz eines Tropfens Kaliumhydroxydlösung, wobei sogar das Phenol das Potential um 0,037 Volt herabdrückt. Aus den älteren Versuchen von *Bartoli* und *Papasogli*¹⁾ lässt sich ersehen, dass nur amorphe, schlecht charakterisierbare Stoffe erhalten werden, wenn

¹⁾ G. 14, 103 (1884).

die elektrochemische Oxydation des Phenols in alkalischer Lösung erfolgt. Indes gelang es uns, durch Anwendung einer Quecksilberanode und einer Tonzelle aus der Lösung von Phenol in n. Natriumhydroxyd die von *O. Dimroth*¹⁾ beschriebenen Mercurierungsprodukte elektrochemisch darzustellen, die aus der Reaktionsmasse als o-Oxyphenylmercurichlorid, als p-Oxyphenylmercurichlorid und als Oxyphenyldimercurichlorid isoliert wurden.

Eine letzte Reihe von Messungen (Tabelle III) berücksichtigt die Verhältnisse der eigentlichen Oxydationsversuche, indem das Potential einer arbeitenden Bleidioxidanode in Schwefelsäure allein und unter Zusatz der drei Depolarisatoren bei wachsender Stromdichte ermittelt wurde. Man muss dabei rasch verfahren, denn die Oxydationsprodukte des Phenols und des Brenzcatechins bilden eine unlösliche Haut auf der Anode, die jede Messung illusorisch macht. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse beim Hydrochinon, indem die sich ausscheidenden strahlenartig herauswachsenden Nadeln des grünen Chinhydrons Lücken zur Benetzung offen lassen.

Tabelle III.

Anode: PbO_2 Elektrolyt: n. H_2SO_4 .
Konzentration des Depolarisators: 0,2 Mol/Lit. Temp. 18°.

Stromdichte Amp./cm ²	n. H_2SO_4 E M. K. ϵ_h Volt		Phenol E. M. K. ϵ_h		Brenzcatechin E. M. K. ϵ_h		Hydrochinon E. M. K. ϵ_h	
0,005	1,76	+ 2,04	1,34	+ 1,62	0,92	+ 1,20	1,08	+ 1,36
0,01	1,79	2,06	1,37	1,65	0,97	1,25	1,11	1,39
0,02	1,81	2,09	1,41	1,69	0,99	1,27	1,14	1,42
0,03	1,82	2,10	1,42	1,70	1,03	1,31	1,15	1,43
0,04	1,84	2,12	1,44	1,72	1,05	1,33	1,18	1,46
0,05	1,87	2,15	1,45	1,73	1,08	1,36	1,19	1,47

Auch hier zeigt sich durchweg schlagend, dass Brenzcatechin am stärksten depolarisierend wirkt.

Aus allen Potentialmessungen ist demnach der Schluss zu ziehen, dass das Verhältnis Brenzcatechin: Hydrochinon, das am Ende der Elektrolyse in der Lösung vorliegt, nichts aussagen kann über das Verhältnis, in dem die beiden Isomeren entstehen.

¹⁾ B. 31, 2154 (1898); 32, 758 (1899); 35, 2853 (1902).

Denn das Brenzcatechin wird sofort nach seiner Bildung weiteroxydiert, und nur in saurer Lösung kann eine geringe Konzentration davon neben einer höhern von Hydrochinon erhalten bleiben.

2. Bestimmung der Kohlendioxydausbeute.

Der Plan zu diesen Versuchen gründete sich auf folgende Überlegung: Brenzcatechin und Hydrochinon geben bei der elektrochemischen Oxydation Kohlendioxyd, und zwar das erste viel mehr als das zweite. Bestimmt man nun die Kohlendioxydausbeute aus Phenol unter den gleichen Umständen, so kann man daraus auf das Mengenverhältnis der isomeren Dioxybenzole zurückschliessen.

Bei der Messung der Ausbeute an Kohlendioxyd spielen sowohl Apparatur als auch Strommenge eine Rolle, wie folgende Versuche mit Brenzcatechin zeigen.

Tabelle IV.

5,5 gr Brenzcatechin, 60 cm³ 0,5 - n. H₂SO₄, Bleianode, anodische Stromdichte 0,02 Amp./cm².

Strommenge in Amp.-Std.	1	6	13,4 ¹⁾
a) ohne Diaphragma			
gr CO ₂ Gesamt	0,1566	1,3326	3,1961
gr CO ₂ /Amp.-Stde.	0,1566	0,2221	0,2385
b) mit Diaphragma			
gr CO ₂ Gesamt	0,1712	1,4514	3,3234
gr CO ₂ /Amp.-Stde.	0,1712	0,2419	0,2480

Mit steigender Strommenge wächst die Stromausbeute an CO₂; die Kathode mildert die Oxydation erheblich und erlaubt, einen grössern Teil des Brenzcatechins in wasserlösliche flüssige und feste Produkte zu verwandeln.

Für die Vergleichsversuche wurde durchweg eine anodische Stromdichte von 0,02 Amp./cm² und eine Konzentration von 1,5 gr Ausgangsmaterial auf 30 cm³ 0,5 - n. Schwefelsäure angewandt. Die Strommenge betrug beim Phenol 10 Amp.-Stunden, bei den beiden Dioxybenzolen 5 Amp.-Stunden.

¹⁾ Etwas mehr als ein Drittel der zur völligen Zerstörung berechneten.

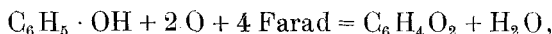
Tabelle V.

Ausgangsmaterial	Phenol	Brenzcatechin	Hydrochinon
gr CO ₂	1,1141	1,0435	0,1193

Die Summe der Kohlendioxydausbeuten aus Brenzcatechin und Hydrochinon (1,1628 gr) ist fast genau gleich der Kohlendioxydausbeute aus Phenol. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass bei der Phenolelektrolyse ungefähr gleichviel Brenzcatechin und Hydrochinon entstehen.

3. Direkte Bestimmung des Hydrochinons.

Früher¹⁾ wurde ein Ausbeutemaximum für Hydrochinon bei einer Stromdichte von 0,0025 Amp./cm² beobachtet, aber nicht näher begründet. Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und ergänzt durch die gleichzeitige Bestimmung der Diphenole, die sich als unlösliche Harze ausscheiden, und des gasförmig entweichenden Kohlendioxyds. In allen Versuchen wurden 1,5 gr Phenol auf 30 cm³ 2-n. Schwefelsäure und eine Strommenge von 1,7 Amp.-Stunden, entsprechend der Gleichung



angewandt. Am Schluss des Versuchs wurde mit Schwefeldioxyd behandelt, um Chinon und Chinhydron in Hydrochinon überzuführen.

Tabelle VI.

Stoffausbeute in gr an	Stromdichte in Amp./cm ²				
	0,00125	0,0025	0,005	0,01	0,02
Hydrochinon	0,34	0,40	0,33	0,31	0,28
Kohlendioxyd	0,0985	0,1271	0,1325	0,1494	0,1546
Diphenole (Harz)	0,22	0,30	0,44	0,33	0,29

Sobald die Stromdichte soweit gestiegen ist, um die Oxydation überhaupt zu ermöglichen, so wächst die Ausbeute an Hydro-

¹⁾ St. 2015.

chinon und erreicht beim zweiten Versuch (in Übereinstimmung mit dem frühern Befund) ihr Maximum. Bei weiterer Steigerung aber fällt auch das Hydrochinon in immer stärkerem Masse der Zerstörung unter Bildung von Kohlendioxyd anheim, weshalb nur noch die Ausbeute an jenem ansteigt. Für die Bestimmung der Menge des Brenzcatechins genügen indes diese Versuche nicht. Denn erstens steckt zukünftiges Brenzcatechin in Form des o, p'-Diphenols und des o-Oxyphenyläthers im „Harz“, zweitens konnte das tatsächlich vorhandene Brenzcatechin wegen seiner geringen Menge nicht bestimmt werden, und drittens ist von seinen weiteren Abbauprodukten nur das Kohlendioxyd gemessen worden. Die Versuchsreihe widerspricht nicht der Annahme von der Bildung gleicher Mengen der beiden Isomeren, aber sie bringt auch keine Stütze dafür.

C. Die flüchtigen Fettsäuren aus Brenzcatechin.

E. Drechsel hat bei der Wechselstromelektrolyse des Phenols die Bildung von Buttersäure und Valeriansäure neben Ameisensäure wahrscheinlich gemacht. Ameisensäure ist ein bei elektrolitischen Oxydationen sehr häufig anzutreffendes Abbauprodukt; aber das Auftreten von Buttersäure und Valeriansäure bedarf der Aufklärung.

Wir machten nun die Beobachtung, dass der Geruch nach Buttersäure regelmässig bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols auftritt, sobald man ohne Diaphragma arbeitet, dass er aber viel stärker zu bemerken ist, wenn Brenzcatechin unter denselben Bedingungen elektrolysiert wird. Die Menge dieser Fettsäuren ist indes sehr klein; wir haben sie, wie im Abschnitt A geschildert, jeweils durch Destillation mit Wasserdampf getrennt und dann mit Barytlösung titriert. Tabelle VII gibt einen Überblick der Veränderung der Ausbeute im Verlauf der Elektrolyse.

Tabelle VII.

5,5 gr Brenzcatechin in 60 cm³ 0,5-n. H₂SO₄. Anodische Stromdichte 0,02 Amp./cm².

Strommenge in Amp.-Stdn	3,35	6,7	10,05	12,0	13,4	20,1	26,8	56,0
Säuremenge in cm ³ 0,1-n.	2,83	4,08	4,37	4,68	5,03	5,01	5,02	3,92

Die flüchtigen Säuren entstehen demnach nur in der ersten Periode der Elektrolyse, und ihre Menge verändert sich später nicht mehr. Man kann die sehr bescheidene Ausbeute durch Erhöhung der Konzentration des Brenzcatechins auf das Anderthalbfache steigern; die Konzentration der Schwefelsäure hat keinen Einfluss.

Zur richtigen Wertung der Ausbeutezahlen ist noch zu sagen, dass es sich keineswegs um eine einzelne reine Fettsäure handelt, sondern dass das am Buttersäuregeruch kenntliche höhere Homologe mit niedrigen Homologen, vermutlich mit der unvermeidlichen Ameisensäure, gemischt ist, wie die Analyse des Silbersalzes beweist (gef. 60,05 und 60,30% Ag, ber. für Butyrat 55,35, für Propionat 59,62, für Acetat 64,63, für Formiat 70,56% Ag).

Da die „Buttersäure“ nur aus Brenzcatechin, nicht aber aus Hydrochinon erhalten wird, so stellt sie tatsächlich ein für das Brenzcatechin charakteristisches Elektrolysenprodukt vor. Leider lässt es sich nicht zur Bestimmung der Brenzcatechinausbeute aus Phenol verwenden; die stets vorhandene, auch aus Hydrochinon entstehende Ameisensäure stört. Weil die „Buttersäure“ nur bei Mitwirkung der Kathode entsteht, so verdankt sie ihre Bildung entweder der Reduktion eines ersten Oxydationsproduktes des Brenzcatechins, oder der Oxydation eines ersten Reduktionsproduktes desselben. Die erste Annahme kann nicht richtig sein, denn Oxyhydrochinon gibt bei der Elektrolyse keine Buttersäure. So bleibt nur die zweite Möglichkeit bestehen: Reduktion von Brenzcatechin und nachherige Oxydation des Hydrierungsproduktes.

In der Tat fanden wir, dass an gut präparierten Bleikathoden, und noch viel rascher an frisch und dick platinieren Platin-kathoden Brenzcatechin elektrolytisch entwickelten Wasserstoff verbraucht und zu Cyklohexanol reduziert wird.

Die präparative Darstellung erfolgte in Portionen von 2,2 gr Brenzcatechin in 50 cm³ 2 - n. Schwefelsäure, in einem grossen Platintiegel von 68 cm² dick platinierter arbeitender Oberfläche, mit einer Stromdichte von 0,07 Amp./cm²; die Anode war in eine Tonzelle eingeschlossen. Erst nach etwa 2½ Stunden entwickelten sich am Platinschwarz Gasbläschen. Auf der Oberfläche der Lösung schwammen Öltropfen von amylalkohol-ähnlichem Geruch,

die mit Wasserdampf abdestilliert, mit Pottasche ausgesalzen und mit Äther aufgenommen wurden. Das erhaltene Cyklohexanol siedete bei 160,5° und erstarrte bei 15—18°.

$C_6H_{12}O$	Ber. C	71,93 %	H	12,09 %
	Gef. „	72,07 %	„	11,96 %

Die bisher bekannt gewordene Hydrierung von Brenzcatechin¹⁾ führt zu Hexahydrobrenzcatechin = Cyklohexandiol. Früher²⁾ haben wir gefunden, dass auch Phenol elektrolytisch-katalytisch an Platinschwarzkatoden Cyklohexanol liefert; aber Brenzcatechin ist viel leichter reduzierbar, weil es schon an präparierten Bleikatoden einen messbaren Wasserstoffverbrauch aufweist, was bei Phenol nicht der Fall ist.

Es war nun noch zu prüfen, ob Cyklohexanol bei der elektrolytischen Oxydation an Bleidioxidanoden Fettsäuren vom Geruch der Buttersäure liefert. Das ist nun leicht nachzuweisen; man macht den Elektrolyten zunächst mit Pottasche alkalisch und treibt das entstandene Cyklohexanon mit Wasserdampf über. Wird dann angesäuert und von neuem destilliert, so zeigt sich der typische Buttersäuregeruch; in der Lösung steckt ausserdem noch Maleinsäure³⁾. Dass die Ausbeute an Buttersäure aus Brenzcatechin nicht hoch ist, kann bei dem verwickelten Ineinandergreifen von Oxydation und Reduktion nicht Wunder nehmen.

D. Die hochsiedenden Rückstände der Diphenole.

Bei der Aufarbeitung des aus Phenol erhaltenen Gemisches der Diphenole und des o-Oxyphenyläthers bleibt ein bedeutender Rückstand, fast 4% der gesamten, oberhalb des Siedepunkts des Phenols übergehenden Öle, der auch im Vakuum einen so hohen Siedepunkt unter gleichzeitiger Zersetzung aufwies, dass auf eine fraktionierte Destillation verzichtet werden musste⁴⁾. Der Rückstand bildete ein dunkles Harz, das vollständig in Alkali löslich war, also noch Phenolcharakter besass.

Um die Natur dieses Stoffes aufzuklären, unterwarfen wir etwa 130 gr desselben in kleinen Portionen der Destillation mit Zinkstaub. Leider zersetzt sich dabei der grösste Teil der Substanz, sodass nur 3,1 gr eines in Natronlauge unlöslichen Destillats gewonnen wurden. Von diesem waren zirka 2 gr Diphenyl vom Smp. 71°. Seine Gegenwart deutet darauf hin, dass in dem hochsiedenden Rückstand Tetraoxybiphenyle (Bibrenzcatechin oder Bihydrochinon) stecken, denn die Dioxybiphenyle waren vorher durch Destillation entfernt worden.

¹⁾ P. Sabatier et A. Mailhe, C. R. 146, 1193 (1908). ²⁾ St. 2010, 2015.

³⁾ St. 2016. ⁴⁾ Br. 285.

Aus dem Rest des Zinkstaubdestillats liessen sich zwei, in weissen Nadeln krystallisierende Stoffe isolieren, von denen der eine bei 85°, der andere bei 204—205° schmolz. Die mit sehr geringen Substanzmengen durchgeführten Analysen¹⁾ ergaben für beide Stoffe dieselbe Zusammensetzung, die sich am besten mit der Formel eines Biphenyläthers $C_6H_5 - C_6H_4 - O - C_6H_4 - C_6H_5$ vereinigen lässt. Demnach wären im hochsiedenden Rückstand halbseitige Aether der Diphenole $HO \cdot C_{12}H_8 - O - C_{12}H_8 \cdot OH$ enthalten, die bei der Reduktion in Biphenyläther übergehen müssten. Von beiden Körperklassen sind mehrere Isomere denkbar; aber bis jetzt ist kein Vertreter bekannt, sodass eine nähere Identifizierung zurzeit unmöglich ist.

E. Elektrochemische Oxydation des o-Kresols.

540 gr o-Kresol wurden in 2,5 Liter n. Schwefelsäure in einem grossen Bleitopf durch einen kräftigen Rührer suspendiert und gelöst, und bei einer anodischen Stromdichte von 0,0025 Amp./cm² ohne Diaphragma mit 135,3 Amp.-Std. oxydiert; die Zufuhr von einem Atom Sauerstoff auf eine Molekel Kresol würde 134 Amp.-Std. verlangen. Im Verlauf der Elektrolyse bildete sich eine schwarzbraune Ölschicht, deren Menge sich fortwährend vermehrte.

Aus der wässrigen Lösung liess sich nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd und dem Abtreiben des unangegriffenen o-Kresols mit Wasserdampf Toluhydrochinon ausziehen; dieses Produkt war schon früher bei einem viel kleineren, bis zum Verschwinden der Harzschicht fortgesetzten Versuch²⁾ festgestellt worden.

Die Ölschicht lieferte bei der Destillation unter 9 mm Druck eine sofort krystallinisch erstarrende Fraktion vom Sdp. 230°, im Gewichte von 29 gr. Der nicht destillierbare Rückstand (28,5 gr) war vergleichsweise viel geringer als beim Phenol; im o-Kresol beschränkt offenbar die Methylgruppe die Fähigkeit zur Bildung von Kondensationsprodukten.

Die krystallinisch erstarrende Fraktion sowohl als auch ihr Vorlauf gab beim Umkrystallisieren aus Toluol weisse Krystalle vom Smp. 161°, die in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich sind, mit Ferrichlorid einen grasgrünen, flockigen

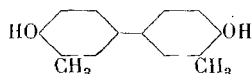
1) Smp. 85°	Gef. C 90,77 %	H 6,22 %
Smp. 204—205° . .	Gef. „ 89,12 %	„ 5,89 %
C ₂₄ H ₁₈ O	Ber. „ 89,40 %	„ 5,63 %

2) St. 2017.

Niederschlag geben und von roher, konzentrierter Schwefelsäure blaugrün gelöst werden.

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,46 %	H 6,59 %
Gef. „	78,78 %	„ 6,77 %

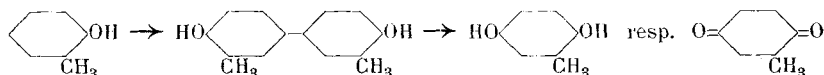
Es handelt sich demnach um das von *Geuther*¹⁾ und *Hobbs*²⁾ aus o-Toluidin über die Tetrazoverbindung dargestellte o-Dikresol



was wir durch Darstellung des o-Dikresol-Diacetats bestätigten. Das letztere, aus Alkohol krystallisiert, schmolz bei 135,5°; *Hobbs* gibt 131° an.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber. C 72,45 %	H 6,08 %
Gef. „	72,33 %	„ 5,92 %

Nach den bisher isolierten Produkten zu schliessen, verläuft also die elektrochemische Oxydation des o-Kresols nach dem Schema



Das ebenfalls erwartete Isohomobrenzcatechin haben wir noch nicht fassen können.

F. Elektrochemische Oxydation des p-Kresols.

Wir arbeiteten genau nach derselben Vorschrift wie bei der Oxydation des o-Kresols und extrahierten die wässrige Schicht mit Äther. Beim Behandeln des Produktes mit Benzol erhielten wir zu unserer Überraschung Toluhydrochinon vom Smp. 123,5°, in Form weisser schuppiger Blättchen, die mit Eisenchlorid Chinongeruch, mit Natronlauge blaugrüne, schnell in braun umschlagende, und mit Chlorkalk blaugrüne Färbung gaben.

$C_7H_8O_2$	Ber. C 67,71 %	H 6,50 %
Gef. „	67,60 %	„ 6,39 %

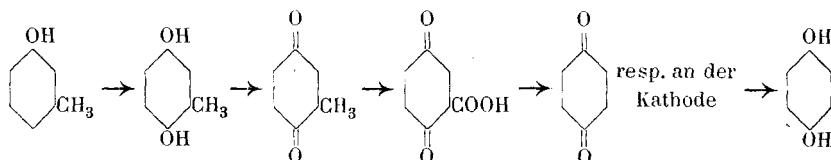
Ausserdem fanden wir in Übereinstimmung mit dem frühern Versuch³⁾ Hydrochinon.

¹⁾ B. 21, 749 (1888).

²⁾ B. 21, 1067 (1888).

³⁾ St. 2017; damals wurde, nach längerem Elektrolysieren, auch Phenol nachgewiesen.

Die Bildung des Toluhydrochinons klärte sich bald auf, da es gelang, in dem verwendeten p-Kresol, nach der vorzüglichen Methode von F. Raschig¹⁾, einen Gehalt von m-Kresol nachzuweisen. Damit wird auch eine neue Erklärung für die Bildung des Hydrochinons möglich; statt der Annahme von p-Oxybenzaldehyd als Zwischenprodukt, kann die Reaktion über Toluhydrochinon verlaufen, das, wie der Versuch bewies, bei der elektrochemischen Weiteroxydation Chinon gibt, sodass also das m-Kresol für beide Hydrochinone den Ausgangspunkt darstellen würde:



Neben den zwei Hydrochinonen fand sich in geringer Menge ein durch grüne Farbreaktion mit Ferrichlorid ausgezeichneten Stoff, vermutlich Homobrenzcatechin.

Die Ölschicht gab bei der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck zunächst Wasser und viel unverändertes p-Kresol, und aus dem Rest (168,6 gr) eine Fraktion vom Sdp. 190—205° (61,3 gr), eine zweite vom Sdp. 261—270° (39,2 gr) und einen auch bei 360° Badtemperatur nicht mehr destillierenden Rückstand (68 gr).

Die Fraktion vom Sdp. 200° (10 mm Druck) erstarrt in der Vorlage krystallinisch und wurde aus Toluol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Der Stoff bildet rein weisse, viereckige Krystalle vom Smp. 153—153,5° und erwies sich als das p-Dikresol von J. Helle²⁾. Er gibt den Smp. zu 143° an.

$C_{14}H_{14}O_2$	Ber. C 78,46 %	H 6,59 %
	Gef. „ 78,43 %	„ 6,48 %

Zur besseren Charakterisierung stellten wir das p-Dikresol-diacetat dar, das aus wässrigem Alkohol in weissen, farnkrautartig aneinandergereihten Nadeln krystallisiert und bei 88° schmilzt. Es ist in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser schwer löslich.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber. C 72,45 %	H 6,08 %
	Gef. „ 72,40 %	„ 5,90 %

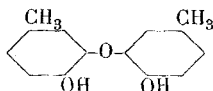
¹⁾ Z. ang. Ch. **13**, 759 (1900).

²⁾ A. **270**, 366 (1892).

Die Fraktion vom Sdp. 261—270° erstarrt ebenfalls in der Vorlage zu einer bräunlich-gelben, harzartigen Masse; man löst sie in möglichst wenig heissem Xylol, lässt erkalten, presst die noch klebrigen Krystalle auf dem Tonteller ab, nimmt in der fünffachen Menge Alkohol auf und fällt die siedende Lösung mit Wasser, das bis zur beginnenden Trübung zugesetzt wird. So erhält man weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 196°; die Ausbeute an reinem Produkt ist leider gering (2,3 gr). Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_3$.

$C_{14}H_{14}O_3$	Ber. C 73,01 %	H 6,13 %
	Gef. „ 72,95, 73,08 %	„ 6,68, 6,29 %

Der Stoff enthält somit ein Sauerstoffatom mehr als das p-Dikresol; er ist in Alkali vollkommen löslich. Wir betrachten ihn als 2,2'-Dioxy-5,5'-Dimethyl-Phenyläther

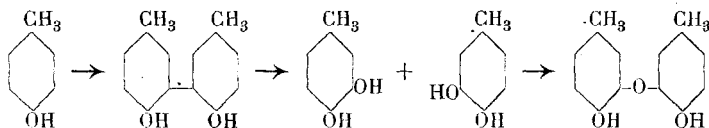


entstanden durch Anhydrierung von Homobrenzcatechin, ganz ähnlich wie der o-Oxyphenyläther durch gemeinsame Anhydrierung von Brenzcatechin und Phenol sich bei der Phenolelektrolyse bildet. Die Zusammensetzung seines Acetylderivates beweist, dass nur zwei von den drei Sauerstoffatomen acetylierbar sind.

2,2'-Diacetoxy-5,5'-Dimethyl-Phenyläther, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, scheidet sich leicht ölig ab und krystallisiert aus Alkohol, in dem es spielend leicht löslich ist, durch Verdunsten im Vakuumexsikkator, in kleinen Nadelchen vom Smp. 111—112°.

$C_{18}H_{18}O_5$	Ber. C 68,76 %	H 5,77 %
	Gef. „ 68,99, 69,09 %	„ 5,85, 5,85 %

Die bisher beobachteten Oxydationsprodukte des p-Kresols erlauben also die Aufstellung des Schemas



Im Gegensatz zum Verhalten des Phenols und des o-Kresols sind im vorliegenden Fall, wegen Besetzung der p-Stelle, die o-Derivate das Hauptprodukt. An Stelle des erwarteten Homobrenzcatechins tritt sein Halbäther. Von den daneben beobachteten p-Derivaten entstammt das Toluhydrochinon sicher, das Hydrochinon vielleicht zum Teil dem als Beimengung vorhandenen m-Kresol.

Basel, Anorganische Abteilung der chemischen Anstalt,
September 1918.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1919.

Janvier.

1. *Allemann (O.)*. Zur Frage der Milchgerinnung und der physikalischen Beschaffenheit des Milchkoagulums. Liebefeld-Bern. Schweiz. milchwirtschaftl. Anst. — Kolloid-Zeitschr. **24**, 27.
2. *Kasperowicz (Witold)*. Ueber den absoluten Nullpunkt. Zürich. — Schweiz. elektrotechn. Zeitschr. **16**, 1.
3. *Kasperowicz (Witold)*. Ueber das Schmelzen der Metalle mit Heissluft. Zürich. — Ch.-Z. **43**, 9.
4. *Kehrmann (F.)* und *Zybs (Pauline)*. Ueber Aminoderivate des N-Methylphenazthioniums. Lausanne. Org. Lab der Univ. — B. **52**, 130.
5. *Kohlschütter (V.)* und *Hænni (P.)*. Zur Kenntnis des graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure. Bern. — Z. an. Ch. **105**, 121.
6. *Last (Erwin)*. Ueber die quantitative Bestimmung von geringen Zuckermengen bei Gegenwart von höheren und niederen Eiweissabbauprodukten. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **93**, 66.
7. *Reutter de Rosemont (L.)*. Contribution à l'étude de nouvelles méthodes d'extraction et de dosage des alcaloïdes. Genève. — Bull. des Sc. pharmacol. **26**, 23.
8. *Schweizer (Charles)*. Le procédé aux sels minéraux dans la brasserie. Winterthur. — Schw. Ch. Z. **1919**, 5.

Février.

9. *Abelin (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. Wirkung der proteinogenen Amine auf den Stickstoffwechsel schilddrüsenloser Hunde. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **93**, 128.

10. *Briner (E.) et Bærfuss (A.)*. Contribution à l'étude de la formation de l'ammoniaque au moyen des décharges électriques. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *Helv.* **2**, 95.
11. *Bürki (Friedrich)*. Beiträge zur Kenntnis des Neumann-Kopp'schen Gesetzes. Basel. Physik. chem. Anst. der Univ. — *Helv.* **2**, 27.
12. *Dubsky (J. V.)*. Mikroelementaranalyse organischer Substanzen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **2**, 63.
13. *Dubsky (J. V.)*. Zur Kenntnis der Diketo-piperazine. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — *B.* **25**, 225.
14. *Dubsky (J. V.) und Blumer (F.)*. Zur Kenntnis der Ketopiperazine. Einwirkung von Oxalylchlorid auf Alkyl-oxamide. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — *B.* **52**, 215.
15. *Dubsky (J. V.) und Blumer (F.)*. Zur Kenntnis der Diketopiperazine. Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das Benzolsulfo-iminodiacetimid. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — *B.* **52**, 218.
16. *Dubsky (J. V.) und Blumer (F.)*. Zur Kenntnis der Diketopiperazine. Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das 3,5-Diketo-1-äthyl-hexahydro-1,4-diazin. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — *B.* **52**, 221.
17. *Ephraim (Fritz)*. Ueber die Natur der Nebenvalenzen. Ammoniakate von Cupro- und Lithiumsalzen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *B.* **52**, 236.
18. *Ephraim (Fritz)*. Ueber die Natur der Nebenvalenzen. Goldverbindungen; Ammoniakate von Doppelsalzen; thermischer Zerfall von Doppelhalogeniden. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *B.* **52**, 241.
19. *Fichter (Fr.) und Rius y Mirò (Antonio)*. Die elektrochemische Darstellung von Salzen der Perphosphorsäure und der Phosphormonopersäure. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anst. — *Helv.* **2**, 3.
20. *Gränacher (Ch.)*. Die Mikroelementaranalyse schwefel-, halogenhaltiger und nitrierter Verbindungen. Die Doppelverbrennung. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **2**, 76.
21. *Grün (Ad.)*. Zur Darstellung von optisch-aktivem Propylenglycol. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — *B.* **52**, 260.
22. *Hartmann (Max) und Wybert (Ernst)*. Ueber Thiänylchinolincarbonsäure. Basel. Pharm.-chem. Lab. der Gesellschaft für chem. Industrie. *Helv.* **2**, 60.
23. *Jermstad (Axel) und Gaule (Alice)*. Ueber das Verhalten des Zinn gegen destilliertes Wasser und wässrige, medikamentöse Lösungen. Zürich, Pharm. Inst. der Techn. Hochschule und Basel, Lab. der Soc. suisse des brevets Unic. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 89, 109.
24. *Karrer (P.)*. Ueber Oxycarbonylverbindungen. Eine neue Synthese von Oxyaldehyden. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **2**, 89.
25. *Ottiker (A.)*. Der Wert der fett- und zuckerfreien Trockensubstanz für die Beurteilung der Milch. Zürich. Vereinigte Zürcher Molkereien. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 121.
26. *Reich (S.) et Nicolaeva (V.)*. Cyclisations avec départ d'un groupe nitro. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **2**, 84.
27. *Schoop (M. U.) und Kasperowicz (W.)*. Ueber das elektrische Metallspritzverfahren. Zürich. — Schweiz. elektrotechn. Zeitung **16**, 33.
28. *Tschirch (A.)*. Ueber Resinole und Resinotannole. Bern. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 61, 77.

Ein Beitrag zur gasanalytischen Trennung von Acetylen, Aethylen und Benzol

von

W. D. Treadwell und F. A. Tauber.

(3. IX. 19.)

Eine allgemein anwendbare und genaue gasanalytische Trennungsmethode für Acetylen, Aethylen und Benzoldampf ist unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben.

Zur Trennung des Acetylens von Aethylen begnügt sich *Berthelot*¹⁾ mit einer ziemlich umständlichen Näherungsmethode, indem er das Gasgemisch wiederholt mit kleinen Mengen ammoniakalischer Kupferchlorürlösung behandelt. Dadurch wird das Acetylen unter Bildung von unlöslichem Acetylenkupfer absorbiert. Wie *Berthelot* bemerkt, wird hierbei auch Aethylen in merklicher Menge aufgenommen, sodass nachträglich das Absorptionsergebnis noch korrigiert werden muss. Der *Berthelot*'schen Methode bedienten sich auch *Sabatier* und *Senderens* zur Untersuchung der Endgase, die sie bei Versuchen über die Hydrierung des Acetylens erhielten. Ein genauer, wenn auch umständlicher Weg zur Bestimmung des Acetylens neben Aethylen bietet sich in der Fällung des erstgenannten Gases mit ammoniakalischem Cuprochlorid als wohldefiniertes Acetylenkupfer, $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, und Bestimmung des im Niederschlag befindlichen Kupfers. — Aethylen wird zwar von dem ammoniakalischen Cuprochlorid auch absorbiert; es erzeugt aber keine Fällung. — In dieser Weise verfahren *Tucker* und *Moody*²⁾. Als selektives Absorptionsmittel empfehlen die beiden Autoren ammoniakalische Silberlösung. Mit diesem Absorptionsmittel haben wir uns, unabhängig von *Tucker* und *Moody*, ebenfalls beschäftigt, fanden aber, dass alkalische Quecksilbercyanidlösung entschieden vorzuziehen ist. Abgesehen von der bessern Absorptionswirkung liefert die Quecksilberlösung einen ganz harmlosen Acetylenniederschlag, während das Acetylen Silber bekanntlich äusserst explosiv ist. *Travers*³⁾ empfiehlt, das Acetylen

¹⁾ A. Ch. [4] 9, 425 (1866). ²⁾ Am. Soc. 23, 671 (1901).

³⁾ Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 91 (1905). Siehe auch *Plimpton* und *Travers*, Soc. 65, 262 (1894).

mit einer Lösung von Quecksilberoxyd in Ammoniak und Ammonkarbonat zu fällen als $3\text{HgC}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und das Quecksilber im Niederschlag als Mass für das Acetylen zu nehmen. *Hempel*¹⁾ weist darauf hin, dass es sich nicht empfiehlt, das Acetylen zum Zweck der Messung aus dem Kupferacetylid mit Säure wieder frei zu machen.

Die Untersuchungen von *Bretschger*²⁾ haben ergeben, dass hierbei ein stark mit Aethylen und Vinylchlorid verunreinigtes Acetylen erhalten wird.

Die von *Burrel* und *Seibert*³⁾ erwähnte Methode zur Trennung von Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Kondensation dürfte im Fall der Acetylen-Aethylentrennung kaum Aussicht auf Erfolg haben, da die respektiven Sättigungsdrucke der beiden Kohlenwasserstoffe nicht genügend weit auseinanderliegen⁴⁾.

Auf die Unterschiede in der Bromierungsgeschwindigkeit von Aethylen und Acetylen ist bereits von *Berthelot*⁵⁾ hingewiesen worden. *Bretschger*⁶⁾ versuchte auf Veranlassung von *F. P. Treadwell*, die viel rascher verlaufende Bromierung des Aethylens zur Bestimmung dieses Gases neben Acetylen zu verwenden. Zu dem Zweck wurde das Gasgemisch mit überschüssigem 0,1-n. Bromwasser 2—2½ Minuten geschüttelt, hierauf das restierende Brom massanalytisch zurückgemessen und aus dem Bromverbrauch das Aethylen berechnet, in Anlehnung an noch zu erwähnende Versuche von *Haber* und *Oechelhäuser*⁷⁾. In stark mit Luft verdünnten Gasgemischen gelang es *Bretschger*, auf diese Weise bis zu 10 % Aethylen neben einigen Prozenten Acetylen zu bestimmen, sofern eine maximale Bromierungszeit von 2—2½ Minuten eingehalten wurde. Bei längerer Einwirkung der Bromlösung oder bei höherem Acetylgehalt werden merkliche Mengen des letztern Gases mitbromiert.

Neuerdings hat *F. Tauber*⁸⁾ festgestellt, dass ein 10 %iges Acetylenluftgemisch bei 2 Minuten langer Behandlung mit 0,05-n. Bromwasser noch nicht angegriffen wird. Andererseits konnte

1) Gasanalytische Methoden, 4. Aufl. S. 208 (1913).

2) Dissert. Zürich (1911). 3) Am. Soc. **36**, 1537 (1914).

4) Vergl. *Travers*, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 274 (1905).

5) *Traité pratique de l'Analyse des Gaz.* 6) l. c.

7) *Schillings Journ. f. Gasbel.* (1896) S. 697.

8) Dissert. Zürich (1919).

er mit 50 cm³ 0,05-n. Bromwasser ca. 1,5—15 cm³ Aethylen in 5, resp. 50 %igem Gemisch mit Luft innerhalb von 2 Minuten quantitativ bromieren. Diese Resultate dürfen wohl als Grenzen für den Anwendungsbereich der Bromierungsmethode angesehen werden. Sie beseitigen aber nicht das Bedürfnis nach einem Absorptionsverfahren zur Trennung des Acetylen vom Aethylen.

Zur Bestimmung des Aethylens neben Benzol mischen *Harbeck und Lunge*¹⁾ dem Gas überschüssigen Wasserstoff bei und hydrieren das Aethylen vollständig an einem Platinkontakt, ohne das Benzol zu verändern. Die eintretende Volumenkontraktion entspricht dann dem vorhandenen Aethylen. Die Methode ist sehr umständlich und kommt vollends in Gegenwart von Acetylen nicht in Frage. Nach *Haber und Oechelhäuser*²⁾ lässt sich Aethylen neben Benzol bestimmen durch Bromieren mit titriertem Bromwasser und Zurückmessen des Überschusses. Sowie aber noch Acetylen in dem Gasgemisch vorhanden ist, so müssen sich die schon erwähnten Schwierigkeiten bei der fraktionierten Bromierung zeigen.

1. Absorption des Acetylen.

Zur Lösung der Aufgabe schien es zweckmässig, zunächst nach einem selektiven Absorptionsmittel für das Acetylen zu suchen. Zu erwarten war, dass sich Metallsalzlösungen finden lassen, die mit ausgesprochener Vorliebe das Acetylen binden. Durch Zusatz von passenden Komplexbildnern sollte dann versucht werden, die noch auf das Aethylen ansprechenden Bindungskräfte völlig zum Erlöschen zu bringen, ohne die Bindung des Acetylen zu beeinträchtigen. Hierzu besonders geeignet mussten Metallsalzlösungen erscheinen, in welchen das Acetylen sehr schwerlösliche Fällungen erzeugt. Mit Rücksicht auf den sauren Charakter des Acetylen waren es vor allem alkalische Lösungen, welche auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht wurden. Eine Übersicht der geprüften Absorbentien enthält die Dissertation von Herrn *Tauber*³⁾.

Hier sei nur erwähnt, dass kleine Mengen einer ammoniakalischen Silberlösung die gestellten Bedingungen nahezu erfüllten⁴⁾.

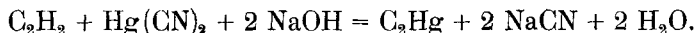
¹⁾ Z. an. Ch. 16, 26 (1889).

²⁾ *Schillings Journ. f. Gasbel.* (1899) S. 697.

³⁾ Zürich (1919).

⁴⁾ Siehe weiter oben.

Nach *Lewes*¹⁾ wird hierbei das Acetylen als Silbercarbid von der Formel C_2Ag_2 gefällt. Besser noch erwies sich eine alkalische Quecksilberjodidlösung. In einer solchen erzeugt Acetylen einen gelben Niederschlag, der nach *Bassett*²⁾ die Zusammensetzung $C_2HHgJ \cdot HgO$ besitzen soll. Am besten eignete sich eine alkalische Quecksilbercyanidlösung: 20 gr $Hg(CN)_2$ gelöst in 100 cm³ 2-n. NaOH. Darin erzeugt Acetylen sofort einen weissen flockigen Niederschlag, dem nach Untersuchungen von *Keiser*³⁾ die Formel C_2Hg zuzuschreiben ist. Als Bildungsgleichung hätte man demnach:



Das Acetylen fällt auch noch aus andern alkalischen Merkurisalzlösungen Quecksilbercarbide aus. So erhielten *Plimpton* und *Travers*⁴⁾ beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Quecksilberoxyd in Ammoniak und Ammonkarbonat einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $3 C_2Hg \cdot H_2O$. Derselbe Niederschlag bildete sich bei der Behandlung von einer Suspension aus Quecksilberoxyd in Wasser mit Acetylen. Man darf annehmen, dass auch noch aus andern alkalischen Merkurisalzlösungen von Acetylen Quecksilbercarbide gefällt werden.

Die alkalische Reaktion begünstigt die Carbidbildung offenbar dadurch, dass sie für die Bindung der beiden Wasserstoffmolekeln in obiger Formel das nötige Energiegefälle liefert. Das Kohlenstoffskelett des Acetylens reagiert noch mit stark komplexen Merkuriatomen. Im Gegensatz dazu scheint das Aethylen infolge der stärkern Sättigung mit Wasserstoff nur mit einer grössern Konzentration von Merkurion zu reagieren. Demnach kämen allgemein mässig komplexe und hinreichend alkalische Merkurisalzlösungen zur Absorption von Acetylen neben Aethylen in Frage, und von der konzentriertesten Lösung wäre die beste Wirkung zu erwarten. Wir beschränkten uns daher auf Versuche mit der alkalischen Quecksilbercyanidlösung.

Ausführung der Absorption.

Man bringt das Gas zweckmässig in eine *Buntebürette* mit Quecksilber oder gesättigter Kochsalzlösung als Sperrflüssigkeit.

¹⁾ Acetylene, p. 154.

²⁾ Chem. News, **19**, 28 (1869).

³⁾ Am. **15**, 535.

⁴⁾ Soc. **65**, 262 (1894).

Durch Anlegen von Vakuum entfernt man die Sperrflüssigkeit bis zum untern Hahn, lässt 5 cm³ der alkalischen Quecksilbercyanidlösung (20 gr Hg(CN)₂ gelöst in 100 cm³ 2-n. NaOH) durch den Hahntrichter am obern Ende der Bürette eintreten und schüttelt kräftig eine Minute lang. Hierauf saugt man das Absorbens am untern Hahn genau bis zur Bohrung ab, lässt dann die Sperrflüssigkeit bis zum Druckausgleich eintreten und misst den Gasrest.

Das Absorbens unterscheidet sich in seinem spez. Gewicht merklich von den in Frage kommenden Sperrflüssigkeiten: Quecksilber und gesättigte Kochsalzlösung. Es muss daher vor der Messung des Gasrestes entfernt werden, damit das Gas bei Gleichstellung der Niveaux wieder genau unter dem Druck der Atmosphäre steht. Um die Entfernung des Absorbens zu erleichtern, empfiehlt es sich, nach einem Vorschlag von Tauber, die Bürette unten mit einem Zweiweghahn zu versehen. Durch die eine Bohrung führt man die Sperrflüssigkeit, durch die andere saugt man das Absorbens ab¹⁾.

Soll die Absorption in einer gewöhnlichen Pipette ausgeführt werden, so verwendet man Quecksilber als Sperrflüssigkeit, schichtet auf dieses die erforderliche Menge Absorbens und treibt den Gasrest nach erfolgter Absorption in ein passendes Messgefäß.

Die folgenden Versuche sollen die Brauchbarkeit von alkalischer Quecksilbercyanidlösung zur Absorption von Acetylen neben Aethylen zeigen.

a) Versuche mit einer modifizierten *Buntebürette*. Sperrflüssigkeit: gesättigte Kochsalzlösung. Absorbens: 5 cm³ einer Lösung von 20 gr Hg(CN)₂, gelöst in 100 cm³ 2-n. NaOH.

cm ³ C ₂ H ₂ angew.	0,80	3,70	10,25	16,05	20,40	35,20	45,30
cm ³ C ₂ H ₄ angew.	50,05	46,50	40,00	33 15	29,10	12,65	3,30
Gasrest nach der Absorption	50,00	46,50	39,90	33,10	29,00	12,60	3,30

b) Versuche mit den *Hempel'schen* Apparaten. Absorption in einer *Drehschmidt'schen* Pipette. Sperrflüssigkeit: Quecksilber.

¹⁾ Dies wird erleichtert, wenn man zur Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens zunächst etwas Kochsalzlösung einströmen lässt.

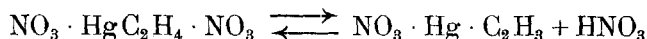
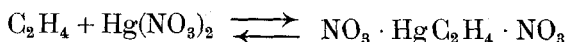
Angewandtes Absorbens: 5–10 cm³ der alkalischen Quecksilbercyanidlösung.

cm ³ C ₂ H ₂ angew.	1,20	5,70	25,55	44,30
cm ³ C ₂ H ₄ angew.	48,50	45,00	24,60	5,20
Gasrest nach der Absorption	48,50	45,05	24,60	5,25

Die alkalische Quecksilbercyanidlösung löste bei der eingehaltenen Arbeitsweise keine messbaren Mengen von Benzoldampf.

2. Absorption des Aethylens.

Zur Absorption des Aethylens können verschiedene Quecksilberlösungen verwendet werden. Von Merkuriacetat wird z. B. Aethylen flott aufgelöst. Um ein Absorbens zu haben, das möglichst wenig zur Niederschlagsbildung neigt, wurde eine Lösung verwendet von 20 gr Hg(NO₃)₂, gelöst in 100 cm³ 2-n. HNO₃. Durch gleichzeitige Sättigung dieser Lösung mit Natriumnitrat konnte dieselbe hinreichend indifferent gegen Benzoldämpfe gemacht werden. Die so hergestellte Merkurisalzlösung war im Stande, ihr 7-faches Volumen an Aethylen aufzunehmen. Nach *Hofmann* und *Sand*¹⁾ handelt es sich bei der Absorption zunächst um eine Anlagerung des Aethylens, der dann festere Bindung unter Abspaltung von Säure folgt, beides in reversibler Reaktion:



Folgende Versuche zeigen die Brauchbarkeit der Methode. Absorption in der modifizierten *Buntbürette*. Sperrflüssigkeit: gesättigte Kochsalzlösung. Absorbens: 5–10 cm³ einer Lösung von 20 gr Hg(NO₃)₂, gelöst in 100 cm³ 2-n. HNO₃, und gesättigt mit NaNO₃.

cm ³ C ₂ H ₄ angew.	1,00	10,50	20,90	29,50
cm ³ 70/oige Benzol-Luft zugesetzt	32,40	20,50	12,00	5,80
Gasrest nach der Absorption .	32,40	20,50	12,00	5,80

¹⁾ B. 33, 1349 (1900).

Die Absorption des zurückbleidenden Benzoldampfes führt man hierauf in bekannter Weise mit Oleum aus. Damit ist für Acetylen, Aethylen und Benzol ein sukzessives Absorptionsverfahren gegeben, das sich ohne weiteres in den üblichen Gang der Gasanalyse einreihen lässt: Nach Absorption des Kohlendioxyds mit Alkali wird zunächst das Acetylen mit der alkalischen Quecksilbercyanidlösung entfernt, dann mit der Merkurinitratlösung das Aethylen und hierauf die Benzoldämpfe in bekannter Weise mit Oleum. Sauerstoff und Kohlenoxyd beeinträchtigen diese Absorptionen nicht.

Orientierende Versuche zeigten, dass sich auch Propylen unsern Absorptionsmitteln gegenüber dem Aethylen ähnlich verhält. Der alkalischen Quecksilbercyanidlösung gegenüber zeigte sich Propylen indifferent; es wurde aber leicht von der Merkurinitratlösung absorbiert und ebenso von 25 %iger Schwefelsäure, welche 10 % Merkurisulfat enthielt.

20,05 cm³ Propylen und 18,15 cm³ Luft wurden 3 Minuten mit der Merkurisulfatlösung geschüttelt, wobei das Propylen quantitativ absorbiert wurde. Durch Zufügen von 5 cm³ konz. Salzsäure wurde das Gas wieder vollständig in Freiheit gesetzt. Weitere Versuche werden zu zeigen haben, ob sich die Abspaltung des Propylens immer quantitativ gestalten lässt. Beim Aethylen scheint dies jedenfalls fraglich zu sein.

Zusammenfassung:

1. Zur Absorption von Acetylen neben Aethylen und Benzol wird eine Lösung von 20 gr $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 100 cm³ 2-n.NaOH angegeben. Die Absorption wird mit 5 cm³ dieser Lösung und 1–2 Minuten langem Schütteln ausgeführt.

2. Zur Absorption von Aethylen neben Benzol wird eine Lösung von 20 gr $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, gelöst in 100 cm³ 2-n. HNO_3 , und gesättigt mit NaNO_3 , angegeben. Die Absorption wird mit 5–10 cm³ dieser Lösung und 2–3 Minuten langem Schütteln ausgeführt.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium der
Eidgen. Technischen Hochschule.

Versuche zur Herstellung neuer Stickstoffverbindungen

von

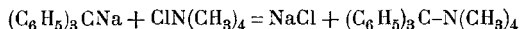
H. Staudinger und Jules Meyer ¹⁾.

(10. IX. 19.)

Nach der *Werner'schen* Auffassung hat der Stickstoff die Koordinationszahl 4; nur 4 Atome oder Atomgruppen können direkt an Stickstoff gebunden sein; die fünfte Valenz ist prinzipiell von den andern Valenzen verschieden. Es ist deshalb eine theoretisch interessante Frage, ob man nicht doch Stickstoffverbindungen herstellen kann, bei denen 5 Atome oder Atomgruppen gleichartig an Stickstoffgruppen gebunden sind; derartige Verbindungen sollten besonders stabil sein, wenn Stickstoff an 5 C-Atome gelagert ist, weil das Kohlenstoffatom indifferent ist und weil es sich mit dem Stickstoffatom besonders fest bindet.

Pentamethylstickstoff existiert bekanntlich nicht. Es wurde versucht, Tetramethylammoniumjodid mit Zinkdimethyl in Reaktion zu bringen, ohne dass bei tiefer Temperatur eine Umsetzung erfolgte; bei höherer Temperatur, über 150°, setzt sich das durch Dissoziation entstehende Methyljodid mit Zinkdimethyl um; auch Tetraäthylammoniumjodid trat mit Zinkdiäthyl nicht in gewünschter Weise in Reaktion.

Vor einiger Zeit haben *W. Schlenk* und *Johanna Holtz* ²⁾ aus Triphenylmethylnatrium und Tetramethylammoniumchlorid das Triphenylmethyltetramethylammonium erhalten.



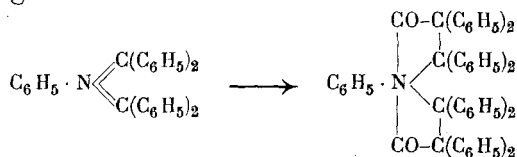
Diese neue, höchst interessante Verbindung ist sehr instabil. Es ist fraglich, ob diese Unbeständigkeit nicht durch den Triphenylmethyrest hervorgerufen wird.

Verbindungen des gesuchten Typus hofften wir dann so zu erhalten, dass wir mehrere Karbonylgruppen mit dem Stickstoffatom zu verbinden suchten, in der Meinung, dass bei einer Substitution durch negative Gruppen das Stickstoffatom in fünfwertigem

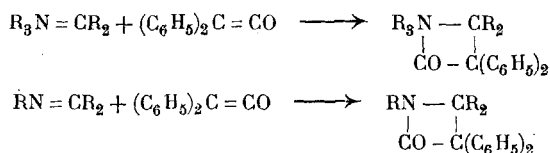
¹⁾ Vergl. *Jules Meyer*, Diss. Zürich, 1919.

²⁾ B. 49, 603 (1916).

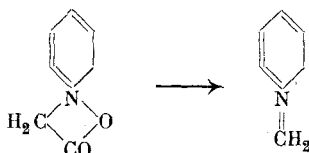
Zustand stabiler sei. Wie in einer früheren Arbeit beschrieben ist, gelang es aber nicht, an ein Nitren zwei Molekeln Diphenylketen anzulagern.



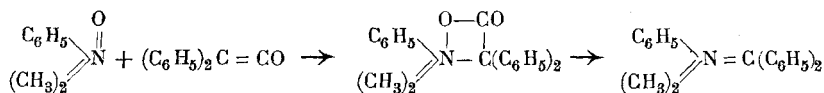
Wir hofften schliesslich, das Ziel durch Anlagerung von Diphenylketen an Aminmethylenderivate zu erreichen; diese sollten Diphenylketen in gleicher Weise anlagern, wie *Schiff'sche* Basen.



Die Aminmethylenderivate sind bisher nicht bekannt. Es wurde früher vergeblich versucht, sie durch Zersetzen von Pyridin-betaïn zu erhalten¹⁾; hier sollte eine analoge Spaltung wie bei den β -Lactonen möglich sein²⁾.



Weiter wurde versucht, Aminoxyde — und zwar das leicht zugängliche Dimethylanilinoxyd — mit Diphenylketen in Reaktion zu bringen, in der Hoffnung, dass die Umsetzung nach folgender Gleichung erfolge:

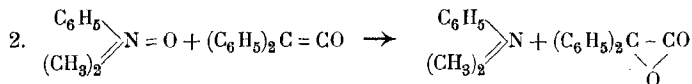
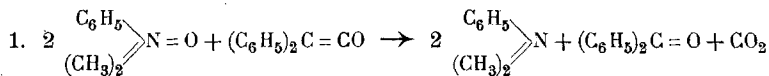


Das Aminoxyd wirkt aber hier wie auch in andern Fällen als Oxydationsmittel und die Umsetzung verläuft bei Einwirkung

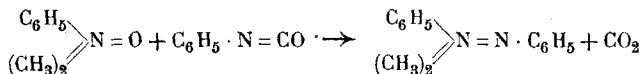
¹⁾ Die noch nicht abgeschlossenen Versuche müssen mit Substitutionsprodukten des einfachen Pyridinbetaïns weiter geführt werden.

²⁾ Ueber das Verhalten der einfachen Betaïne bei höherer Temperatur vergl. *Willstätter*, B. **35**, 603 (1902).

von zwei Molekeln Aminoxyd auf eine Molekel Diphenylketen nach Gleichung 1, bei Einwirkung von 1 Mol. Aminoxyd auf 1 Mol. Diphenylketen nach Gleichung 2. Es bildet sich ein Ketenoxyd, wie man es auch bei der Autoxydation des Diphenylketens beobachtet.

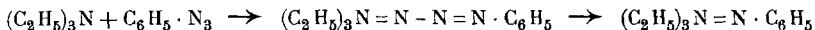
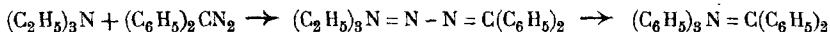


Es wurde auch Phenylisocyanat mit dem Aminoxyd zur Reaktion gebracht in der Hoffnung, Aminimine zu erhalten; einen neuen Typus von Stickstoffverbindungen, die analog den Aminoxyden gebaut wären und die Interesse böten, weil hier das eine Stickstoffatom fünfwertig, das andere dreiwertig ist.



Das Dimethylanilinoxyd wirkt aber auch hier oxydierend auf das Phenylisocyanat ein. Es entstehen Kohlendioxyd und hochmolekulare, nicht krystallisierende, eventuell dem Anilinschwarz ähnliche Produkte.

Schliesslich wurden noch tertiäre Amine: Triäthylamin, Triphenylamin mit Diazokörpern (Diphenyldiazomethan) und mit Phenylazid zur Reaktion gebracht, in der Hoffnung, dass Umsetzung im Sinne folgender Gleichung erfolgen würde und dass so die gesuchten Verbindungen erhalten werden könnten:



Die tertiären Amine treten aber in keinem Fall in Reaktion. In der folgenden Arbeit wird dagegen gezeigt, dass sich die tertiären Phosphine sehr leicht umsetzen und dass dort die neuen Verbindungen zu erhalten sind.

Es ist ja bekannt, dass das dreiwertige Stickstoffatom sehr viel weniger die Tendenz hat, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, als das Phosphoratom. So addieren die Phosphine z. B. sehr leicht Sauerstoff und Schwefel, eine Reaktion, die bei den Aminen schwer zu erreichen ist, oder ganz ausbleibt.

Experimentelles.

*Dimethylanilinoxyd*¹⁾ + *Diphenylketen*.

a) 1 Mol. Oxyd + 1 Mol. Keten.

Unverdünnt wirken die Körper recht heftig aufeinander ein; nach Verdünnen mit Chloroform und Aether erfolgt die Umsetzung ziemlich träge.

2,8 gr Oxyd, in 15 cm³ Chloroform gelöst, werden nach Verdünnung mit 15 cm³ absolutem Aether mit einer Lösung von 4 gr Diphenylketen in 40 cm³ absolutem Aether versetzt. Es ist kaum eine Reaktion bemerkbar. Am andern Tage ist die Farbe des Diphenylketens verschwunden. Beim Aufarbeiten werden durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure 2,5 gr Dimethylanilin gewonnen; ausserdem eine geringe Menge Essigsäure. Als neutraler Anteil bleibt eine bräunliche amorphe Masse, die in Petroläther unlöslich ist, also kein Benzophenon enthält. Der Stoff zeigt das Verhalten des unreinen, hochmolekularen Diphenylketenoxyds²⁾. Zur Identifizierung wurde er durch Kochen mit Eisessig in Benzilsäure übergeführt. Smp. 148°. (Mischprobe).

b) 1 Mol Keten + 2 Mol Oxyd.

4,2 gr Dimethylanilinoxyd in einem Gemische von 25 cm³ Chloroform und 20 cm³ Aether gelöst, werden mit 3 gr Diphenylketen in 30 cm³ Aether zusammen gebracht. Beim Aufarbeiten wie oben werden 3 gr Dimethylanilin, 0,5 gr Diphenylessigsäure und 2,5 gr neutrale Teile gewonnen. Letztere sind in Petroläther löslich und erwiesen sich zum grössten Teil als Benzophenon. Zur Identifizierung wurde es in Benzophenonphenylhydrazon übergeführt. Smp. 137°. (Mischprobe). In Petroläther unlösliches Ketenoxyd ist fast nicht nachweisbar.

Dimethylanilinoxyd + *Phenylisocyanat*.

Beide Körper reagieren, unverdünnt zur Reaktion gebracht, sehr heftig miteinander. Es wurde deshalb zu einer Lösung von 2 gr Dimethylanilinoxyd in 20 cm³ gereinigtem Chloroform unter Eiskühlung 1,7 gr Isocyanat mit 10 cm³ Aether verdünnt zutropfen gelassen. Beim Stehen entwickelt sich Kohlendioxyd und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. Beim Aufarbeiten wurden 1,2 gr Dimethylanilin gewonnen und als neutraler Teil eine dunkle schmierige Substanz, wohl das Oxydationsprodukt des Phenylisocyanats.

Versuche mit tertiären Aminen.

Triäthylamin, Dimethylanilin und Triphenylamin wurden, sowohl unverdünnt wie auch in Benzollösung, mit Diphenyldiazomethan (oder Diphenylen-diazomethan) in molekularen Verhältnissen zusammengebracht. Es erfolgt auch bei längerem Stehen keine Anlagerung. Nach langer Zeit zersetzen sich die Diazokörper für sich unter Ketazinbildung. Auch bei höherer Temperatur erfolgt keine Anlagerung. Es tritt hier vielmehr die bekannte Zersetzung der bei höherer Temperatur sehr empfindlichen Diazokörper ein³⁾.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule.

¹⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von *Bamberger*, B. **35**, 1082 (1902).

²⁾ Vergl. *K. Dyckerhoff*, Diss. Karlsruhe 1910.

³⁾ Vergl. B. **49**, 1887 (1916).

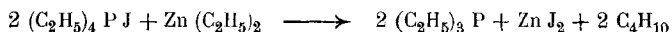
Über neue organische Phosphorverbindungen

von

H. Staudinger und Jules Meyer.

(10. IX. 19.)

In der vorigen Mitteilung sind einige resultatlose Versuche zur Gewinnung von neuen organischen Stickstoffverbindungen mit fünfwertigem Stickstoff beschrieben. Man konnte hoffen, beständige Verbindungen mit fünfwertigem Phosphor oder Arsen leichter gewinnen zu können. Z. B. ist Phosphorpentachlorid bekannt, während die entsprechende Verbindung beim Stickstoff fehlt. Wir bemühten uns zunächst, Pentaäthylphosphor zu gewinnen, indem wir Tetraäthylphosphoniumjodid mit Zinkdiäthyl zur Reaktion brachten; aber auch hier ohne Resultat. Bei tiefer Temperatur erfolgt keine Anlagerung, bei höherer Temperatur über 150° setzt sich das durch Dissoziation entstehende Äthyljodid mit dem Zinkäthyl um und es entstehen Butan, Zinkjodid und Triäthylphosphin, wobei die letztern ein Anlagerungsprodukt geben:



Cahours gibt an, bei der Einwirkung von Tetramethylarsoniumjodid auf Zinkmethyl Pentamethylarsin erhalten zu haben¹⁾.

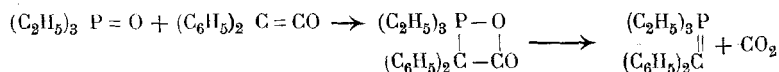


Dieser Versuch konnte leider bisher nicht wiederholt werden. Es wäre von grossem Interesse, wenn die an und für sich nicht sehr wahrscheinlichen Angaben bestätigt werden könnten.

Bei der grossen Reaktionsfähigkeit des Triäthylphosphins wurde weiter versucht, Zinkäthyl und Äthylmagnesiumbromid an dasselbe anzulagern, in der Hoffnung, auf diese Weise Verbindungen mit fünfwertigem Phosphor zu bekommen. Aber weder in dem einen noch im andern Falle erfolgte eine Umsetzung. Es ist interessant, dass die beiden ausserordentlich reaktionsfähigen Stoffe: Triäthylphosphin und Zinkäthyl, auch beim Erwärmen nicht in Reaktion treten.

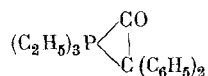
¹⁾ A. 122, 377—399 (1862).

Die Phosphinoxyde haben, zum Unterschied von den Aminoxyden, keine oxydierenden Eigenschaften. Es wurde versucht, ob wohl hier eine Umsetzung mit Keten im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



doch konnte auf diesem Weg das Phosphinmethylenderivat nicht erhalten werden.

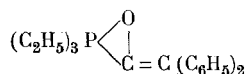
Schliesslich liessen wir Triäthylphosphin mit Diphenylketen reagieren, die sich sehr leicht mit einander vereinigen. Beim Triphenylphosphin fand dagegen keine Reaktion statt. Da bei Diphenylketen die Kohlenstoffdoppelbindung sehr reaktionsfähig ist, vermuteten wir anfangs im ersteren Falle ein Additionsprodukt folgender Formel, also einen Körper des gesuchten Typus:



Das erhaltene Additionsprodukt ist ein äusserst unbeständiger Körper, der beim Schmelzen wie auch beim Lösen in Benzol in die Komponenten zerfällt und deshalb alle Reaktionen des freien Diphenylketens zeigt.

Er erinnert in seinem Verhalten an das Diphenylketen-Chinolin¹⁾, das ebenfalls sehr leicht dissoziiert²⁾.

Was die Konstitution des Anlagerungsproduktes betrifft, so ist ihm, wie aus folgendem hervorgeht, nicht die obige Formel zuzuerteilen, sondern die Verbindung hat wahrscheinlich folgende Formel

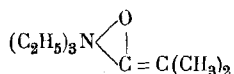


In einer der nächsten Arbeiten wird gezeigt, dass Diphenylketen entgegen den früheren Beobachtungen sehr leicht auch mit der Carbonylgruppe in Reaktion treten kann.

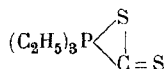
¹⁾ Staudinger, A. **356**, 64 (1907).

²⁾ Das entsprechende Dimethylketenadditionsprodukt soll noch untersucht werden, da hier möglicherweise — wie bei dem Dimethylketen-Chinolin — ein stabiler Körper vorliegt.

Nach dieser Formulierung ist die Verbindung analog den *Wedekind'schen* Keteniumverbindungen¹⁾ zusammengesetzt. Wir wollen die Körper in der Phosphorreihe als Phosphinketeniumverbindungen bezeichnen, um sie von den *Wedekind'schen* Körpern, den Aminketeniumverbindungen, zu unterscheiden.



Es ist schon durch die Untersuchungen von *A. W. Hoffmann*²⁾ bekannt, dass sich Triäthylphosphin mit Schwefelkohlenstoff und Phenylsenföl verbindet, also mit Körpern mit Zwillingsbindung in Reaktion treten kann. *Hoffmann* fasst diese Verbindungen als Harnstoffderivate auf; doch ist sicher diese Formulierung nicht richtig, sondern es dürfte, wie schon *Jacobson*³⁾ vorgeschlagen hat, dem Schwefelkohlenstoff-Additionsprodukt folgende Formulierung zu erteilen sein:



Das Schwefelkohlenstoffadditionsprodukt verhält sich wie das Ketenadditionsprodukt. In Lösung ist es etwas beständiger; beim Erhitzen dissoziiert es dagegen völlig, ebenso wie das Phenylsenföladitionsprodukt.

A. W. Hoffmann beobachtete ferner, dass Phenylisocyanat durch Triäthylphosphin in ein trimolekulares Polymerisationsprodukt verwandelt wird; dabei entsteht primär wohl ein Additionsprodukt, das zerfällt und so die Polymerisation veranlasst.

Carbodiphenyldiimid endlich reagiert nicht mit Triäthylphosphin, obwohl es sonst sehr reaktionsfähig ist. Gerade dieser Umstand deutet darauf hin, dass beim Senföl die C=S-Gruppe und nicht die C=N-Gruppe reagiert. In folgender Tabelle sind noch einmal die Additionsprodukte von Triäthylphosphin mit Körpern mit Zwillingsbindung zusammengestellt.

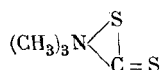
¹⁾ *Wedekind* und *M. Miller*, B. **42**, 1269 (1909).

²⁾ A. Splt. **1**, 26 (1861).

³⁾ *V. Meyer* und *P. Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie I. 427.

	Beständigkeit	Farbe
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \quad \text{C} = \text{C} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	unbeständig	hellgelb
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \quad \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	unbekannt	—
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \quad \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	ziemlich beständig	gelb
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \quad \text{C} = \text{S} \end{array}$	ziemlich beständig	rot
$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \quad \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	unbekannt	—

Interessant ist, dass auch tertiäre Amine ganz analog gebaute Produkte geben. Z. B. ist ein Additionsprodukt von Schwefelkohlenstoff an Trimethylamin bekannt¹⁾; ein weisses krystallisiertes Produkt, dem folgende Formel zuzuerteilen ist:



Seinem Verhalten nach entspricht es völlig dem obigen Additionsprodukt²⁾.

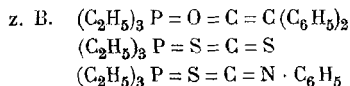
Nach der oben geäußerten Auffassung hätten wir in diesen Körpern Verbindungen von fünfwertigem Phosphor resp. Stickstoff vor uns, bei denen das Phosphor- resp. Stickstoffatom mit fünf verschiedenen Gruppen gebunden ist, ohne dass eine dieser Gruppen ionisiert wäre. Alle diese Verbindungen dissoziieren leicht und sind in ihrem Verhalten mit dem Phosphorpentachlorid zu vergleichen.

Allerdings käme noch eine andere Formulierung in Betracht, die mit der *Werner'schen* Auffassung des Stickstoffs resp. Phos-

¹⁾ Schmid, A. 267, 261 (1892).

²⁾ Es soll untersucht werden, ob aus Dimethylketen und Trimethylamin die *Wedekind'sche* Keteniumverbindung zu erhalten ist.

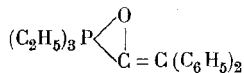
phors besser harmonierte. Die Verbindungen könnten wie folgt zusammengesetzt sein:



Wir hätten dann Körper, die mit den Phosphinoxyden resp. Phosphinsulfiden in gewisser Weise zu vergleichen wären, allerdings sollten sie dann viel ungesättigter sein. Es wurde z. B. vergeblich versucht, an das Schwefelkohlenstoff-Additionsprodukt Diphenylketen anzulagern.

Experimentelles.

Diphenylketen + Triäthylphosphin.



* Triphenylphosphin reagiert auch in reinem Zustande nicht mit Diphenylketen, Triäthylphosphin unverdünnt dagegen sehr heftig.

Zu 11,9 gr Diphenylketen in 100 cm³ absolutem Äther gelöst, werden 7,3 gr Triäthylphosphin in 20 cm³ Äther gegeben. Sofort findet Ausscheidung einer ganz schwach gelb gefärbten sehr hygroskopischen Krystallmasse statt. Die Krystalle sind unter absolutem Äther beständig. Beim Abgiessen des Äthers verschmiert der Körper sehr schnell. Die Zusammensetzung des Anlagerungsproduktes wurde durch Titration der Diphenylelessigsäure, die aus dem abdissoziierenden Diphenylketen entsteht, ermittelt.

Durch Wasser tritt nämlich vollständige Spaltung des Produktes in Triäthylphosphin und Diphenylelessigsäure ein. Triäthylphosphin ist mit Wasserdampf flüchtig und kann als solches weggetrieben werden. Die zurückgebliebene Diphenylelessigsäure wird mit Barytlauge titriert.

Am besten verfährt man so, dass man von vornherein einen Überschuss an Baryt zur Zersetzung nimmt und diesen mit Salzsäure zurücktitriert. Die Substanz bringt man noch ätherfeucht rasch in ein gewogenes Wägegglas und wäscht sie darin mehrmals mit absolutem Äther aus. Hierauf wird das Wägegglas zirka eine Stunde im Exsikkator unter Vakuum gehalten; dann wird es samt

Inhalt in einen grossen Erlenmeyerkolben gebracht, in welchen man eine abgemessene Menge Barytlauge gegeben hat. Das Phosphin wird im Wasserstoffstrom abdestilliert, darauf die überschüssige Barytlauge zurückeritriert.

0,5700 gr Subst. verbrauchten 17,8 cm³ 0,1 - n. Ba(OH)₂
entsprechend 60,6 % Diphenylketen.

1 Mol. Diphenylketen + 1 Mol. Phosphin ber. 62,18 % Ketten

1 Mol. Ketten + 2 Mol. Phosphin ber. 45,11 % Ketten

2 Mol. Ketten + 1 Mol. Phosphin ber. 76,68 % Ketten

Reaktionen des Additionsproduktes.

Der Schmelzpunkt ist schwierig zu bestimmen, da die Substanz sehr rasch verschmiert. Bei zirka 80° fängt das Produkt an zu sintern und bei 100° ist die Zersetzung vollständig.

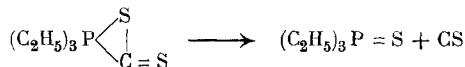
Wenn man eine Probe für sich im Reagensglas erhitzt, so entweicht Triäthylphosphin und das orange gefärbte Diphenylketen bleibt zurück; durch Überführen in Diphenylacetanilid wird es charakterisiert.

In Äther und Petroläther ist das Additionsprodukt unlöslich. Dagegen löst es sich in Benzol mit orange-gelber Farbe, dabei tritt Dissoziation ein. Beim Zusatz von Anilin zu dieser Lösung erhält man Diphenylacetanilid.

Schwefelkohlenstoff + Triäthylphosphin.

Erhitzt man dieses rote Additionsprodukt im Reagensglas, so sublimiert es. Der Dampf ist vollständig farblos, was auf eine Dissoziation der Molekel hinweist. Diese Dissoziation kann man nachweisen, wenn man die Sublimation im Wasserstoffstrom vornimmt. Der flüchtigere Schwefelkohlenstoff verdampft schneller und kann in einer auf -80° gekühlten Vorlage aufgefangen werden.

Schliesslich wurde versucht, ob sich das Additionsprodukt bei höherer Temperatur in Triäthylphosphinsulfid und Kohlenmonosulfid zersetzt.



Eine derartige Zersetzung erschien nicht unwahrscheinlich, weil Phosphor grosse Affinität zum Schwefel besitzt. Aber erst bei sehr hoher Temperatur bildet sich etwas Triäthylphosphinsulfid. Kohlenmonosulfid konnte nicht nachgewiesen werden.

Ein Gemisch von Triäthylphosphin- und Schwefelkohlenstoffdämpfen, wie es durch Erhitzen des roten Anlagerungsproduktes erhalten wird, wurde unter Evakuieren durch ein stark erhitztes Quarzrohr geleitet, das mit zwei Vorlagen verbunden war. In der ersten auf Zimmertemperatur gekühlten Vorlage befand sich etwas Triäthylphosphin und hauptsächlich das rote Anlagerungsprodukt; die zweite mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage enthielt etwas Schwefelkohlenstoff.

Bei der tiefroten Farbe des Anlagerungsproduktes sollte es eine reaktionsfähige C-S-Gruppe haben und wir hofften, durch Anlagerung von Diphenylketen zu weitem interessanten Körpern zu kommen. Bei tiefer Temperatur wirkt merkwürdigerweise Diphenylketen auch im konzentrierten Zustand nicht ein, bei höherer Temperatur erfolgt eine komplizierte Zersetzung. Durch Destillation des Reaktionsgemisches im Vakuum wurde etwas Triäthylphosphinsulfid erhalten.

Phenylsenföl und Triäthylphosphin.

Das Additionsprodukt zerfällt beim Erhitzen in seine Komponenten; das Triäthylphosphin destilliert ab; das zurückbleibende Senföl wird mit Anilin in Diphenylthioharnstoff übergeführt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule.

Ueber neue organische Phosphorverbindungen II. Phosphazine ¹⁾

von

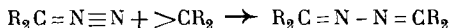
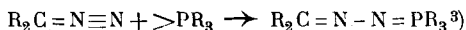
H. Staudinger und Jules Meyer ²⁾.

(10. IX. 19.)

Bei den Versuchen, neue organische Phosphorverbindungen herzustellen, bei denen fünf organische Reste an das Phosphoratom fest gebunden wären, wie sie in der vorigen Arbeit geschildert sind, liessen wir auch aliphatische Diazoverbindungen auf tertiäre Phosphine einwirken, in der Hoffnung, Phosphinmethylenderivate nach folgender Reaktion zu erhalten:



Die tertiären Phosphine setzen sich mehr oder weniger leicht mit den verschiedensten aliphatischen Diazokörpern um, es entstehen Additionsprodukte nach folgender allgemeinen Gleichung:



Für die neuen Verbindungen schlagen wir den Namen Phosphinazine oder abgekürzt: Phosphazine vor. Diese Körper sind inbezug auf ihre Bildung, wie auf ihre Reaktionen, wie im Folgenden gezeigt werden soll, mit den Aldazinen und Ketazinen zu vergleichen. In dem einen Fall lagert sich der aliphatische Diazokörper an den Methylenrest an, der durch Stickstoffabspaltung aus dem Diazokörper entsteht ⁴⁾, in dem andern Fall tritt Anlagerung an das ungesättigte Phosphin ein, das ebenfalls als zweiwertiges Radikal anzusehen ist.

Von den Phosphinen wurde bisher Triäthylphosphin, Diäthylphenylphosphin und Triphenylphosphin untersucht. Das Triäthylphosphin ist weitaus das reaktionsfähigste. Aber auch das Triphenylphosphin setzt sich mit allen bisher untersuchten Diazoverbindungen um. Nicht additionsfähig ist dagegen der dreiwertige

¹⁾ 16. Mitteilung über aliph. Diazoverbindungen; 15. Mitteilung s. *Helv.* **2**, 554 (1919), 14. Mitteilung *B.* **49**, 2522 (1916).

²⁾ *Jules Meyer*, Diss. Zürich 1919.

³⁾ Der Einfachheit halber wurde hier wie in der folgenden Arbeit die *Thiele'sche* Formulierung verwandt. Vergl. dagegen *Staudinger*, *B.* **49**, 1884 (1916).

⁴⁾ Vergl. *B.* **49**, 1887 (1916).

Phosphor im Phenylphosphorchlorid und Phosphortrichlorid¹⁾. Sehr interessant wäre natürlich die Reaktion von Diazokörpern mit Phosphorwasserstoff und primären Phosphinen.

Was die Diazokörper betrifft, so wurde früher beobachtet, dass die alkyl- und arylsubstituierten Verbindungen leicht Ketazine bilden, dass dagegen die mono- und dicarbonyl-substituierten, wie Diazoessigester und die sogenannten Diazoanhydride, keine Tendenz zur Ketazinbildung zeigen²⁾. Man sollte deshalb erwarten, dass sich nur Körper der ersten Gruppe mit den Phosphinen umsetzen, dass dagegen Diazoessigester und hauptsächlich die dicarbonyl-substituierten Verbindungen nicht in Reaktion treten. Tatsächlich ist das aber nicht der Fall.

Diphenyl- und Diphenylendiazomethan reagieren zwar ganz besonders leicht; aber auch Diazoessigester und Phenylbenzoyldiazomethan setzen sich rasch mit Phosphinen um. Schliesslich wurden Phosphazine sogar von dem sonst sehr reaktionsträgen Benzoyldiazoessigester mit Triäthyl- und Triphenylphosphin erhalten, die aber noch eingehender zu untersuchen sind.

Die Phosphazine sind meist gut krystallisierte, schwach gefärbte Körper, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle über Farbe und Beständigkeit der Phosphazine.

	Farbe	Beständigkeit
$(C_6H_5)_3P = N - N = C(C_6H_4)_2$	gelb	sehr beständig
$C_6H_5(C_2H_5)_2P = N - N = C(C_6H_4)_2$	gelb	beständig
$(C_2H_5)_3P = N - N = C(C_6H_4)_2$	gelb	unbeständig
$(C_6H_5)_3P = N - N = C(C_6H_5)_2$	schw. gelblich	beständig
$C_6H_5(C_2H_5)_2P = N - N = C(C_6H_5)_2$	schw. gelblich	unbeständig
$(C_2H_5)_3P = N - N = C(C_6H_5)_2$	gelblich	ganz unbeständig
$(C_6H_5)_3P = N - N = CHCOOC_2H_5$	weiss	beständig
$(C_6H_5)_3P = N - N = C \begin{cases} CO \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$	schwach gelb	beständig
$(C_6H_5)_3P = N - N = C \begin{cases} CO \cdot C_6H_5 \\ COOCH_3 \end{cases}$	schwach gelb	beständig

¹⁾ Phosphorigsäureester und die Phosphenylpiperidide, *Michaelis* (B. 31, 1041 (1898)) sollen noch in dieser Richtung untersucht werden.

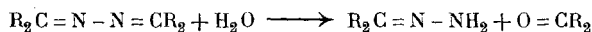
²⁾ Vergl. B. 49, 1887 (1916).

Wie bei den Ketazinen, aber im Gegensatz zu den aliphatischen Diazoverbindungen¹⁾, vertieft auch hier der Diphenylenrest die Farbe.

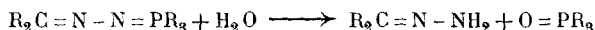
	Diphenylderivat	Diphenylenderivat
Ketazin	fast weiss	tief rot
Phosphazin . .	schwach gelb	tief gelb
Diazoverbindung	blaurot	orange

Interessant ist ferner, dass die verschiedene Substitution im Phosphinrest keinen Einfluss auf die Farbe des Phosphazins hat. Die Triäthyl- und die Triphenylprodukte sind ungefähr gleichfarbig.

Hydrolyse. Die Ketazine werden mehr oder weniger leicht in Keton und Hydrazon und weiter in Keton und Hydrazin hydrolysiert.

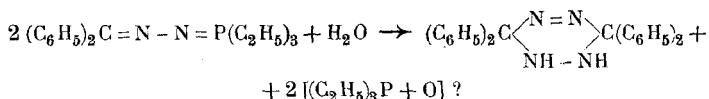


Ganz analog werden auch die Phosphazine durch Wasser in Hydrazon und Phosphinoxid zersetzt.



In der Beständigkeit unterscheiden sich die Phosphazine sehr stark. Die Triphenylphosphinderivate sind sehr beständig. Die Triäthylverbindungen hydrolysieren sich sehr leicht. Das Triäthylphosphin-benzophenon-azin ist z. B. kaum zu fassen. Die Phenyl-diäthylderivate stehen in der Beständigkeit in der Mitte.

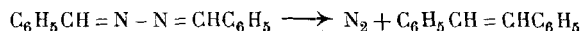
Eine sehr merkwürdige Spaltung wurde bei den zersetzlichen Phosphazinen des Triäthylphosphins beobachtet. Während sie mit wässrigem Alkohol in Hydrazon und Phosphinoxid hydrolysiert wurden, erfolgte im feuchten Benzol oder Chloroform — also bei Zutritt von wenig Feuchtigkeit — eine Spaltung im Sinne folgender Gleichung:



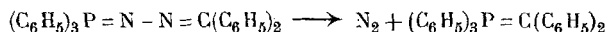
¹⁾ Vergl. H. Staudinger und A. Gaule, B. 49, 1951 (1916).

Es entsteht ein Tetrahydrotetrazinderivat¹⁾. Wie der phosphorhaltige Teil zusammengesetzt ist, konnte bisher nicht nachgewiesen werden; die Reaktion ist noch näher zu studieren.

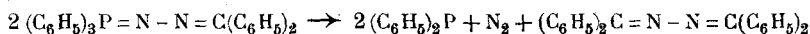
Zersetzung in der Hitze. Die Ketazine zersetzen sich in der Hitze. Die Reaktion ist noch wenig studiert. Benzaldazin geht unter Stickstoffabspaltung in Stilben über²⁾).



Die Phosphazine sollten analog unter Stickstoffabspaltung in die gesuchten Phosphinmethylen übergehen. Ein derartiger Verlauf wurde bisher nur beim Triphenylphosphin-benzophenonazin nachgewiesen. Hier spaltet sich leicht Stickstoff ab und es bildet sich das Triphenylphosphin-diphenylmethylen.



Weitere Repräsentanten von Phosphinmethylenderivaten konnten bisher nicht erhalten werden. Die Zersetzung der Phosphazine erfolgt wohl derart, dass primär eine Dissoziation in Diazokörper und Phosphin eintritt. Der Diazokörper geht weiter unter Stickstoffabspaltung in den Methylenrest über, der mit dem Phosphin reagiert. In diesem Sinne verläuft im obigen Fall die Hauptreaktion. In der Regel aber reagiert der Methylenkörper mit dem noch unveränderten Diazoprodukt und es bildet sich in bekannter Weise Ketazin³⁾, das bei der obigen Reaktion als Nebenprodukt auftritt.



In manchen Fällen tritt eine völlige Verschmierung ein.

Basische Eigenschaften. Die Phosphazine haben zum Unterschied von den Ketazinen basische Eigenschaften. Ihr basischer Charakter ändert sehr mit der Substitution im Phosphinrest. Die Triphenylphosphinderivate sind schwach basisch, die des Triäthylphosphins sind, soweit sie beständig sind, stark basisch. Über die nähern Verhältnisse orientiert folgende Tabelle:

¹⁾ Diese Produkte sind noch näher zu charakterisieren.

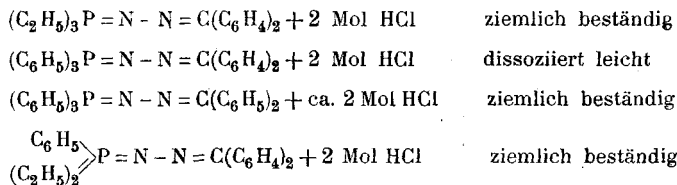
²⁾ Curtius und Jay, J. pr. [2] 39, 45 (1889).

³⁾ Da Diazoessigester kein Ketazin bildet, sollten hier die Phosphinmethylen-derivate besonders leicht zu erhalten sein. Versuche in dieser Richtung wurden noch keine ausgeführt, da diese Reaktion kurz vor Abschluss der Arbeit gefunden wurde.

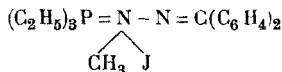
	Löslichkeit in		
	verd. HCl u. H ₂ SO ₄	konz. HCl	konz. H ₂ SO ₄
1. (C ₂ H ₅) ₃ P = N - N = C(C ₆ H ₄) ₂	leicht lösl. farblos	leicht lösl. gelb	leicht lösl. tief orange
2. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P} \end{array} = \text{N} - \text{N} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$	schw. lösl. farblos	lösl. gelb	lösl. tief rot
3. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P} \end{array} = \text{N} - \text{N} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	schw. lösl. farblos	lösl. farblos	leicht lösl. gelb
4. (C ₆ H ₅) ₃ P = N - N = C(C ₆ H ₅) ₂	fast unlösl.	schwer lösl. farblos	lösl. gelb
5. (C ₆ H ₅) ₃ P = N - N = C(C ₆ H ₄) ₂	schw. lösl.	unlösl.	lösl. orange

Daraus ersieht man, dass zum Unterschied von den freien Phosphazinen die Salze farblos sind. Dagegen bilden sich mit konz. Schwefelsäure, z. T. auch mit konz. Salzsäure farbige, sehr unbeständige Salze, die an die Salze des Triphenylcarbinols und Dibenzalacetons erinnern.

In festem Zustand konnten die Salze durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Äther-Benzol-Lösung der Phosphazine gewonnen werden. Diese festen Salze sind schwach gelb gefärbte Körper, sie enthalten zwei Molekeln Salzsäure gebunden; wie sie konstituiert sind, ist noch aufzuklären.



Die Unterschiede im basischen Charakter der Phosphazine zeigen sich hauptsächlich gegenüber Methyljodid. Das stark basische Triäthylphosphin-fluorennon-azin lagert 1 Mol. Methyljodid an; dem farblosen Salz kann vielleicht folgende Konstitution zugesprochen werden:



Zum Schluss sei noch erwähnt, dass diese Phosphazine auch sonst sehr reaktionsfähige Körper sind. Mit Diphenylketen, Phenylisocyanat, Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl erfolgt Reaktion, die

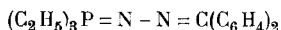
nach den in der folgenden Arbeit beschriebenen Umsetzungen zu interessanten Derivaten führen dürfte.

Ferner wirken Anilin, Säurechloride und salpetrige Säure auf die Phosphazine ein. Alle diese Reaktionen müssen noch näher studiert werden.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Diazofluoren.

Triäthylphosphin-fluorenon-azin.



Zu einer Lösung von 18,6 gr Diazofluoren in 120 cm³ Benzol, werden unter Stickstoffatmosphäre bei Eiskühlung 11,2 gr Triäthylphosphin, mit 20 cm³ Benzol verdünnt, langsam zufließen gelassen. Es findet fast momentan Reaktion unter Erwärmung statt, und schon nach 10 Min. scheidet sich ein dicker gelber Krystallbrei aus. Nach 1½ Stunden wird abgenutscht und die Krystallmasse mit Äther etwas nachgewaschen. Ausbeute: 19,1 gr vom Smp. 154—158°. Das Phosphazin ist ein sehr empfindlicher Körper, der beim Umkrystallisieren aus den meisten Lösungsmitteln zersetzt wird. Durch rasches Umkrystallisieren aus heissem, reinen Benzol kann er in goldgelben Krystallen vom Smp. 160° gewonnen werden, die nicht länger als 2—3 Wochen haltbar sind¹⁾.

0,1951 gr Subst. gaben 0,5275 gr CO₂ und 0,1344 gr H₂O
0,1227 gr Subst. gaben 10,1 cm³ N₂ (18°, 712 mm)

C ₁₉ H ₂₃ N ₂ P	Ber.	C 73,55	H 7,42	N 9,03 %
	Gef.	„ 73,76	„ 7,71	„ 9,04 %

0,1624 gr Subst. gelöst in 25,96 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunkts-
erniedrigung Δ₁-Δ₂ = 0,106°

Molekulargew. Ber. 310. Gef. 301.

Reaktionen des Triäthyl-phosphin-fluorenon-azins.

Stickstoffabspaltung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Produkt unter Stickstoffabspaltung. Da-

¹⁾ Die Analyse sowie ein Teil der Untersuchungen dieses Phosphazins wurden gemeinsam mit Herrn cand. chem. H. Trebler ausgeführt.

bei wird nur 1 Atom Stickstoff frei, auch wenn man längere Zeit auf 210° erhitzt.

0,6 gr des Phosphazins im Kohlendioxidstrom während 2 Stunden auf 200 — 210° erhitzt, geben $21 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$. Für ein Mol. Stickstoff berechnen sich $43,3 \text{ cm}^3$.

Um die Spaltung genauer zu untersuchen, wurden 3 gr des Produktes im Vakuum zersetzt. In einer auf -80° gekühlten Vorlage wurden 0,7 gr Triäthylphosphin aufgefangen, das als Schwefelkohlenstoffanlagerungsprodukt (1,2 gr) identifiziert wurde. Aus dem schmierigen Rückstand konnte durch Behandeln mit Alkohol Fluorenonketazin isoliert werden.

Bei der Zersetzung unter Atmosphärendruck verläuft die Stickstoffabspaltung weniger glatt und es bilden sich harzige Produkte.

Anlagerung von Methyljodid. 2 gr des Phosphazins werden in einem Überschuss von Methyljodid (18 gr) gelöst und über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen wird das überschüssige Methyljodid abgesaugt. Es hinterbleibt eine klebrige, gelbe Masse, die mit abs. Äther mehrmals digeriert und dann unter abs. Äther 2 Tage aufbewahrt wird. Der Körper wird dann auf Ton abgepresst und so schön krystallisiert erhalten. Er stellt ein schwach gelbes Pulver vom Smp. 109 — 113° dar und ist in Alkohol, sowie in heissem Wasser löslich.

Jodbestimmung durch Füllen der alkohol. wässerigen Lösung mit Silbernitrat.

0,7438 gr Subst. gaben 0,3830 gr AgJ

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ Ber. 28,10% J

Gef. 27,83% J

Verhalten gegen Säuren. Das Triäthyl-phosphin-fluorenon-azin hat basische Eigenschaften. Es löst sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure farblos auf und wird durch Lauge unverändert wieder ausgefällt. Smp. 158° , Mischprobe 159° .

Auch in kalter konz. Schwefelsäure ist das Produkt löslich und zwar mit einer dunkelorange Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung wieder farblos und mit Lauge wird bei raschem Arbeiten unter Kühlung das Ausgangsprodukt wieder zurück erhalten. Smp. 158° , Mischprobe 159° . Wird das Phosphazin mit konz. Schwefelsäure erhitzt, so tritt Zersetzung ein.

Ähnliche Erscheinungen wie mit konz. Schwefelsäure beobachtet man mit konz. Salzsäure. Es tritt hier auch Färbung ein, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Beim längeren Stehen mit konz. Salzsäure zersetzt sich der Körper.

Durch vorsichtiges Eindampfen der wässerigen Salzlösungen konnte kein krystallisiertes Produkt erhalten werden. Dagegen bekommt man sehr leicht ein krystallisiertes Salz, wenn man trockenes Salzsäuregas in eine Benzollösung des Phosphazins einleitet. Zuerst wird die Lösung trüb (Salz mit 1 Mol. HCl?), beim weiteren Einleiten wieder klar. Dann fällt ein gelbes krystallisiertes Salz (Salz mit 2 Mol. HCl) aus, das schliesslich noch bei längerem Behandeln mit Salzsäuregas mit orangerot gefärbten Partikelchen¹⁾ durchsetzt wird. Diese werden beim Stehen wieder gelb. Das gelbe Salz wird abfiltriert und mit abs. Äther gut ausgewaschen. Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt es sich rasch unter Dunkelfärbung. Dagegen ist das Salz im Exsikkator kurze Zeit (1—2 Tage) haltbar und nimmt auch im Vakuum nur wenig an Gewicht ab. Es löst sich in Alkohol; durch Titration mit Barytwasser lässt sich die addierte Salzsäure ermitteln.

Am Tag der Darstellung 1) 0,2763 gr Subst. verbrauchten 13,3 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂
f = 1,0504

1 Tag später 2) 0,2705 gr Subst. verbrauchten 13,0 cm³ Ba(OH)₂

(C₆H₄)₂ · CN₂ + P(C₂H₅)₃ + 2 HCl Ber. HCl 19,04 %
Gef. „ 18,43; 18,40 %

Aus der alkoholischen Lösung wird durch Eindampfen Benzophenonhydrazon gewonnen; ein Zeichen, dass beim Behandeln mit Alkohol Hydrolyse eingetreten ist.

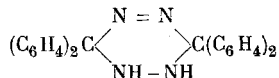
Sonstige Reaktionen. In Schwefelkohlenstoff löst sich das Phosphazin unter dunkelblauvioletter Färbung. Eine ähnliche Reaktion erfolgt mit Senfö. Ferner lagert sich Diphenylketen sehr energisch an.

Hydrolyse. Beim Lösen des Phosphazins in Alkohol und kurzem Kochen der Lösung tritt Spaltung des Produktes ein und es scheidet sich Fluorenonhydrazin aus. Smp. 149—150°, Mischprobe 151°. Das Hydrazon wird abfiltriert und die Mutterlauge eingedampft. Aus dem Rückstand wird das Phosphinoxid durch Zugabe einer konz. Zinkjodidlösung und etwas Alkohol als Zinkjodiddoppelsalz ausgefällt und so charakterisiert. Smp. 98°²⁾.

¹⁾ Wohl identisch mit dem mit konz. Salzsäure entstehenden Additionsprodukt.

²⁾ In der Literatur, A. Splt. 1, 12 (1861), ist der Smp. 99° angegeben.

Bi-diphenylen-tetrahydro-tetrazin?



Aus reinem Chloroform lässt sich das Phosphazin unverändert umkrystallisieren. Im gewöhnlichen alkoholhaltigen Chloroform tritt eine auffallende Zersetzung ein. Nach kurzer Zeit findet eine Ausscheidung von orange gefärbten Krystallen statt vom Smp. ca. 325°. Auch beim Umkrystallisieren des Phosphazins aus nicht getrocknetem Benzol erfolgt diese Zersetzung. Der neue Körper krystallisiert in feinen Nadeln und ist phosphorfrei, aber stickstoffhaltig. Er ist in allen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass er nicht umkrystallisiert werden konnte. Die Krystalle werden daher durch mehrmaliges Auswaschen mit abs. Äther gereinigt. Aus der Mutterlauge, die das zweite phosphorhaltige Spaltungsstück enthält, konnte bisher weder Phosphinoxid noch irgend ein krystallisiertes Produkt isoliert werden.

0,2709 gr Subst. gaben 0,8065 gr CO₂ und 0,1077 gr H₂O

0,2354 gr Subst. gaben 29,0 cm³ N₂ (16,5°, 718 mm)

0,2496 gr Subst. gaben 30,3 cm³ N₂ (16,5°, 720,5 mm)

2 · [(C₆H₄)₂CN₂] Ber. C 81,25 H 4,16 N 14,58 %

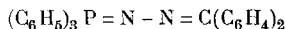
2 · [(C₆H₄)₂CN₂] + H₂ Ber. „ 80,83 „ 4,66 „ 14,51 %

Gef. „ 81,19 „ 4,45 „ 13,72; 13,55 %

Nach der Analyse handelt es sich um ein Polymeres des Diazofluorens, respektive um ein Dihydroderivat desselben. Für letzteres spricht, dass sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Ammoniak entwickelt.

Das Tetrazinderivat löst sich in konz. Schwefelsäure mit rot-oranger Färbung auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. Smp. 320°. Mischprobe 322°.

Triphenylphosphin-fluorenon-azin.



Triphenylphosphin und Diazofluoren reagieren ziemlich langsam miteinander.

Es wurde zu 26 gr Triphenylphosphin in 40 cm³ Benzol 19 gr Diazofluoren in 160 cm³ Benzol gelöst gegeben. Nach eintägigem Stehen haben sich 21 gr goldgelber Krystalle vom Smp. 204° bis

205° direkt ausgeschieden. Durch Absaugen der Mutterlauge wurden noch 15 gr Rohprodukt gewonnen. Dieses Phosphazin ist Monate lang beständig. Gegen Lösungsmittel ist es viel weniger empfindlich und kann sogar aus Alkohol umkrystallisiert werden, ohne dass dabei Hydrolyse eintritt¹⁾.

Zur Analyse wird es aus Benzol umkrystallisiert; gelbe kompakte Krystalle vom Smp. 209°—210° unter Zersetzung.

0,3071 gr Subst. gaben 0,9268 gr CO₂ und 0,1426 gr H₂O

0,3288 gr Subst. gaben 18,8 cm³ N₂ (18°, 721 mm)

C₃₁H₂₃N₂P Ber. C 81,94 H 5,08 N 6,17%

Gef. „ 82,31 „ 5,19 „ 6,36%

0,3810 gr Subst. gelöst in 30,67 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,139°.

Molekulargew. Ber. 454. Gef. 456.

Reaktionen des Triphenylphosphin-fluorenon-azins.

Stickstoffabspaltung. Beim Erhitzen von 2 gr des Phosphazins im Oelbad fängt bei 220° plötzlich starke Stickstoffentwicklung an.

Dabei werden in ca. 15 Minuten 92 cm³ N₂ bei 19° und 717 mm (= 81,15 cm³ N₂ bei 0° und 760 mm) abgespalten. Für 2 Atome Stickstoff berechnen sich 98,6 cm³ N₂ bei 0° und 760 mm. Aus dem Rückstand sollte das Phosphinmethylanderivat erhalten werden. Es liess sich aber mit Aether und andern Lösungsmitteln kein krystallisiertes Produkt isolieren. Der Rückstand bleibt schmierig.

Basische Eigenschaften. Dieses Phosphazin ist viel schwächer basisch, als das Triäthylphosphinderivat. Methyljodid wird auch bei längerem Stehen nicht addiert. Es löst sich weder in verdünnter noch in konz. Salzsäure, ebenso nicht in verd. Schwefelsäure. Mit konz. Schwefelsäure geht es mit orangeroter Farbe in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Salz zersetzt. Das Phosphazin scheidet sich dabei unverändert aus. Smp. 193°. Mischprobe 193°.

Das salzsaure Salz lässt sich genau so gewinnen, wie dasjenige aus Triäthylphosphin-fluorenon-azin. Man erhält es also durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Benzollösung des Phosphazins. Dieses Salz

¹⁾ Auch bei längerem Kochen mit alkoholhaltigem Chloroform konnte hier nicht die gleiche Spaltung wie beim Triäthylphosphinderivat erhalten werden.

ist aber sehr viel unbeständiger und wird auch bei längerem Stehen im evakuierten Exsikkator nicht gewichtskonstant. Der Schmelzpunkt ist ganz unscharf. Das Salz fängt bei 193° an zu sintern. Die Titration der Salzsäure wird hier erschwert dadurch, dass das Phosphazin in Alkohol schwer löslich ist. Der Endpunkt der Titration wird durch die gelbe Ausscheidung der Base etwas unscharf.

Die erste Titration erfolgte 10 Tage nach der Darstellung des Salzes. Die zweite 2 Monate später, nachdem das Salz inzwischen stets im Exsikkator unter Vakuum gehalten worden war.

0,3696 gr Subst. verbrauchten 13,1 cm³ 0,1 - n. Ba(OH)₂ f = 1,0504

0,5214 gr Subst. verbrauchten 10,8 cm³ 0,1 - n. Ba(OH)₂

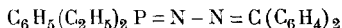
(C₆H₄)₂CN₂P(C₆H₅)₃ · 1 HCl Ber. HCl 7,43 %

(C₆H₄)₂CN₂P(C₆H₅)₃ · 2 HCl Ber. „ 13,84 %

Gef. „ 13,57; 7,93 %

Hier hat sich wie beim Triäthylphosphinderivat ein Additionsprodukt mit 2 Mol. Salzsäure gebildet, das allmählich dissoziiert und in ein salzsäureärmeres Produkt übergeht.

*Phenyldiäthylphosphin-fluorenon-azin.*¹⁾



Die Reaktion des Phosphins mit dem Diazokörper verläuft recht lebhaft und wird daher in Lösung vorgenommen.

10 gr Diäthylphenylphosphin²⁾ werden zu einer konz. Lösung von 11,5 gr Diazofluoren in einer Mischung von Äther und Benzol gegeben. Es tritt sofort unter schwacher Erwärmung Reaktion ein und die Lösung hellt sich in kurzer Zeit auf. Da kein Niederschlag ausfällt, wird nach einer Stunde das Lösungsmittel abgesaugt und der feste Rückstand auf der Nutsche mit etwas Äther ausgewaschen. Es wurde so 16 gr rohes Phosphazin erhalten. Dieses ist in Chloroform und Benzol löslich, in Äther und Petroläther nur wenig. Der Körper ist recht beständig und kann aus Benzol und Chloroform umkrystallisiert werden. Nach 5-wöchigem Aufbewahren ist das Phosphazin zersetzt. Analysenrein wird es durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gewonnen. Gelbe Krystalle vom Smp. 115°.

¹⁾ Dieses Phosphazin wurde gemeinsam mit Hrn. cand. chem. E. Spörry untersucht.

²⁾ Dargestellt aus Phosphenylchlorid und Aethylbromid nach der Grignard'schen Reaktion, vergl. *Michaelis*, A. 181, 345 (1876).

0,1860 gr Subst. gaben 0,5240 gr CO_2 und 0,1117 gr H_2O

0,1491 gr Subst. gaben 10,5 cm^3 N_2 (19°, 718 mm)

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}$	Ber. C	77,05	H	6,47	N	7,82 %
	Gef. „	76,83	„	6,70	„	7,78 %

Reaktionen des Phenyldiäthylphosphin-fluorennon-azins.

Stickstoffabspaltung. 0,5 gr Substanz werden langsam im Ölbad erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 220° fängt Stickstoffentwicklung an. Die Temperatur wurde langsam bis zu 270° gesteigert.

Es entwickelten sich dabei 27,4 cm^3 N_2 bei 17°, 715 mm (= 24,3 cm^3 bei 0°, 760 mm). Berechnet für zwei Atome Stickstoff: 31,3 cm^3 bei 0° und 760 mm.

Zur näheren Untersuchung der Zersetzung wurde eine grössere Probe (3 gr) im Vakuum erhitzt. Zwischen 175° und 205° destilliert eine geringe Menge Diäthylphenylphosphin über (identifiziert als Diäthylmethylphenyl-phosphoniumjodid vom Smp. 106°, Mischprobe 106°). Aus dem schmierigen Rückstand wurden geringe Mengen eines stickstoffhaltigen Produktes gewonnen.

Hydrolyse. Beim Lösen von 2 gr Substanz in wässrigem Alkohol auf dem Wasserbad krystallisiert nach $\frac{1}{2}$ Stunde Fluorenhydrazon aus. Smp. 147°. Die alkoholische Lösung wird filtriert und eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und diese Lösung wieder eingedampft. Zurück bleibt ein dickes Öl, das durch Destillation gereinigt wird und beim Erkalten erstarrt. Es besitzt den Smp. 59—60° und ist identisch mit dem Diäthylphenyl-phosphinoxyd, das nach der Literatur bei 55—56° schmilzt.

Verhalten gegen Säuren. Das Phosphazin hat schwach basische Eigenschaften. In verd. Salzsäure und Schwefelsäure ist es wenig löslich. In konz. Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine tief scharlachrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser farblos wird.

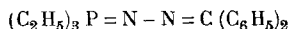
Zur Herstellung des salzsauren Salzes wurde wie bei den andern Phosphazinen verfahren. Es wird trockene Salzsäure zu dem in einem Gemisch von Benzol und Aether gelösten Produkt eingeleitet. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag wird rasch filtriert und mit abs. Aether gewaschen. Der Smp. ist über 250° und unscharf. Bei 130° tritt schon Dunkelfärbung ein. Das Salz wurde wieder in alkoholischer Lösung titriert.

0,1009 gr Subst. verbrauchten 4,77 cm^3 0,1-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P} + 2 \text{HCl}$	Ber. HCl	16,92 %
	Gef. „	18,10 %

Versuche mit Diphenyldiazomethan.

Triäthylphosphin-benzophenon-azin.



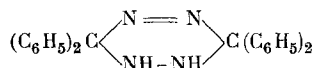
Diphenyldiazomethan¹⁾ reagiert mit Triäthylphosphin recht lebhaft. Nimmt man die Reaktion unter Kühlung und in konz. Petrolätherlösung vor, so erhält man das Phosphinazin in gelben Krystallen, das aber sehr unbeständig ist und innerhalb kurzer Zeit in das unten beschriebene Tetrazinderivat übergeht.

10,3 gr Diphenyldiazomethan werden in 30 cm³ Petroläther gelöst und die Lösung auf -13° abgekühlt. Dabei scheidet sich das Diphenyldiazomethan zum grössten Teil schön krystallisiert aus. Zu diesem Krystallbrei werden allmählich 6,2 gr Triäthylphosphin unter Kohlendioxydatmosphäre²⁾ und Kühlung zugesetzt. Die Krystalle lösen sich dabei, und die rote Lösung färbt sich nach einigen Augenblicken tief braun. Nach kurzem Stehen scheidet sich das obige Phosphazin als gelber Krystallbrei aus.

Das sehr empfindliche Phosphazin wurde nicht rein hergestellt. Schon nach einstündigem Stehen sind die Krystalle teilweise zersetzt. Beim Abpressen auf Ton tritt sofort Zersetzung ein, sodass eine Reindarstellung des Körpers nur unter Vorsichtsmassregeln, bei peinlichem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit, zu erreichen wäre. Lässt man die Krystalle unter Petroläther, besonders bei Zusatz von Chloroform, einige Stunden stehen, so sind sie fast völlig in das unten beschriebene Tetrazin übergegangen.

Dass der zuerst ausgeschiedene Körper tatsächlich das Phosphazin ist, geht daraus hervor, dass beim sofortigen Behandeln mit Alkohol Hydrolyse zu Benzophenonhydrazon eintritt.

Bi-diphenyl-tetrahydro-tetrazin.



Bei der Darstellung des obigen Phosphazins entsteht durch Hydrolyse das Tetrazinderivat in ganz analoger Weise wie durch Zersetzung des Triäthylphosphin-fluorennon-azins. Das Tetrazin ist in Äther schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich und wird durch Lösen in Chloroform und Fällen mit abs. Äther gereinigt. Es ist ein hellgelbes Krystallmehl vom Smp. 204,5°–205,5°.

¹⁾ B. 49, 1928 (1916).

²⁾ Der Versuch müsste in Stickstoffatmosphäre wiederholt werden.

Erhitzt man eine Probe im Glührohr, so spaltet sich in geringer Menge Ammoniak ab, was für die Tetrahydrotetrazinformel spricht, abgesehen von der schwachen Farbe des Produktes ¹⁾.

0,2732 gr Subst. gaben 0,8025 gr CO₂ und 0,1381 gr H₂O

0,2502 gr Subst. gaben 31,5 cm³ N₂ (16,7°, 714 mm)

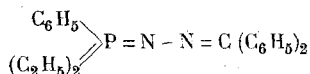
0,1993 gr Subst. gaben 25,4 cm³ N₂ (16,4°, 705 mm)

$[(C_6H_5)_2CN_2]_2$ Ber. 80,37 H 5,19 N 14,44 %

$[(C_6H_5)_2CN_2]_2 + H_2$ Ber. 80,00 „ 5,64 „ 14,35 %

Gef. 80,11 „ 5,65 „ 13,94; 13,94 %²⁾

Phenyldiäthylphosphin-benzophenon-azin ³⁾.



6 gr Diphenyldiazomethan werden in 30 cm³ abs. Äther gelöst und dazu 5,2 gr Diäthylphenylphosphin gegeben. Nach kurzer Zeit tritt fast völlige Entfärbung der Lösung ein, wobei ein fast weisses Produkt auskrystallisiert. Smp. des Rohproduktes 111–113°. Die Reinigung geschieht durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Äther. Die Krystalle sind ganz schwach gelblich. Smp. 113°.

0,1513 gr Subst. gaben 0,4247 gr CO₂ und 0,0947 gr H₂O

0,1892 gr Subst. gaben 14,2 cm³ N₂ (17°, 707 mm)

C₂₃H₂₅N₂P Ber. C 76,62 H 6,94 N 7,77 %

Gef. „ 76,55 „ 7,00 „ 8,21 %

Reaktionen des Phenyldiäthylphosphin-benzophenon-azins.

Stickstoffabspaltung. 1,4 gr der Substanz werden im Ölbad langsam erhitzt. Bei 160° beginnt Stickstoffabspaltung. Bei 260° wird der Versuch abgebrochen.

Gefunden wurden 40,0 cm³ N₂ bei 17°, 723 mm (=35,8 cm³ bei 0°, 760 mm)

Berechnet für 2 Atome Stickstoff 87,1 cm³ N₂ bei 0°, 760 mm

Hier wird also nur 1 Atom Stickstoff abgespalten. Beim Erhitzen destilliert etwas Phosphin über. Im Rückstand befindet sich das Ketazin, das aber nicht sicher identifiziert werden konnte.

¹⁾ Die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben nicht übereinstimmende Werte, doch deuten sie auf einen dimolekularen Körper hin.

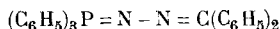
²⁾ Hier wie beim Diphenyldiazomethanderivat wurden für N zu geringe Werte gefunden.

³⁾ Dieses Phosphazin wurde gemeinsam mit Herrn cand. chem. E. Spärry untersucht.

Hydrolyse. Beim 1-stündigen Erhitzen mit verdünntem Alkohol auf dem Wasserbad wird das Phosphazin hydrolysiert. Beim Erkalten fällt Benzophenonhydrazon aus. Smp. 96° — 98° . Mischprobe = 97° . Aus der Mutterlauge wird nach dem Abdampfen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser das Phenyldiäthylphosphinoxid isoliert.

Basische Eigenschaften. Das Phosphazin löst sich in viel verdünnter sowie in konz. Salzsäure farblos auf. Mit konz. Schwefelsäure dagegen entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser farblos wird.

Triphenylphosphin-benzophenon-azin.



Triphenylphosphin und Diphenyldiazomethan reagieren in ätherischer Lösung ziemlich rasch aber ohne bemerkbare Erwärmung.

Zu einer Lösung von 24 gr Diphenyldiazomethan in 50 cm³ tiefsiedendem Petroläther wird eine Lösung von 33 gr Triphenylphosphin in 170 cm³ abs. Aether zugegeben. Schon nach zwei-stündigem Stehen hat sich das Anlagerungsprodukt sehr reichlich in schönen Krystalldrusen abgeschieden. Nach eintägigem Stehen wird abfiltriert und das ausgeschiedene Produkt mit etwas Aether gewaschen. Ausbeute 50 gr = 88%. Aus der Mutterlauge wird durch Absaugen des Aethers noch wenig verunreinigtes Produkt gewonnen (= 3,5 gr; Gesamtausbeute = 94 %).

Das Phosphazin ist in Aether und Petroläther schwer, in Benzol und Chloroform dagegen ziemlich leicht löslich. Es ist ein recht beständiger Körper, der ohne besondere Vorsichtsmassregeln umkrystallisiert werden kann. Auch bei mehrwöchigem Stehen ist er unverändert haltbar. Zur Analyse wird er durch Lösen in reinem Chloroform und Ausfällen mit abs. Aether gereinigt. Man erhält ein fast weisses Krystallmehl vom Smp. 173° . Beim Schmelzpunkt tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

I. 0,2054 gr Subst. gaben 0,6130 gr CO₂ und 0,1046 gr H₂O

I. 0,2535 gr Subst. gaben 14,3 cm³ N₂ (19° , 721 mm).

II. 0,1791 gr Subst. gaben 10,2 cm³ N₂ (21° , 724 mm).

C₃₁H₂₅N₂P Ber. C 81,57 H 5,48 N 6,14 %

Gef. I „ 81,39 „ 5,70 „ 6,25 %

II „ „ 6,29 %

Reaktionen des Triphenylphosphin-benzophenon-azins.

Hydrolyse. Bei längerem Kochen mit Alkohol tritt Hydrolyse ein, und man erhält Triphenylphosphinoxid und Benzophenonhydrazon. Smp. des letzteren 96° — 98° , Mischprobe 97° .

Basische Eigenschaften. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist das Phosphazin kaum löslich; in konz. Salzsäure nur wenig. In konz. Schwefelsäure löst es sich dagegen leicht mit gelber Farbe und wird durch Wasserzusatz unverändert ausgefällt.

Zur Darstellung des festen salzsauren Salzes¹⁾ wird in eine Lösung von 2 gr Phosphazin in absolutem Benzol so lange trockene Salzsäure eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wird. Das in Benzol schwer lösliche Salz scheidet sich als weisses Krystallmehl aus; es wird abfiltriert und in Benzol gewaschen. Smp. ca. 185° unter Zersetzung; es enthält ca. 2 Mol. Salzsäure.

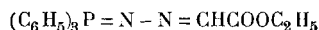
Versuche mit Diazoessigester.

Diazoessigsäureäthylester + Triäthylphosphin. Beide Körper reagieren, unverdünnt zur Reaktion gebracht, unter schwacher Erwärmung. Die Reaktion wird deshalb in absolut ätherischer Lösung ausgeführt. Nach längerem Stehen wurde Triäthylphosphinoxid nachgewiesen, das durch Destillation im absoluten Vakuum abgetrennt und als Zinkjodidadditionsprodukt vom Smp. 96 — 98° identifiziert wurde; offenbar ist das zuerst entstehende Additionsprodukt hydrolysiert worden.

Diazoessigsäureäthylester + Phenyldiäthylphosphin. Beide Körper in molekularen Mengen zusammengebracht, reagieren unter schwacher Erwärmung. Es entsteht ein rotbraunes Oel, das auch nach längerem Stehen nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Diazoessigsäureäthylester + Triphenylphosphin.

Triphenylphosphin-glyoxylester-azin.



5,2 gr Triphenylphosphin werden mit 2,3 gr Diazoessigester und 8 cm³ Äther ca. 1 Monat stehen gelassen. Nach Absaugen des Äthers wird die erhaltene Krystallmasse mit Äther behandelt. Das darin unlösliche Azin wird aus einem Gemisch von Äther und Benzol umkrystallisiert; weisse Krystalle vom Smp. 113 — 114° . In der ätherischen Lösung bleibt ein Körper vom Smp. ca. 150° , der bis jetzt noch wenig untersucht wurde.

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. V. Frölcher.

0,3257 gr Subst. gaben 21,2 cm³ N₂ (18,2°, 726 mm)

C₂₂H₂₁O₂N₂P Ber. N 7,44 %

Gef. „ 7,29 %

Versuche mit weiteren Diazokörpern.

Phenylbenzoyldiazomethan (Diazodesoxybenzoin) setzt sich glatt mit Triäthylphosphin um. Das erhaltene Phosphazin wird sehr leicht zu Benzilhydrazon hydrolysiert. Ebenso wird mit Triphenylphosphin ein gut krystallisiertes Azin erhalten.

Benzoyldiazoessigester reagiert ebenfalls mit beiden Phosphinen. Die erhaltenen Azine werden später beschrieben.

Zürch, Chemisches Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule.

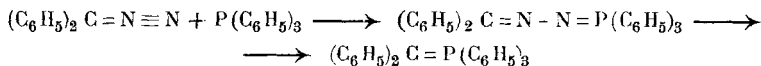
Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylanderivate und Phosphinimine

von

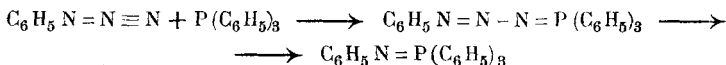
H. Staudinger und Jules Meyer.

(10. IX. 19.)

In der vorigen Arbeit wurde gezeigt, dass tertiäre Phosphine und aliphatische Diazoverbindungen sich zu Phosphazinen vereinigen und dass das Triphenylphosphin-Benzophenonazin unter Stickstoffabspaltung in ein Phosphinmethylderivat, das Triphenylphosphin-Diphenylmethylen übergeht.



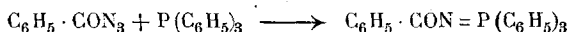
Azide haben ein ähnliches Verhalten wie die aliphatischen Diazoverbindungen und sollten mit den Phosphinen ganz analoge Anlagerungsprodukte, Phosphazide, geben, die unter Stickstoffabspaltung in ein Phosphiniminderivat übergehen sollten.



Phenylazid und Derivate desselben reagieren viel lebhafter mit Phosphinen als das Diphenyldiazomethan. Beim Triäthylphosphin erfolgt fast explosionsartige Umsetzung und auch beim Triphenylphosphin ist sie ohne Zugabe von Verdünnungsmitteln sehr lebhaft. Aus Triäthylphosphin und Phenylazid entsteht ein sehr stickstoffreiches Produkt, das voraussichtlich ein Phenylazidderivat ist, aber vielleicht eine kompliziertere Zusammensetzung hat. Das Produkt muss noch genauer untersucht werden. Das primäre Anlagerungsprodukt des Triphenylphosphin und Phenylazid ist nicht zu fassen; sondern unter Stickstoffabspaltung erhält man sofort das Triphenylphosphin-Phenylimin.

Es ist dies der erste Repräsentant einer neuen und sehr interessanten Körperklasse. Derartige Produkte lassen sich leicht und in fast quantitativer Ausbeute aus verschiedenen aromatischen Aziden (Tolyl-, Xylylazid) und verschiedenen aromatischen Phosphinen gewinnen.

Auch Benzoylazid reagiert ganz analog mit Phosphin. Es kann in fast quantitativer Ausbeute das Triphenylphosphin-Benzoylimin erhalten werden.



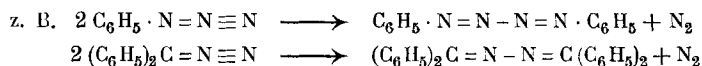
Phosphortrichlorid und Phenylphosphorchlorid reagieren hier ebensowenig wie mit aliphatischen Diazoverbindungen. Interessante Resultate sind mit einfachen Phosphorwasserstoff- und Stickstoffwasserstoffderivaten zu erwarten.

Dass Phosphazide zum Unterschied von Phosphazinen nicht beständig sind, ist selbstverständlich, denn die zweifach ungesättigten Tetrazanderivate¹⁾ sind zum Unterschied von analog gebauten Ketazinen nicht bekannt.

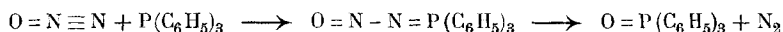
$\text{R}_2\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{CR}_2$ Ketazine, beständig; $\text{R}_2\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{PR}_3$ Phosphazine, beständig;
 $\text{RN} = \text{N} - \text{N} = \text{NR}^1$ unbekannt; $\text{RN} = \text{N} - \text{N} = \text{PR}_3$ Phosphazide, unbeständig.

Stickoxydul hat nach *Thiele* eine ähnliche Konstitution wie die Stickstoffwasserstoffsäure, und man sollte hier in analoger

¹⁾ Diese Tetrazanderivate sollten durch Zersetzung der Azide in ganz analoger Weise entstehen, wie die Ketazine bei der Zersetzung der aliphatischen Diazoverbindung.



Weise folgende Umsetzung erwarten, die beim Triphenylphosphin in der Kälte nicht eintrat:



Die neuen Verbindungen, die Phosphinimine und die Phosphinmethylderivate, ferner die schon bekannten Phosphinoxyde und Phosphinsulfide, können ihrer Konstitution nach in eine Gruppe zusammengefasst werden und sollen in folgender Zusammenstellung mit analog gebauten Körpern verglichen werden:

$\text{R}_3\text{P} < \text{Rest}$	$\text{R}_2\text{C} < \text{Rest}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ farblos $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{S}$ farblos $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ fast farblos $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ rot	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$ farblos $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{S}$ blau $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ gelblich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ farblos
$\text{RN} < \text{Rest}$	$\text{O}=\text{C} < \text{Rest}$
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{O}$ grün $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{S}$? ¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ orange $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gelblich	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ farblos $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ farblos $\text{O}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ farblos $\text{O}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ orange
$\text{S}=\text{C} < \text{Rest}$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{C} < \text{Rest}$
$\text{S}=\text{C}=\text{O}$ farblos $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ farblos $\text{S}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ farblos $\text{S}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ unbekannt	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{C}=\text{O}$ farblos $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{C}=\text{S}$ farblos $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ farblos $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gelb

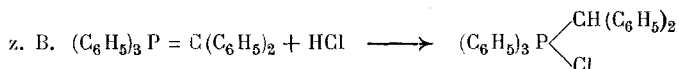
Man sieht daraus, dass das zweiwertige Phosphinradikal Beziehungen zum zweiwertigen Carbonylrest, der $\text{S}=\text{C} <$ Gruppe und dem zweiwertigen Isonitrilrest zeigt. Bei diesen Gruppen kommen wir durch Addition von *anorganischen Gruppen* (O, S, NR) zu *farblosen* Produkten, durch Anfügen des *Diphenylmethylenrests* zu *farbigen* Körpern. Ganz anders verhält sich dagegen der

¹⁾ Voraussichtlich eine tieffarbige, sehr unbeständige Verbindung, die grosse Tendenz zur Polymerisation zeigt.

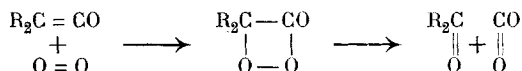
zweiwertige Diphenylmethylenrest, ebenso die Phenylimingruppe, bei denen durch Addition der anorganischen Reste tiefer farbige Verbindungen entstehen.

Das farbige Phosphinmethylen-derivat sollte wie das Diphenylketen ein sehr reaktionsfähiger Körper sein. Dies ist in der Tat der Fall.

Es lagert z. B. Wasser, Alkohol, Säure sehr leicht an, und es entstehen dabei Derivate von quaternären Phosphoniumverbindungen.



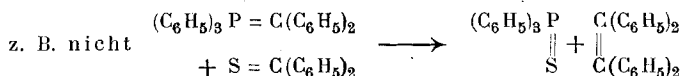
Die Ketene sind autoxydabel. Die Reaktion kann nach folgender Gleichung verlaufen:



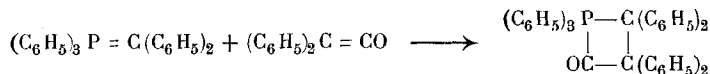
Das Phenylmethylen-derivat ist gegen Sauerstoff recht beständig; mit Schwefel erfolgt sehr glatt eine Umsetzung und es bildet sich nach folgender Gleichung Triphenylphosphinsulfid und Thiobenzophenon:



Mit ungesättigten Verbindungen, wie Thiobenzophenon, Azobenzol, Dimethylamidobenzaldehyd, die sich mit Diphenylketen leicht unter Vierringbildung umsetzen, erfolgt hier merkwürdigerweise keine Reaktion;



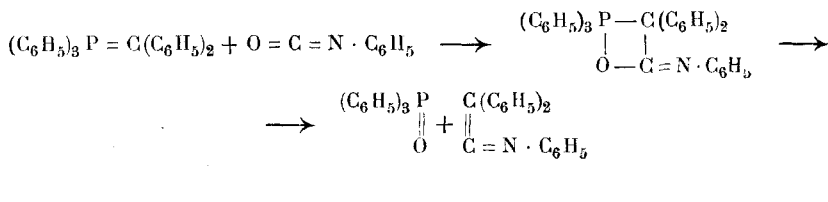
Wir hofften weiter, dass sich Diphenylketen mit seiner reaktionsfähigen Aethylenbindung an das Phosphinmethylen-derivat anlagern liesse und dass dabei eine fünfwertige Phosphorverbindung entstände, deren Phosphoratom mit fünf organischen Resten fest verbunden sei.



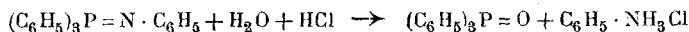
Ein solches Anlagerungsprodukt war aber nicht zu erhalten. Die beiden reaktionsfähigen Körper, das Phosphinmethylen-derivat und das Diphenylketen, wirken merkwürdigerweise nicht aufeinander ein; und das Ziel der Arbeit war nicht zu erreichen. Es ist übrigens merkwürdig, dass sich das Phosphinmethylen-derivat mit dem Diphenylketen nicht im Sinne folgender Gleichung umsetzt.



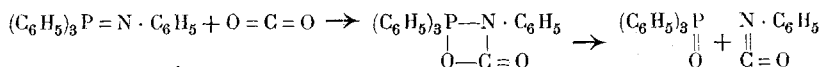
Denn Phenylisocyanat setzt sich leicht mit dem Phosphinmethylen-derivat um, wobei das Diphenylketenphenylimin resultiert, der erste Vertreter einer bisher vergeblich gesuchten Körperklasse.



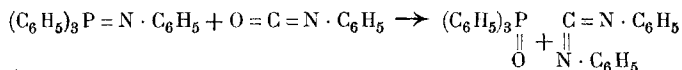
Die farblosen Phosphinimine sollten nach obiger Tabelle mit den Isocyanaten verglichen werden. Sie sollten weniger reaktionsfähig sein, als die farbigen Phosphinmethylen-derivate, gerade so wie die Isocyanate nicht die mannigfaltigen Reaktionen der Ketene zeigen. In einer Hinsicht ist das Triphenylphosphinphenylimin stabiler. Es ist gegen Wasser und Säuren beständiger, wird aber beim Kochen mit verdünnten Säuren zu Phosphinoxyd hydrolysiert.



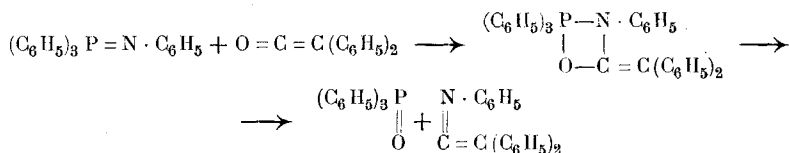
Dagegen reagiert es sehr glatt und leicht mit verschiedenen Körpern mit Zwillingsbindung. Mit Kohlendioxyd liefert es Triphenylphosphinoxyd und Phenylisocyanat; mit Schwefelkohlenstoff Phenylsenföl und Triphenylphosphinsulfid.



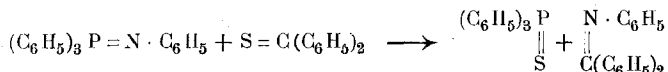
Phenylisocyanat wirkt energisch im Sinne folgender Gleichung ein; analog, nur etwas träger, reagiert Phenylsenföf.



Ganz besonders interessant ist die Umsetzung mit Diphenylketen, die in der Kälte glatt und quantitativ erfolgt und die wieder zu dem Keteniminderivat führt, das man bequem nach dieser Methode gewinnen kann.



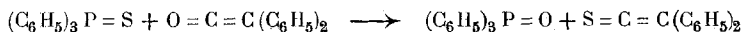
Bei letzteren Reaktionen ist auffallend, dass das schwach farbige Phenyliminderivat viel reaktionsfähiger ist, als das tieffarbige Phosphinmethylenderivat. Weiter ist merkwürdig, dass die Umsetzung sehr leicht mit dem farblosen Schwefelkohlenstoff und Senföf erfolgt, während das tiefblaue Thiobenzophenon nicht einwirkt.



Hier hätte man Umsetzung im Sinne vorstehender Gleichung erwarten sollen und es ist schon deshalb merkwürdig, dass diese Reaktion ausbleibt, weil das Thiobenzophenon bei höherem Erhitzen Schwefel abspaltet und in Tetraphenyläthylen übergeht.

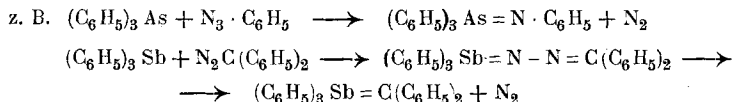
Man sieht also, dass der in andern Arbeiten geschilderte Zusammenhang zwischen Farbe und Reaktionsfähigkeit¹⁾ keineswegs immer besteht.

Die glatten Umsetzungen des Phosphiniminderivates beruhen wohl darauf, dass das Phosphoratom mehr Affinität zu Sauerstoff hat, als zu Stickstoff oder Schwefel. Da bekanntlich auch Phosphorsulfide sehr leicht in Phosphoroxyde übergehen, sollte man auch eine Umsetzung des Triphenylphosphinsulfids mit Diphenylketen zu Diphenylthioketen erwarten.

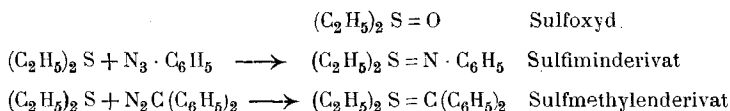


¹⁾ Staudinger, Die Ketene, Verlag Ferd. Enke, S. 98.

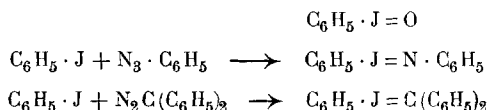
Es war nun naheliegend, diese sehr mannigfaltigen Reaktionen weiter auszudehnen und es wurden deshalb auch Versuche mit Triphenylarsin und Triphenylstibin gemacht. Beide Verbindungen reagieren weder mit Diazoverbindungen (Diphenyldiazomethan und Diazoessigester) noch mit Aziden (Phenylazid, Benzoylazid). Die Tendenz des Arsens und Antimons, in fünfwertigen Zustand überzugehen, ist ja nicht so ausgesprochen, wie die des Phosphors;



Man konnte schliesslich hoffen, aus den Sulfiden in ganz analoger Weise zu Sulfidiminderivaten und Sulfidmethylenderivaten zu gelangen, die mit den Sulfoxyden in eine Klasse zusammenzufassen wären; aber auch hier war bisher keine Umsetzung zu erreichen.

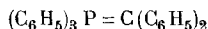


Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass sich auch Jodbenzol, wie zu erwarten war, weder mit Diazokörpern noch Aziden umsetzt und dass auch dort die entsprechenden Verbindungen bisher nicht zugänglich sind.



Experimenteller Teil.

Triphenylphosphin-Diphenylmethylen.



Das Triphenylphosphin-benzophenon-azin, das in der vorigen Arbeit beschrieben ist, gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fast zwei Molekeln Stickstoff ab. Es bildet sich das obige Phosphinmethylenderivat, neben Benzophenon-ketazin. Zur Gewinnung guter Ausbeute ist es günstig, die Zersetzung des Azins in kleinen Mengen im Vakuum vorzunehmen.

15 gr des Azins werden im Ölbad im Stickstoffstrom 15 Minuten auf 185—195° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Gasentwicklung beendet, die noch heisse Schmelze wird vorsichtig mit reinem Benzol (ca. 50 cm³) versetzt. Beim Erkalten fallen 6 gr des Phosphinmethylderivates aus. Beim Eindunsten werden nur geringe Mengen dieser Verbindung, dann eine grössere Menge Benzophenon-ketazin erhalten; schliesslich bleiben im Benzol schmierige Anteile.

Das rohe Phosphinmethylderivat ist ein ziemlich empfindlicher Körper, der durch Wasser, Alkohol und alkoholhaltige Lösungsmittel sofort unter Entfärbung zersetzt wird. Zum Reinigen wird er entweder aus heissem reinem Benzol umkrystallisiert oder er kann durch Lösen mit reinem Chloroform und durch Füllen mit absolutem Äther gereinigt werden.

Aus Benzol erhält man den Körper in prächtig granatroten Blättchen, die ca. eine Molekel Krystallbenzol enthalten, das sehr schwer und nur durch tagelanges Erhitzen im absoluten Vakuum auf ca. 40—50° entfernt werden kann.

Das reine Produkt schmilzt bei 170—172°. Die Schmelze ist tiefrot.

0,1894 gr Subst. gaben 0,6017 gr CO₂ und 0,0990 gr H₂O
0,2699 gr Subst. gaben 0,8570 gr CO₂ und 0,1411 gr H₂O

C₃₁H₂₅P Ber. C 86,91 H 5,84 0/0
Gef. „ 86,64; 86,61 „ 5,85; 5,85 0/0

Reaktionen des Phosphinmethylderivates.

Erhitzt man den Körper mit verdünnter Salzsäure, so löst er sich farblos auf. Beim Erkalten fällt das salzsaure Salz der quaternären Base, des Triphenyl-benzhydryl-phosphoniumhydroxyds, in prächtigen weissen Krystallnadeln aus.

Das Salz schmilzt bei 240—242° und soll, wie die freie Base, noch weiter untersucht werden.

Beim Erhitzen mit Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung bildet sich eine tiefblaue Lösung, die Thiobenzophenon¹⁾ und Triphenylphosphinsulfid²⁾ enthält. Mit Schwefelkohlenstoff allein erfolgt, wenigstens beim Kochen, keine Umsetzung.

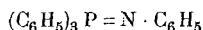
¹⁾ Das Thioketon wurde mit Phenylhydrazin in Benzophenonphenylhydrazon (Smp. 137°) übergeführt und so charakterisiert.

²⁾ Smp. 158° (Mischprobe); *Michaelis und Soden*, A. **229**, 307 (1885).

Mit Benzylidenanilin, mit Dimethylamidobenzaldehyd, ferner mit Thio-benzophenon erfolgt beim schwachen Erhitzen — auf 100° — keine Umsetzung.

Ebensowenig verbindet es sich mit Diphenylketen in Benzollösung, weder in der Kälte noch beim Erhitzen auf 100°.

Triphenylphosphin-phenylimin.



Phenylazid reagiert mit Triphenylphosphin in unverdünntem Zustand sehr lebhaft unter starker Erwärmung. Die Reaktion wird deshalb am besten in ätherischer Lösung vorgenommen. Dabei kann auch beim Arbeiten unter starker Kühlung das primäre Additionsprodukt nicht isoliert werden, sondern es bildet sich sofort unter Stickstoffentwicklung das obige Phosphinimin-derivat.

26,2 gr Triphenylphosphin werden in 170 cm³ absolutem Äther gelöst und mit einer Lösung von 11,9 gr Phenylazid (1 Mol) in 30 cm³ absolutem Äther versetzt. Es tritt sofort heftige Reaktion unter starker Stickstoffentwicklung ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt als weisses Pulver aus. Nach einer Stunde wird ca. die Hälfte des Äthers abdestilliert und nach dem Erkalten abfiltriert. Es werden so 30,3 gr fast reines Produkt vom Smp. 130—131° erhalten. Aus der Mutterlauge werden noch 1,2 gr gewonnen. Schliesslich verbleiben in der Mutterlauge noch unreinere Anteile, die nicht weiter aufgearbeitet wurden.

Das Phenyliminderivat wird durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt; schwach gelbliches Krystallpulver vom Smp. 131 bis 132°. Durch langsames Umkrystallisieren kann es in grossen schwach gelblichen Tafeln erhalten werden. In Benzol ist es leicht löslich, in Petroläther sehr schwer.

0,2823 gr Subst. gaben 0,8449 gr CO₂ und 0,1478 gr H₂O

0,2498 gr Subst. gaben 8,8 cm³ N₂ (18°, 716 mm)

C₂₄H₂₀NP Ber. C 81,59 H 5,67 N 3,97%

Gef. „ 81,62 „ 5,85 „ 3,89%

0,3380 gr Subst. gelöst in 20,15 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung Δ = 0,252°.

Molekulargew. Ber. 353. Gef. 340.

Reaktionen des Phosphiniminderivates.

Das Phosphiniminderivat hat schwach basische Eigenschaften. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist es etwas löslich, beim Kochen wird das Produkt in Phosphinoxyd und Anilin resp. Anilinsalze hydrolysiert. In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich auf, beim Zusatz von Wasser fällt ein weisser Niederschlag aus, der Triphenylphosphinoxyd, Smp. 156°, darstellt. In der wässrigen Lösung befindet sich schwefelsaures Anilin. Es ist also auch hier völlige Hydrolyse eingetreten.

An Körper mit einer Doppelbindung, wie Benzaldehyd, Benzylidenanilin, Thiobenzophenon tritt auch beim Erwärmen keine Anlagerung ein. Dagegen reagiert das Iminderivat leicht mit Verbindungen mit Zwillingsdoppelbindung: beim ca. 1stündigen Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd durch geschmolzenes Triphenyl-phosphinphenylimin bei 130—140° tritt glatt Umsetzung zu Triphenylphosphinoxyd¹⁾ und Phenylisocyanat ein, das in der Vorlage durch Überführen in Diphenylharnstoff charakterisiert wurde.

Beim kurzen Kochen des Iminderivates mit Schwefelkohlenstoff bildet sich Triphenylphosphinsulfid, Smp. 156—158° (Mischprobe), und Phenylsenföl, das in Diphenylthioharnstoff übergeführt wurde.

Mit reinem Phenylisocyanat tritt Umsetzung unter schwacher Erwärmung ein und es scheidet sich quantitativ Triphenylphosphinoxyd (Smp. 154°) aus. Beim Erwärmen mit Phenylsenföl bildet sich analog Triphenylphosphinsulfid (Smp. 158°).

Die Umsetzung mit Diphenylketen wird an anderer Stelle beschrieben.

*Triphenylphosphin-p-Tolylimin.*²⁾



Das Produkt wird ganz analog aus Triphenylphosphin und p-Tolylazid³⁾ erhalten, und zwar in einer Ausbeute von 93 %/o. Schwach gelbliche Krystalle vom Smp. 134—135° aus Äther.

¹⁾ Smp. 154° (Mischprobe) *Michaelis*, *La Coste*, *B.* **18**, 2120 (1885).

²⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. *R. Billeter*.

³⁾ Die Präparate verdanken wir dem lebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Prof. *Bamberger*.

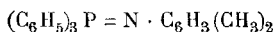
0,2680 gr Subst. gaben 0,804 gr CO₂ und 0,1450 gr H₂O

0,347 gr Subst. gaben 10,94 cm³ N₂ (19°, 727 mm)

C ₂₅ H ₂₂ NP	Ber. C 81,74	H 6,00	N 3,81 %
	Gef. „ 81,83	„ 6,02	„ 3,54 %

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in das geschmolzene Imin-derivat bildet sich auch hier Triphenylphosphinoxyd neben dem p-Tolylisocyanat; mit Schwefelkohlenstoff entsteht Triphenylphosphinsulfid neben p-Tolylsenöl.

*Triphenylphosphin-m-Xylylimin.*¹⁾



Gewonnen aus m-Xylylazid²⁾ und Triphenylphosphin in 85 %iger Ausbeute, Smp. 130—131° aus Äther.

0,225 gr Subst. gaben 0,674 gr CO₂ und 0,123 gr H₂O

0,359 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N₂ (21°, 726 mm)

C ₂₆ H ₂₄ NP	Ber. C 81,91	H 6,30	N 3,68 %
	Gef. „ 81,70	„ 6,12	„ 3,77 %

Auch hier tritt wie beim vorigen Produkt in gleicher Weise Umsetzung mit Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff ein.

Reaktionen weiterer Phosphine.

Phosphortrichlorid und Phenylphosphordichlorid reagieren nicht mit Phenylazid.

Phenyldiäthylphosphin, hauptsächlich aber Triäthylphosphin, reagieren in unverdünntem Zustand explosionsartig mit Phenylazid. Die Reaktion des letztern Azides wurde genauer untersucht. Man kann beim Arbeiten mit absolutem Äther unter starker Kühlung ein krystallisiertes Additionsprodukt erhalten.

Zu 5,3 gr Triäthylphosphin in 90 cm³ absolutem Aether gelöst und auf -18° abgekühlt, werden portionenweise unter Kohlendioxydatmosphäre³⁾ 5,3 gr Phenylazid in 20 cm³ abs. Aether gegeben. Nur beim Schütteln ist eine geringe Gasentwicklung zu bemerken. Nach 1 Stunde scheidet sich ein Oel aus,

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. R. Billeter.

²⁾ Die Präparate verdanken wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Prof. Bamberger.

³⁾ Der Versuch ist in Stickstoffatmosphäre zu wiederholen, da eventuell Kohlendioxyd zersetzend auf den primären Körper einwirkt.

das nach weiterem Stehen in der Kälte in goldorange gefärbten Blättchen krystallisiert. Das Produkt wird abgenutscht und mehrmals mit abs. Aether gewaschen. Smp. 68,5° — 69,5°. Ausbeute 2,2 gr. Der Körper ist stickstoff- und phosphorhaltig.

Er ist durch Umkrystallisieren nicht zu reinigen, da er sich in allen Lösungsmitteln zersetzt. Er ist ausserordentlich empfindlich und muss daher sofort analysiert werden. Im reinen Zustand ist er im Exsikkator ziemlich haltbar.

Nach den Analysenwerten liegt nicht das primäre Phosphazid vor, sondern ein sekundäres sogar stickstoffreicheres Reaktionsprodukt.

$C_6H_5N_3(C_2H_5)_3P$	Ber. C 60,76	H 8,44	N 17,72 %
Gef. „	65,25	„ 6,85	„ 19,85 %
Gef. „	65,10	„ 6,83	„ 19,73 %

Bei mehrtägigem Stehen zersetzt sich das Produkt unter Dunkelfärbung und wird schmierig. Beim Kochen mit Benzol entwickelt sich Stickstoff; beim Erhitzen im Glühröhr verpufft der Körper.

Im Filtrat wird der Äther abgesaugt; es hinterbleibt ein tief dunkelbraunes Öl, welches im absoluten Vakuum destilliert wurde. Dabei destillierte glatt Triäthylphosphinoxid über, das in der Vorlage zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Bei nochmaliger Destillation im absoluten Vakuum zeigte es den Sdp. von 83—84°. Das Destillat ist stickstofffrei. Das Phosphinoxid wurde als Zinkjodidadditionsprodukt identifiziert.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule.

Ueber Anomalien bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol

von

E. Preiswerk.

(22. IX. 19.)

Durch Zufall bin ich vor längerer Zeit auf eine Anomalie bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol gestossen, für die ich zunächst keine Erklärung fand. Da sich aber allmählich eine umfassende klare Vorstellung aus dem ersten Unverständnis herausgebildet hat, möchte ich nicht mehr zögern, dieselbe der Öffentlichkeit zu übergeben.

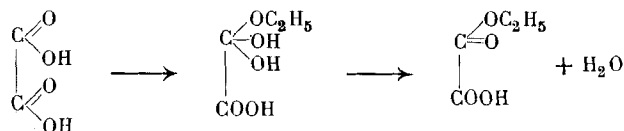
In meinem Laboratorium war anlässlich einer grösseren Untersuchung der Diäthylmalonester ausgegangen. Da mir indes noch grössere Mengen Diäthylmalonsäure zur Verfügung standen, entschloss ich mich, die wohl früher noch von keiner Seite versuchte Veresterung dieser Säure durchzuführen. Ich zweifelte nicht an dem Erfolg, umsomehr, als ich kurz vorher eine technische Methode zur Darstellung von Malonester aus Malonsäure bzw. malonsaurem Calcium ausgearbeitet hatte, die sehr gute Ausbeuten lieferte. Zu meinem grossen Erstaunen aber konnte ich aus dem Reaktionsprodukt keinen Diäthylmalonester isolieren und als die Reaktionsmasse darauf bis zum Sieden erwärmt wurde, resultierte zwar eine zur Identifizierung genügende Menge eines wasserunlöslichen Öles, das sich aber als Diäthyl-essigester erwies.

Später hatte ich Gelegenheit, den grossen Unterschied in der Esterifizierbarkeit zwischen Malonsäure und Diäthylmalonsäure analytisch zu verfolgen. Aus den Zahlen im experimentellen Teil geht dieser Unterschied unzweideutig hervor. Malonsäure ist demnach, wie auch längst bekannt, leicht esterifizierbar, Diäthylmalonsäure dagegen gar nicht. Durch diese einzige Tatsache ist die Anschauung widerlegt, dass die Stärke der Säure der allein ausschlaggebende Faktor für deren Esterifizierbarkeit ist, denn Diäthylmalonsäure ist stärker sauer als Malonsäure¹⁾.

¹⁾ P. Walden, Z. ph. Ch. **8**, 433 (1891) gibt an für Malonsäure: $K = 0,163$ und für Diäthylmalonsäure: $K = 0,74$.

Der einzige prinzipielle Unterschied zwischen diesen beiden Säuren ist das Fehlen der α -Wasserstoffatome bei der Diäthylmalonsäure. Die Methylenwasserstoffatome der Malonsäure sind aber leicht beweglich. Wenn die α -Wasserstoffatome einer Säure für deren Esterifizierbarkeit mit verantwortlich zu machen sind, so würde das diese augenfällige Anomalie begreiflich machen. Was für eine Rolle spielen aber diese Wasserstoffatome bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol und zu welchen Konsequenzen führt das bei der Verallgemeinerung?

Vor allen Dingen muss konstatiert werden, dass es eine geringe Zahl von Säuren gibt, die keine Wasserstoffatome in Alphastellung zum Carboxyl besitzen und doch leicht esterifizierbar sind, wie zum Beispiel die Oxalsäure und die Brenztraubensäure. Ja, diese Säuren sind sogar aussergewöhnlich leicht zu verestern ¹⁾. Auffallend an diesen Säuren ist das starke Additionsbestreben der Carboxyl-CO-Gruppe, das sich zum Beispiel in der Neigung zur Hydratbildung kund gibt. Bekannt ist ferner, dass ein Carboxyl der Oxalsäure leicht reduzierbar ist ²⁾ und dass bei der Reduktion ausschliesslich nur eine Carboxylgruppe reduziert wird. Die Reduzierbarkeit der einen Carboxylgruppe ist demnach an das intakte Vorhandensein der zweiten gebunden. Während der ungesättigte Charakter der CO-Doppelbindung einer Carboxylgruppe, d. h. deren Additionsvermögen, im allgemeinen kaum in Erscheinung tritt, ist sie bei den erwähnten Säuren offenbar durch Beeinflussung durch die Nachbargruppe viel stärker und ermöglicht verschiedene Additions-Reaktionen, die andere Säuren nicht zeigen. Es lässt sich demnach vermuten, dass die Esterbildung primär eine Additionsreaktion ist, was im Falle der Oxalsäure etwa so formuliert werden könnte:

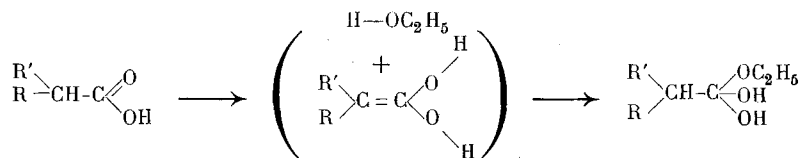


Im allgemeinen ist aber bei den organischen Säuren wenig Neigung vorhanden, die CO-Doppelbindung zu lösen. Eine An-

¹⁾ Böttger, B. 14, 316 (1881).

²⁾ D. R. P. 239 312, Fr. P. 456 156, D. P. Anm. G. 32 612, Kl. 12 o.

lagerung von Alkohol erfolgt deshalb nur, wenn die Additionsfähigkeit der Carboxyl-CO-Gruppe durch die Neigung der α -Wasserstoffatome, sich an Sauerstoff zu fixieren, „zu enolisieren“, gesteigert wird. Um das mit Formeln ausdrücken zu können, müsste man etwa schreiben:



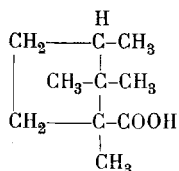
Im Effekt ist das genau dasselbe, wie bei der Oxalsäure. In diesem Falle ist es jedoch das α -H-Atom (und nicht die ungesättigte Nachbargruppe), die die CO-Doppelbindung additionsfähig macht, was man gemäss der Formulierung als katalytische Beeinflussung durch das α -Wasserstoffatom ansprechen könnte.

Unter dieser Voraussetzung ergibt sich zunächst, dass im allgemeinen eine Säure umso leichter mit einem Alkohol zum Ester zusammentreten wird, je beweglicher ihre Wasserstoffatome in α -Stellung zum Carboxyl sind. Das deckt sich vollkommen mit der Erfahrung: Chloressigsäure, Cyanessigsäure, Phenylessigsäure sind wesentlich leichter bzw. rascher esterifizierbar als die Essigsäure selbst. Säuren ohne α -ständige Wasserstoffatome sind andererseits extrem leicht in Ester überzuführen, oder gar nicht. Fälle der letzteren Art sind in der Fettreihe relativ selten. Dass das Gesagte für die Diäthylmalonsäure zutrifft, ist aus dem experimentellen Teil zu ersehen. Ferner hat *Butlerow*¹⁾ die Ester der Trimethylessigsäure dargestellt und zwar aus dem Blei- oder Silbersalz mit Halogenalkyl. Leider gibt er nicht an, was ihn dazu veranlasste, diesen umständlicheren Weg zur Darstellung der Ester zu wählen. Ohne das erforderliche Experiment, das mir leider nicht möglich ist, lässt sich also nur vermuten, dass die Trimethylessigsäure genau so wie die Diäthylmalonsäure mit Alkohol keinen Ester liefert.

Als weiteres Beispiel diene noch die von *Rupe und Kloppenburg*²⁾ in jüngster Zeit bestätigte Beobachtung *Kachler's*, wonach Campholsäure

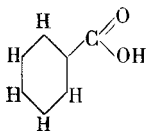
¹⁾ A. 173, 371—372 (1874).

²⁾ Helv. 2, 365—366 (1919).



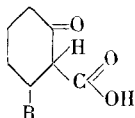
sich mit Alkohol und Salzsäure nicht in den Ester überführen lässt.

Die rein aromatischen Säuren, d. h. die Benzoësäure und ihre Kernsubstitutionsprodukte besitzen gemäss ihrer üblichen Schreibweise



auch kein Wasserstoffatom in α -Stellung zum Carboxyl und sind doch im allgemeinen direkt esterifizierbar. Es ist jedoch durchaus denkbar, dass in der Benzoësäure tatsächlich Wasserstoff in Alpha zum Carboxyl steht, wenn auch nur in der halben Zeiteinheit. Es liegt mir ferne, in die Kontroversen über die Konstitution des Benzols einzugreifen. Ich stelle deshalb einfach die allgemein anerkannte Tatsache fest, dass es bei gleichbleibenden Substituenten nur ein einziges o-Disubstitutionsprodukt des Benzols gibt, sodass die allenfalls vorhandenen Doppelbindungen nicht an derselben Stelle stabil verharren können, d. h. die Wasserstoffatome des Benzolkernes sind nicht stabilisiert. Das ergibt die erforderliche Voraussetzung zur Erklärung der Esterifizierbarkeit der Benzoësäure und ihrer Kernsubstitutionsprodukte. Substituenten, die die Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Kern erhöhen, werden die Esterifizierbarkeit begünstigen (p-Nitrobenzoësäure ist leichter esterifizierbar als Benzoësäure). Steht ein Substituent in o-Stellung zum Carboxyl, so wird die Esterbildung erschwert. (Anthranilsäure ist aussergewöhnlich schwer esterifizierbar.) Sind beide ortho-Stellen zum Carboxyl besetzt, so wird kein Wasserstoffatom mehr in α -Stellung zum Carboxyl gelangen können; die Esterifizierbarkeit hört ganz auf.

Diese Tatsache ist bekanntlich von *Victor Meyer*¹⁾ gefunden und von ihm als sterische Hinderung gedeutet worden. Es sei aber hier noch auf ein weniger bekanntes Detail aus dieser bedeutenden Arbeit hingewiesen. In einer folgenden Abhandlung²⁾ ist nachgewiesen, dass die o-Substituenten OH, CH₃ oder NH₂ noch geringe Veresterung ermöglichen. *Victor Meyer* nimmt deshalb an, dass die kleineren Substituenten mit geringerem Molekulargewicht sterisch weniger stark hindernd wirken. Im Sinne der hier entwickelten Auffassung wäre aber diese Tatsache so zu verstehen, dass die erwähnten wasserstoffhaltigen Gruppen in sehr geringem Masse chinoide Bindung eingehen können, d. h. es kann trotz eines der erwähnten o-Substituenten ein Wasserstoffatom vorübergehend in α -Stellung zum Carboxyl gelangen, gemäss der Formulierung:



Die Tatsache, dass die Silbersalze der nicht direkt esterifizierbaren aromatischen Säuren mit Halogenalkyl glatt Ester liefern, ist schon *Victor Meyer* bekannt³⁾. Mir scheint das ein Beweis gegen seine Anschauung und es ist interessant, den geschraubten Erklärungsversuch an genannter Stelle nachzulesen, auf den hier nur hingewiesen sei.

Mit vorliegenden Ausführungen ist ein erster Versuch zur einheitlichen Erklärung aller bekannten Veresterungs-Anomalien gemacht. Es sei mir noch gestattet, auf eine weitere, aus dieser Anschauung sich ergebende Konsequenz aufmerksam zu machen. Die katalytische Beschleunigung des Esterifizierungsprozesses durch Mineralsäure fasse ich so auf, dass die in alkoholischer Lösung schon an und für sich geringe Ionisation der organischen Säure durch den Mineralsäurezusatz auf ein Minimum heruntergedrückt wird, wodurch die „Enolisierung“ begünstigt ist. Die geringste Dissoziation liegt aber zweifellos dann vor, wenn das typische Säurewasserstoffatom durch Alkyl substituiert wird. Ein Ester muss demnach eine labilere CO-Doppelbindung enthalten als die zugehörige freie Säure. Dafür spricht z. B. die leichtere

¹⁾ B. 27, 1580 (1894). ²⁾ B. 28, 1254 (1895). ³⁾ B. 27, 1586 (1894).

Reduzierbarkeit der Ester gegenüber den freien Säuren. An die durch das α -Wasserstoffatom katalytisch beeinflusste CO-Doppelbindung vermag sich aber auch z. B. Ammoniak zu addieren. Unter sekundärer Alkoholabsplaltung entsteht aus dem zugehörigen Ester das Säureamid. Die Ursache zur Fähigkeit der Amidbildung aus dem Ester ist also dieselbe wie diejenige der Esterbildung aus Säure und Alkohol. Solche Ester werden also leicht in Amide übergehen, wenn die ihnen zugrundeliegenden Säuren leicht in Ester übergeführt werden können. Das ist, soweit meine Erfahrungen reichen, allgemein richtig. Verblüffend wird die Sache sofort durch die von *Emil Fischer*¹⁾ festgestellte Tatsache, dass Diäthylmalonester mit Ammoniak kein Amid liefert. Genau so verhält sich der Trimethylester²⁾. Leider liegt eine analoge Untersuchung der o,o-disubstituierten Benzoësäureester meines Wissens nicht vor.

Experimentelles.

Das Verfahren, das *Victor Meyer* benützte, um einwandfrei festzustellen, dass o,o-disubstituierte Benzoësäuren mit Salzsäure und Methylalkohol keine Ester liefern, lässt sich im Falle der Diäthylmalonsäure nicht genau analog anwenden. Dieser Autor wies nämlich nach, dass derartige Säuren, die vollkommen rein zu sein schienen, zunächst einige Prozente Ester liefern und erst die regenerierte Säure gar nicht mehr zu verestern ist. Bei der Diäthylmalonsäure tritt aber im Esterifizierungsprozess leicht die Absplaltung einer Carboxylgruppe ein und andererseits kommt das Regenerieren der nicht veresterten Säure als Reinigungsmethode nicht in Betracht, da auch hierbei wieder Kohlendioxydabsplaltung eintreten kann. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, eine durch Umkrystallisieren aus Wasser möglichst gereinigte Diäthylmalonsäure zu verwenden. Die erhaltenen Zahlen sprechen aber unter Berücksichtigung dieses erschwerenden Umstandes durchaus dafür, dass eine normale Veresterung bei der Diäthylmalonsäure nicht eintritt, abgesehen davon, dass Diäthylmalonester in zur Identifizierung genügender Menge und Reinheit nicht isoliert werden konnte. Das einzige Umsetzungsprodukt, das bei einem hier nicht anzuführenden Versuch (Veresterung bei 90°) identifiziert werden konnte, war Diäthylester.

¹⁾ B. 35, 844 (1902).

²⁾ A. Bannow, B. 35, 856 (1902).

Versuch 1.

100 gr Alkohol 96 ‰, vermischt mit 5 gr Schwefelsäure 92 ‰, und darin bei Zimmertemperatur 80 gr Diäthylmalonsäure durch Umschütteln gelöst. Nach einer halben Stunde ist völlige Lösung eingetreten. Darauf wurde 24 Stunden im Wasserbad von 50—55°¹⁾ erwärmt und die Reaktionsmasse in einen halben Liter kaltes Wasser eingeführt. Es entstand nur eine geringe milchige Trübung; eine Ölschicht kam nicht zur Abscheidung.

Versuch 2.

100 gr Alkohol 96 ‰, vermischt mit 5 gr Schwefelsäure 92 ‰, und darin bei Zimmertemperatur 52 gr Malonsäure durch Umschütteln gelöst. Nach einer halben Stunde ist völlige Lösung eingetreten.

Darauf wurde 24 Stunden im Wasserbad von 50—55° erwärmt und die Reaktionsmasse in einem halben Liter kaltes Wasser eingeführt. Das in reichlicher Menge sich unten ansammelnde Öl wurde im Scheidetrichter abgezogen und mit Soda-lösung gewaschen, und alsdann im Vakuum destilliert. Ausbeute an Malonester 55 gr = 70 ‰ der Theorie.

Versuch 3.

In 12,5 cm³ einer 14 Tage lang in geschlossener Flasche gestandenen alkoholischen Schwefelsäure (300 gr Alkohol 96 ‰ + 15 gr H₂SO₄ 92 ‰) wurden 10 gr Diäthylmalonsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch Umschütteln gelöst.

5 cm³ dieser Lösung (ca. 21,0 cm³ Gesamtmenge) sofort nach erfolgter Lösung mit Wasser verdünnt, verbrauchten zur Neutralisation (Phenolphthaleïn als Indikator) 28,05 cm³ n.KOH und nach 24-stündigem Erwärmen im Wasserbad von 50° 27,30 cm³ n.KOH. Die Differenz beträgt also 0,75 cm³ n.KOH = 2,5 ‰ berechnet auf Diäthylmalonsäure.

Versuch 4.

In 12,5 cm³ ca. normaler alkoholischer Salzsäure (Alkohol 96 ‰) wurden 10 gr Diäthylmalonsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch Umschütteln gelöst.

¹⁾ Bei wesentlich höherer Temperatur wird Kohlendioxyd abgespalten.

5 cm³ dieser Lösung (ca. 21,0 cm³ Gesamtmenge) sofort nach erfolgter Lösung mit Wasser verdünnt, verbrauchten zur Neutralisation (Phenolphthaleïn als Indikator) 30,25 cm³ n.KOH und nach 24-stündigem Erwärmen im Wasserbad von 50° 27,90 cm³ n.KOH. Die Differenz beträgt also 2,35 cm³ n.KOH = 7,7 %, berechnet auf Diäthylmalonsäure.

Versuch 5.

In 21 gr alkoholischer Schwefelsäure (300 gr Alkohol + 15 gr H₂SO₄) wurden bei gewöhnlicher Temperatur 10,4 gr Malonsäure unter Umschütteln gelöst.

5 cm³ dieser Lösung (ca. 32,8 cm³ Gesamtmenge) sofort nach erfolgter Lösung mit Wasser verdünnt, verbrauchten zur Neutralisation (Phenolphthaleïn als Indikator) 28,68 cm³ n.KOH und nach 24-stündigem Erwärmen im Wasserbad von 50° 8,38 cm³ n.KOH. Die Differenz beträgt also 20,3 cm³ n. KOH = 66,7 %, berechnet auf Malonsäure.

Dass diese Zahl niedriger ist als die in Versuch 2 effektiv erhaltene Ausbeute an Malonester rührt wohl davon her, dass schon während des Lösens Malonsäure der Veresterung anheimfällt. Da aber die Esterifizierbarkeit der Malonsäure zur Genüge bekannt ist, wurde von einer näheren Festlegung der Umsetzungsgeschwindigkeit abgesehen.

Basel, Wissenschaftliches Laboratorium der Firma
F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.

September 1919.

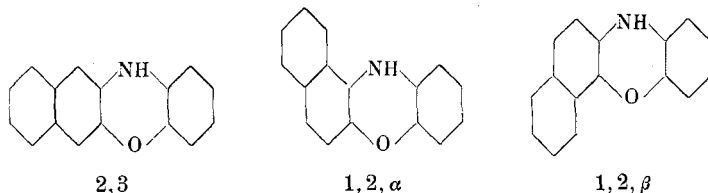
Sur les 1,2-naphtophénazoxines

par

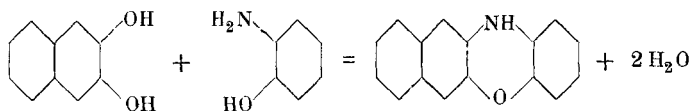
Henri Goldstein et Zdenka Ludwig-Semelitch¹⁾.

Partie théorique.

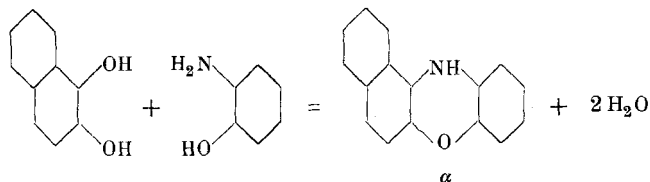
La théorie permet de prévoir l'existence de trois naphtophénazoxines isomères, à savoir:



Le premier de ces composés était seul connu; *F. Kehrman* et *Archibald A. Neil*²⁾ le préparèrent en chauffant dans un courant d'anhydride carbonique un mélange de 2,3-dioxynaphtaline et d'o-aminophénol, d'après l'équation:

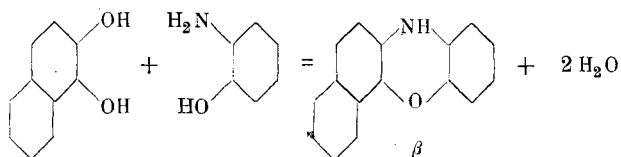


Dans le but d'obtenir les 1,2-naphtophénazoxines, nous avons traité de la même façon un mélange de 1,2-dioxynaphtaline et d'o-aminophénol; comme on pouvait s'y attendre, nous avons obtenu simultanément les deux isomères α et β , d'après les équations:



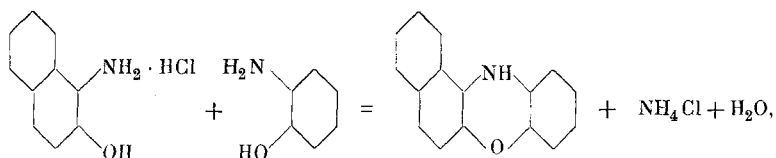
¹⁾ Le présent travail a été effectué à l'instigation de M. le Prof. Dr. *F. Kehrman*; nous lui exprimons ici notre profonde reconnaissance pour les bienveillants conseils qu'il nous a prodigués.

²⁾ B. 47, 3102 (1914).



Vu son peu de stabilité, le dérivé α n'a pu être isolé et nous nous sommes bornés à prouver sa présence; par contre, la méthode permet d'obtenir assez facilement l'isomère β .

Le dérivé α a été préparé à partir de chlorhydrate de 1-amino-2-naphtol et d'o-aminophénol¹⁾, d'après l'équation:



en appliquant ainsi la méthode de *F. Kehrmann* et *A. Neil*²⁾ qui permet d'obtenir la phénazoxine à partir d'o-aminophénol et de son chlorhydrate.

Les deux nouvelles azoxines, à l'inverse de l'isomère 2,3, sont peu stables; le dérivé α , en particulier, ne se laisse pas purifier par cristallisation; c'est pourquoi, renonçant à son analyse, nous avons établi sa constitution au moyen de deux réactions:

1° Transformation en naphthophénazoxone, substance connue³⁾ et facile à identifier.

2° Transformation en matière colorante anilidée, substance inconnue que nous avons synthétisée par une méthode indépendante en vue de l'identification.

Le dérivé β a été analysé et transformé également en la matière colorante anilidée correspondante.

La 1,2, α -naphthophénazoxine présente un certain intérêt théorique; c'est en effet la substance mère d'importantes matières colorantes: Bleu de Meldola, Bleu de Nil, etc. L'isomère β est la substance mère des matières colorantes de l'isonaphto-phénazoxonium⁴⁾.

¹⁾ L'action du 1-amino-2-naphtol sur la pyrocatéchine ne fournit pas d'azoxine; voir *A. Neil*, Recherches dans la série des azoxines, Thèse, Genève (1906) page 19.

²⁾ B. 47, 3107 (1914).

³⁾ B. 28, 354 (1895).

⁴⁾ B. 40, 2086 (1907).

Partie expérimentale.

I. 1,2, α -Naphthophénazoxine et dérivés.*1,2, α -Naphthophénazoxine.*

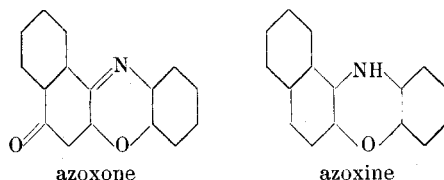
On introduit un mélange intime de 2 gr. de chlorhydrate de 1-amino-2-naphtol et de 1,2 gr. d'o-aminophénol dans une large éprouvette fermée par un bouchon muni de deux tubes de verre; on fait passer un courant d'anhydride carbonique et chauffe dans un bain d'acide sulfurique. Le mélange fond vers 200° en brunissant fortement, et en dégageant de l'eau; la réaction est terminée vers 260°. Après refroidissement, nous avons détaché le sublimé recouvrant les parois de l'éprouvette; nous en avons éliminé le chlorure d'ammonium et l'o-aminophénol par lavage à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau, afin d'isoler une petite quantité de naphthophénazoxine sublimée pure. C'est cette fraction qui nous a servi à étudier les propriétés de la substance, tandis que la masse principale a été directement transformée en dérivés sans purification préalable.

L'azoxine est une substance solide jaune clair, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, l'acide acétique glacial, moins soluble dans la ligroïne; la solution alcoolique présente une intense fluorescence verte. La substance se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une faible coloration bleue, s'intensifiant peu à peu par oxydation à l'air; l'addition d'eau oxygénée fournit un disel oxonium bleu indigo intense, se transformant par dilution en monosel rouge fuchsine. L'azoxine est peu stable; l'action de la lumière la décompose au bout de quelques heures; elle noircit progressivement lorsque la température s'élève et fond à l'abri de l'air vers 107° en se décomposant. Cette faible stabilité explique pourquoi nous n'avons pas réussi à purifier la substance brute par recristallisation; elle se décompose si rapidement en solution, même en présence de réducteurs, que, renonçant à l'analyser, nous avons caractérisé l'azoxine par ses dérivés.

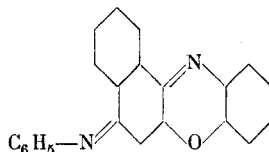
Par acétylation et benzylation nous avons obtenu des produits stables, mais restant généralement visqueux; après saponification ils se comportent comme l'azoxine vis-à-vis de l'eau oxygénée en solution sulfurique.

Naphtophénazoxone.

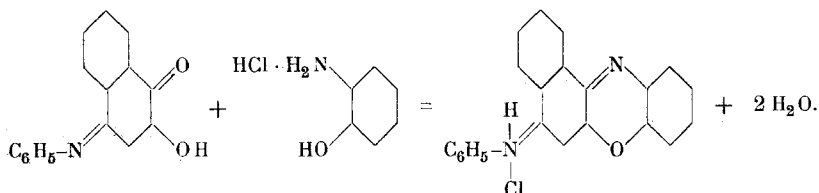
L'azoxine brute est extraite à plusieurs reprises par l'alcool bouillant; la solution filtrée et refroidie aussi rapidement que possible est traitée par un excès de chlorure ferrique; l'intense fluorescence verte disparaît aussitôt. Après dilution avec un grand volume d'eau, nous avons extrait par le benzène; le produit obtenu par concentration de la solution benzénique est purifié par recristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne ou dans l'alcool en présence de noir animal. Le rendement calculé à partir des ingrédients employés pour la synthèse de l'azoxine est d'environ 15 %. La comparaison de notre produit avec la naphtophénazoxone décrite par *Kehrmann*¹⁾ prouva l'identité complète des deux composés. Cette réaction constitue un point d'appui sérieux en faveur de la constitution attribuée à notre azoxine:



6-Phénylnaphtophénoxazime.



Cette substance a été obtenue en chauffant au reflux pendant 6 à 7 heures 1,2 gr. de chlorhydrate d'o-aminophénol, 2,2 gr. d'anilino- β -naphtoquinone et 40 cm³ d'alcool, d'après l'équation:



¹⁾ B. **28**, 354 (1895).

Après forte dilution et alcalinisation par la soude caustique, la base est extraite par beaucoup d'éther; l'extrait étheré lavé à fond avec de la soude caustique diluée, puis avec de l'eau, est filtré puis secoué à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique dilué; en alcalinisant la solution chlorhydrique par l'ammoniaque, la base se sépare sous forme de flocons foncés qui sont essorés, lavés à l'eau et recristallisés dans un mélange de volumes égaux d'alcool et de benzène, en présence de noir animal. Le rendement n'excède pas 10 %; il se forme beaucoup de naphthophénazoxone (identique à celle mentionnée ci-dessus), que l'on récupère facilement en distillant l'éther résiduel.

La base forme en général de fines aiguilles soyeuses orangées, accompagnées de parties microcristallines plus jaunes. Elle est soluble en orange dans l'alcool, le benzène et l'éther et fond sans décomposition apparente vers 215°. C'est une base très faible, soluble dans les acides dilués chauds avec une belle nuance rouge. Le chlorhydrate correspondant forme de fines aiguilles rouges à éclat métallique vert, complètement hydrolysées par l'eau pure, très solubles dans l'alcool acidulé, insolubles dans l'éther, et perdant leur acide chlorhydrique à l'étuve. La base se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une nuance violette, terne, à reflets verdâtres. Pour l'analyse, elle a été séchée à 130°.

Calculé pour $C_{22}H_{14}ON_2$	C 81,95	H 4,39	N 8,70 %
Trouvé	„ 81,96	„ 4,51	„ 8,70 %

Le chloroplatinate a été préparé comme suit: 0,1 gr. de base ont été dissous dans 200 cm³ d'acide chlorhydrique dilué chaud; la solution filtrée après refroidissement abandonna, après addition d'acide chlorplatinique, des flocons rougeâtres se transformant peu à peu en cristaux très fins et denses, brun foncé, qui furent filtrés à la trompe, lavés à l'acide chlorhydrique dilué et séchés à 105°—110°.

Calculé pour $(C_{22}H_{15}ON_2Cl)_2PtCl_4$	Pt 18,50 %
Trouvé	„ 18,06 %

Nous avons préparé la même matière colorante à partir de notre naphthophénazoxine, en procédant comme suit:

La masse obtenue par fusion de 2 gr. de chlorhydrate d' amino- β -naphtol et de 1,2 gr. d'o-aminophénol est extraite à plusieurs reprises par l'alcool bouillant (au total 150 cm³); la so-

lution filtrée et refroidie aussi rapidement que possible est additionnée de 5 gr. de chlorhydrate d'aniline, puis d'un excès d'une solution concentrée de chlorure ferrique, en agitant énergiquement. Au bout de 12 heures, le mélange, fortement dilué avec de l'eau, additionné d'un excès de soude caustique est extrait par un grand volume d'éther. Il se forme une émulsion très épaisse, dont l'extrait éthéré peut être séparé par décantation et filtration après un repos de quelques heures. La solution éthérée a été traitée comme dans la méthode précédente afin d'isoler la base. Le produit obtenu fut trouvé identique à la phénylnaphtophénoxazine ci-dessus décrite; ce fait constitue une nouvelle confirmation de la formule attribuée à notre azoxine¹⁾. Bien que le rendement atteigne 15 %, cette méthode n'est pas recommandable par suite de la formation d'émulsions difficiles à séparer.

II. 1,2, β -Naphthophénazoxine et dérivés.

1,2, β -Naphthophénazoxine.

On chauffe 4 gr. de 1,2-dioxynaphtaline et 3 gr. d'o-aminophénol purs dans l'appareil décrit plus haut (voir la préparation de l'isomère). Le mélange fond au-dessus de 100° en brunissant légèrement; le dégagement d'eau commence vers 160° et présente un minimum vers 190°; la réaction est terminée à 260°. On recristallise la masse dans la plus petite quantité possible d'alcool contenant de l'anhydride sulfureux (afin d'éviter une oxydation à l'air) et lave les cristaux par décantation avec de l'alcool sulfureux froid de plus en plus dilué, puis avec de l'eau. Le produit ainsi obtenu, représentant environ 50 % du rendement théorique, a été séché sur l'acide sulfurique et analysé.

Calculé pour $C_{16}H_{11}ON$	C 82,37	H 4,76	N 6,01 %
Trouvé	„ 81,84	„ 4,81	„ 5,94 %

L'azoxine forme des cristaux jaunes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther et l'acide acétique glacial; la solution alcoolique possède une intense fluorescence verte et s'oxyde peu à peu à l'air. La substance traitée en solution sulfurique par un léger excès d'eau oxygénée fournit un disel

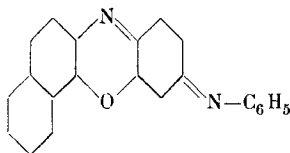
¹⁾ Sur l'action de l'aniline et du chlorure ferrique sur les azoxines et thiazines, A. 322, 13, 39, 45 et 47 (1902).

oxonium violet intense virant au jaune citron par dilution. L'azoxine brunit à l'air vers 110° et fond en tube fermé à 127—128° en noircissant superficiellement. Son dérivé acétylé reste généralement visqueux.

Etant donné la méthode de préparation de l'azoxine, on pourrait hésiter entre les constitutions isomères α et β (voir la partie théorique). Toutefois les grandes différences que présente notre dernière substance avec l'azoxine α précédemment décrite (notamment en ce qui concerne la stabilité) permettent de rejeter la formule α et de lui attribuer la constitution β .

Après séparation des cristaux d'azoxine, les eaux-mères alcooliques furent peu à peu additionnées d'eau; nous obtînmes ainsi des fractions de plus en plus impures, où la présence de l'isomère α put être constatée (voir ci-dessous).

3-Phénylisonaphthophénoxazime.



1,6 gr. de 1,2, β -naphthophénazoxine brute et 3,2 gr. de chlorhydrate d'aniline sont dissous à chaud dans 100 cm³ d'alcool, et le mélange, refroidi aussi rapidement que possible, additionné d'une solution concentrée de chlorure ferrique en léger excès; la fluorescence de la solution alcoolique disparaît pour faire place à une coloration vert olive virant peu à peu au brun. Au bout d'une heure, la masse est diluée avec un grand volume d'eau, additionnée d'acétate de sodium et extraite par l'éther. L'extrait étheré coloré en brun est filtré, puis secoué avec de l'eau très faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique; l'opération est répétée avec de nouvelles quantités d'eau en augmentant progressivement l'acidité, puis finalement avec de l'acide chlorhydrique dilué ordinaire. Une minime quantité d'une impureté orange passe tout d'abord; les extraits suivants, intensément colorés en bleu, contenaient la matière colorante cherchée; quant aux derniers extraits, ils étaient colorés en rouge. Les matières colo-

rantes bleue et rouge ont donc été séparées, grâce à leurs basicités différentes, la base la plus forte étant extraite la première.

La base correspondant à la matière colorante rouge a été trouvée identique à la 6-phénylnaphtophénoxazime précédemment décrite; cette constatation prouve que la β -naphtophénazoxine brute contenait une certaine proportion d'isomère α .

Les solutions bleues ont été filtrées et alcalinisées par l'ammoniaque; la base se dépose sous forme de flocons orangés, qui sont filtrés à la trompe et lavés à l'eau. Insoluble dans l'eau, la base se dissout dans l'alcool, le benzène et l'éther avec une nuance rouge violacé. Elle n'est pas très stable et se décomposa en grande partie au cours d'un essai de recristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène. Elle se dissout dans les acides dilués chauds avec une belle nuance bleue; un excès d'acétate de sodium la met en liberté; il s'agit donc d'une base faible, quoique plus forte que l'isomère. L'acide sulfurique concentré fournit une nuance violette. Le chlorhydrate, modérément soluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool.

Le chloroplatinate forme des flocons foncés violacés; son analyse donna le résultat suivant:

Calculé pour $(C_{22}H_{15}ON_2Cl)_2PtCl_4$	Pt 18,50 % ¹⁾
Trouvé	" 17,79 %

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université.

¹⁾ Le peu de rigueur de cette analyse s'explique par la minime quantité de substance dont nous disposions (0,07 gr).

Sur la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique au moyen de l'arc électrique

par

E. Briner et A. Baerfuss †.

(24. IX. 19.)

Il a été montré, précédemment¹⁾, que les rendements en azote fixé sous forme d'ammoniaque par l'arc électrique pouvaient être notablement améliorés en opérant sur des mélanges gazeux maintenus sous des pressions réduites et renfermant un très grand excès d'azote. De la sorte, ces rendements ont été portés de quelques dixièmes de gramme d'ammoniaque par kilowatt-heure à des valeurs voisines de 10 gr., la concentration de l'ammoniaque dans le mélange atteignant 1 % environ.

Du point de vue technique, cette méthode, qui fait appel à une énergie extérieure coûteuse, l'énergie électrique, se trouve frappée d'infériorité vis-à-vis des procédés purement chimiques. Ceux-ci en effet, par l'intermédiaire de catalyseurs appropriés, mettent, comme on sait, l'hydrogène et l'azote en état de réagir l'un avec l'autre, selon les affinités qui portent ces éléments à se combiner d'eux-mêmes. Pour motiver une étude industrielle plus complète du procédé à l'arc, il eût fallu pouvoir compter, en travaillant à des puissances supérieures, sur des améliorations de rendement encore plus marquées que celles qui ont été obtenues. Or, bien au contraire, il est résulté de nos essais que les conditions impliquant de bons rendements deviennent d'autant plus difficiles à réaliser que l'arc est plus puissant. A défaut d'une valeur pratique, les données recueillies dans nos expériences contribuent néanmoins, ainsi qu'il l'a été signalé, à préciser le mécanisme de la fixation de l'azote au moyen de l'arc électrique.

Dans une autre série de recherches, nous avons voulu nous rendre compte si les conditions favorables à la production de l'ammoniaque permettent également d'améliorer le rendement de l'azote fixé sous forme d'acide cyanhydrique, en faisant jaillir l'arc électrique dans un mélange azote-hydrocarbure.

¹⁾ Briner et Baerfuss, *Helv.* 2, 95 (1919); *J. Ch. phys.* 17, 71 (1919).

Sous cette dernière forme, la fixation est plus avantageuse, puisque l'azote cyanhydrique possède actuellement une valeur marchande supérieure à celle de l'azote ammoniacal. De fait, l'industrie s'est beaucoup intéressée aux procédés électrochimiques de synthèse de l'acide cyanhydrique, comme en témoignent les nombreux brevets pris sur la question¹⁾. Un des principaux obstacles rencontrés dans cette fabrication réside dans la formation d'un dépôt de suie plus ou moins abondant sur la surface des électrodes, dépôt qui trouble le fonctionnement régulier de l'arc. Pour l'éviter, il est recommandé dans plusieurs brevets d'additionner le mélange gazeux de proportions relativement fortes d'hydrogène (jusqu'à 70 %), ce qui ne va pas sans compliquer les opérations et entraîner des diminutions de rendement.

Tous les hydrocarbures mélangés à l'azote fournissent de l'acide cyanhydrique sous l'action des décharges électriques; nous avons choisi le méthane de préférence aux autres; car c'est celui qui paraît le plus avantageux au point de vue du prix de revient. Il se trouve dans le gaz d'éclairage à raison de 30—40 %; il peut être obtenu facilement à partir du gaz à l'eau en soumettant ce dernier à une catalyse suivant le procédé *Sabatier*; il se dégage dans la réaction de l'eau sur certains carbures métalliques; il existe enfin à l'état libre dans de nombreuses sources gazeuses naturelles dont certaines, notamment en Amérique et en Transylvanie, débitent des volumes énormes d'un gaz constitué par du méthane presque pur. Pour nos expériences, nous l'avons préparé en chauffant un mélange d'acétate de soude et d'oxyde de baryum.

La méthode de travail est la même que celle décrite²⁾ à propos des recherches sur l'ammoniaque, sauf en ce qui concerne l'analyse des corps formés. Celle-ci est un peu plus compliquée, car il faut compter sur la présence simultanée de HCN, de NH_3 qui se forme en même temps (ces deux composés pouvant se combiner en CNNH_4), de H_2 , de CH_4 et de divers autres hydrocarbures résultant de la transformation de CH_4 . Pour absorber et doser l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque, seuls produits

¹⁾ Cf. notamment les brevets allemands N° 228 589, 229 057, 263 692, 268 277 et les brevets suisses N° 52 110, 57 749, 64 929.

²⁾ *Briner et Baerfuss*, J. Ch. phys. 17, 71 (1919).

intéressants, nous avons fait passer les gaz provenant de la chambre à arc dans plusieurs absorbeurs contenant de l'acide titré et des solutions de nitrate d'argent.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les résultats de quelques essais choisis parmi les plus caractéristiques. Le mélange gazeux circulait à raison de 8 à 10 litres à l'heure dans une chambre où un arc de 0,020 amp. jaillissait entre deux électrodes de platine distantes de 7 mm.

Essai No.	composition du mélange gazeux	tension de l'arc en volts	pression du mélange gazeux en mm. Hg	rendement en gr. par kilowattheure en		concen- tration de HCN en % volume
				HCN	NH ₃	
1	12 CH ₄ + 23 N ₂ + 65 H ₂	1020	635	0,46	0,14	0,08
2	11 CH ₄ + 54 N ₂ + 25 H ₂	1030	600	2,15	0,01	0,38
3	1 CH ₄ + 1 N ₂	450	100	3,88	0,44	0,30
4	1 CH ₄ + 3,5 N ₂	500	100	5,12	0,52	0,44
5	1 CH ₄ + 5 N ₂	505	100	7,39	0,48	0,75
6	12 CH ₄ + 23 N ₂ + 65 H ₂	420	100	1,75	0,44	0,12

Ainsi qu'il ressort de ces chiffres, la mise en dépression du mélange, associée à la présence d'un grand excès d'azote, contribue à améliorer notablement le rendement de la formation de CNH; de 0,48 gr. CNH au kwh. (essai 1), ce rendement a été porté à plus de 7 gr. (essai 5), auxquels il convient d'ajouter, comme azote fixé, 0,48 gr. NH₃ formé en même temps. C'est donc la reproduction des particularités qui ont été mises en évidence dans l'action de l'arc sur le mélange azote-hydrogène. De plus, avantage qui paraît important, en opérant sous des pressions réduites de l'ordre de 100 mm. Hg, on arrive à éviter le dépôt de suie sur les électrodes, sans qu'il soit nécessaire d'additionner le mélange de proportions plus ou moins fortes d'un gaz coûteux comme l'hydrogène.

Malgré ces améliorations, il n'a pas été jugé utile de pousser plus loin l'étude pratique de ce problème pour des raisons assez semblables à celles mentionnées plus haut à propos des recherches sur l'ammoniaque. On a proposé, en effet, ces dernières années, toute une série de procédés purement chimiques de fabrication des cyanures par action de l'azote sur des carbonates alcalins

ou alcalino-terreux en présence de catalyseurs appropriés, notamment le fer. Ces procédés, dont certains on déjà fait l'objet d'études industrielles très avancées en Amérique, paraissent devoir supplanter, dans un avenir prochain, les autres méthodes plus onéreuses, qui nécessitent l'emploi de l'énergie électrique ou qui passent par l'intermédiaire de l'ammoniaque. Au point de vue scientifique toutefois, il nous a semblé intéressant de relever ici la similitude des phénomènes assez particuliers, observés dans la fixation de l'azote sous forme d'acide cyanhydrique et sous forme d'ammoniaque.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université, Septembre 1919.

Un mémoire plus détaillé sur le sujet traité par la présente note est destiné à paraître prochainement dans le Journal de Chimie physique.

Etudes comparatives sur l'électrolyse de divers chlorures alcalins

par

E. Briner, Mlle A. Tykoeiner et B. Alfimoff.

(24. IX. 19.)

Dans les opérations chimiques s'affirme de plus en plus la tendance à mettre à contribution les données physico-chimiques. Les interprétations des phénomènes en deviennent plus rationnelles et, tout en restreignant le domaine de l'empirisme, on trouve ainsi fréquemment des améliorations aux conditions de travail.

C'est en électrochimie que cette pratique est plus spécialement justifiée par suite de la complexité des réactions et du rôle important joué par les facteurs physiques. On a vu notamment beaucoup plus clair dans le mécanisme de l'électrolyse des chlorures alcalins opérée dans les appareils à diaphragme depuis les

recherches systématiques auxquelles *MM. Foerster*¹⁾ et *Ph.-A. Guye*²⁾ et leurs élèves ont soumis ce problème, dont l'intérêt industriel est bien connu.

Le point de départ de ces recherches réside en somme dans la notion de *rendement instantané*, considérée par les deux auteurs précités. Dans les phénomènes d'électrolyse, le rendement du courant (quantité de substance produite ou transformée, rapportée à la quantité théorique déduite de la loi de *Faraday*) est généralement soumis à des fluctuations qui tiennent aux changements continuels éprouvés par le milieu au cours de l'opération. Il y avait donc lieu d'envisager un rapport relatif à une durée très courte pendant laquelle les conditions peuvent être considérées comme constantes; c'est là le rendement instantané, qui revêt ainsi dans les phénomènes d'électrolyse une signification analogue à la vitesse du mouvement en mécanique et à la vitesse de réaction en cinétique chimique.

Le rendement instantané d'une électrolyse de chlorure alcalin opérée dans un électrolyseur à diaphragme a été rattaché par *Foerster* et *Jorre* aux conductibilités électriques et aux coefficients de transport des électrolytes. Dans l'expression:

$$r = 1 - nx,$$

à laquelle ces auteurs sont arrivés, *r* désigne le rendement instantané, *n* le coefficient de transport (vitesse relative) de l'anion OH de l'alcali formé et *x* la fraction du courant portée sur l'alcali, qui s'exprime elle-même en fonction des conductibilités du sel κ_1 et de l'alcali κ_2 par

$$x = \frac{1}{1 + \frac{\kappa_1}{\kappa_2}}$$

Pour passer du rendement instantané au rendement global, il faut procéder à une intégration, ainsi qu'on doit le faire, en mécanique, pour déduire l'espace parcouru de la vitesse du mouvement, en cinétique chimique, pour déduire la quantité de substance transformée de la vitesse de réaction. C'est cette opération, à première vue malaisée, en raison de la complexité des relations, que *Ph.-A. Guye* a notablement facilitée, en remarquant

¹⁾ *F. Foerster* et *Jorre*, Z. ang. Ch. **23**, 158 et 163 (1900).

²⁾ *Ph.-A. Guye*, J. Ch. phys. **1**, 120 et 212 (1903).

que, dans les cas intéressants, le rendement instantané ne dépend, en dernière analyse, que de la concentration en alcali du compartiment cathodique. Il devient alors possible d'arriver à des équations relativement simples qui permettent, et c'est là le point important du problème, le calcul a priori, à partir des conductibilités, des quantités d'alcali formées par le passage d'un courant donné: r étant une fonction de la concentration en alcali c , $r=f(c)$, le rendement global R résultera de l'intégration $R = \int f(c) dc$. Les premières vérifications¹⁾ de cette théorie, auxquelles nous avons eu aussi l'occasion de collaborer²⁾, ont été satisfaisantes; elles ont porté exclusivement sur l'électrolyse du chlorure de sodium, dont l'intérêt technique dépasse de beaucoup celle des autres chlorures.

En vue de comparaisons qui nous paraissaient devoir être instructives, nous avons soumis à une étude systématique semblable les chlorures de potassium et de lithium. A cet effet, il a été procédé, dans des conditions aussi identiques que possible, à plusieurs séries d'électrolyses de Na Cl, KCl, Li Cl; les expériences sur le chlorure de potassium ont été effectuées en collaboration avec *Mlle. A. Tykociner*³⁾, celles portant sur le chlorure de lithium en collaboration avec *M. B. Alfimoff*⁴⁾.

Examinons, en premier lieu, les rendements en alcali que fournissent, toutes choses égales, les électrolyses de ces trois sels, en se laissant guider par l'expression $r=1-nx$. Celle-ci nous montre, comme *Foerster* l'avait déjà fait remarquer, que, pour une même répartition x du courant entre le sel et l'alcali dans le compartiment cathodique, le rendement instantané, et par conséquent le rendement global aussi, sera d'autant plus favorable que le coefficient de transport de l'anion de l'alcali sera plus petit. Nous mettons en parallèle, dans le tableau suivant, les coefficients de transport $n^5)$ et les rendements globaux R , en y joignant les poids atomiques des éléments alcalins:

1) *Ph.-A. Guye*, J. Ch. phys. **1**, 212 (1903).

2) *E. Briner*, J. Ch. phys. **5**, 398 (1907).

3) *A. Tykociner*, Thèse, Genève (1911).

4) *B. Alfimoff*, Thèse, Genève (1917).

5) Ces coefficients ont été déterminés dans des conditions voisines de celles des électrolyses à l'aide d'un appareil approprié, v. *E. Briner*, J. Ch. phys. **4**, 560 (1906).

n de OH	dans LiOH	dans NaOH	dans KOH
	0,905	0,85	0,75
poids atom.	de Li	de Na	de K
	7	23	39
Après passage de 50000 coulombs dans une solution contenant 3,1 mol. gr.			
R	de LiCl	de NaCl	de KCl
	75 0/0	82,5 0/0	87 0/0

On voit que, selon les prévisions, c'est l'électrolyse de KCl qui fournit les meilleurs rendements.

Comme on l'a d'ailleurs remarqué dans l'industrie, la préparation de l'alcali caustique se trouve donc être plus avantageuse pour la potasse que pour la soude.

Du point de vue stœchiométrique, il y a lieu de signaler les variations en sens contraire de n et des poids atomiques¹⁾; par voie d'analogie, on peut ainsi prévoir que l'électrolyse des chlorures de rubidium ($Rb=85,5$) et de caesium ($Cs=133$), par le procédé au diaphragme, fournirait des rendements encore meilleurs que celle du chlorure de potassium.

Pour le calcul a priori des rendements à partir des conductibilités, nous avons utilisé des formules en tout point semblables aux relations appliquées avec succès à l'électrolyse de NaCl²⁾. Voici quelques données à ce sujet:

Les opérations ont porté sur des solutions salines dont les concentrations de départ étaient de 3,1 mol. gr. au litre. Lorsque le compartiment cathodique n'est pas alimenté en sel durant l'électrolyse, on peut, selon *Ph.-A. Guye*, dans le cas du chlorure de sodium, donner à l'expression $r=f(c)$ la forme:

$$r = \frac{1}{(1 + ac)}$$

¹⁾ Le parallélisme entre la vitesse des ions et la grandeur des poids atomiques ou moléculaires a déjà souvent été relevé dans les ouvrages et mémoires de chimie physique.

²⁾ *E. Briner*, J. Ch. phys, 5, 406 (1907).

la constante α est déduite des conductibilités et caractérise la concentration initiale en sel. Nos essais ont démontré qu'il en allait de même pour le chlorure de potassium et pour le chlorure de lithium, du moins, pour ce dernier sel, aux concentrations ne dépassant pas 5,1 mol. gr. au litre. Cela posé, l'intégration, dont il a été question plus haut, conduit aux relations :

$$c = -\frac{1}{\alpha} + \sqrt{\frac{1}{\alpha^2} + \frac{2F}{\alpha V}}, \quad P = McV,$$

qui permettent de calculer les concentrations moléculaires c et les poids P de l'alcali (de poids moléculaire M), formé par le passage de F faradays (un faraday = 96540 coulombs) dans un compartiment cathodique de volume V . Le tableau suivant renferme quelques-unes des valeurs calculées P_c en regard des valeurs observées P_o :

NaCl $\alpha = 0,66$	coulombs	50000		100000		150000	
		P_o	P_c	P_o	P_c	P_o	P_c
		17,0	17,0	29,8	29,5	40,7	40,1
KCl $\alpha = 0,46$	coulombs	30250		88450		150100	
		P_o	P_c	P_o	P_c	P_o	P_c
		16,2	15,2	40,6	40,4	63,3	61,5
LiCl $\alpha = 1,0$	coulombs	39420		87504		146620	
		P_o	P_c	P_o	P_c	P_o	P_c
		7,8	7,9	15,9	15,4	24,7	23,2

Ces vérifications satisfaisantes témoignent bien de l'utilité pratique des relations précédentes.

Il convient d'examiner à part le cas de LiCl aux concentrations supérieures à 5 mol. gr. au litre. Cette concentration est élevée pour NaCl et KCl, mais pour LiCl, très soluble, il est possible d'opérer à des concentrations notablement plus fortes, allant jusqu'à 14 mol. gr. au litre. Que se passe-t-il alors? Il suffit pour s'en rendre compte d'inspecter les courbes des conductibilités de ce sel en fonction de la concentration. D'après nos

mesures, celles-ci accusent un maximum très prononcé à des concentrations comprises entre 5 et 8 mol. gr. environ, pour des températures croissant de 10 à 80. degrés. Cette circonstance ne permet plus, aux concentrations élevées en Li Cl, de trouver pour $r = f(c)$ des expressions simples et elle exclut, par cela-même, la possibilité de procéder, pour ces conditions spéciales, à un calcul a priori des rendements.

En revanche, toujours en s'appuyant sur les conductibilités et sur l'expression du rendement instantané, on pourra prévoir qualitativement les particularités qui distinguent l'électrolyse de Li Cl. Deux cas sont à considérer:

a) Si la concentration de départ correspond à la branche ascendante de la courbe des conductibilités (concentrations inférieures à 5 mol. gr. au litre), la fraction du courant portée sur Li Cl diminue: 1° du fait de la présence de Li OH en quantités croissantes; 2° du fait de l'abaissement de la concentration en sel et de la diminution consécutive de la conductibilité α_1 . Resultat: diminution continue et régulière des rendements avec le temps et possibilité de calculer a priori le rendement global, comme pour Na Cl et K Cl, à l'aide des formules indiquées plus haut.

b) Si la concentration de départ correspond à la branche descendante de la courbe des conductibilités (fortes concentrations), le rendement diminue du fait des quantités croissantes de Li OH, mais il augmente du fait que l'abaissement de la concentration en Li Cl entraîne une amélioration de la conductibilité de ce sel. Il se produira ainsi une sorte de compensation qui pourra aboutir, au début tout au moins, à un accroissement du rendement au fur et à mesure de la progression de l'électrolyse. C'est cette conséquence paradoxale au premier abord, puisque l'on compte toujours sur une chute de rendement avec le temps, qui est mise en lumière très nettement par l'une de nos séries d'essais dont nous transcrivons les résultats ci-après:

Concentration de départ en LiCl: 13,4 mol. gr. au litre.				
Coulombs	36870	72980	109250	146450
R	94,4 %	94,8 %	95,6 %	96,5 %

Ces quelques données nous paraissent démontrer que, dans l'étude rationnelle des phénomènes d'électrolyse, il peut y avoir souvent avantage à se laisser guider par la notion de rendement instantané et à prendre en considération les valeurs numériques de facteurs physiques, tels que conductibilité et coefficients de transport.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université, Septembre 1919.

Un mémoire plus détaillé sur le sujet traité dans la présente note paraîtra prochainement dans le Journal de Chimie physique.

Zur Theorie der elektrometrischen Titration

von

W. D. Treadwell.

(I. X. 19.)

Titrationen mit dem Elektrometer als Indikator können vorteilhaft in der Weise ausgeführt werden, dass man die Titrations-elektrode gegen eine solche Vergleichselektrode schaltet, bei der am Titrationsendpunkt die Potentialdifferenz zum Verschwinden kommt. Es genügt hierbei, die Klemmenspannung der Kette in irgend einem Mass zu messen, sofern dieselbe nur einen konstanten Bruchteil der herrschenden E. M. K. der Kette darstellt. Die einfache Messung der Klemmenspannung mit irgend einem empfindlichen Spannungsmesser von hinreichend hohem Widerstand bedeutet gegenüber der Ermittlung der E. M. K. eine wesentliche Vereinfachung der Titration. Dieser Kunstgriff ist von *Kelley* und *Conant*¹⁾, von *Bichowsky*²⁾ und kürzlich von *Oosterheld* und *Honegger*³⁾ mit Erfolg angewandt worden.

¹⁾ Am. Soc. **38**, 341 (1916). Siehe auch die weiteren Mitteilungen über elektrometrische Titration von *Kelley* und Mitarbeitern in den Jahren 1916–1919 in Journ. Ind. Eng. Chem.

²⁾ Journ. Wash. Acad. Sci. **7**, 141 (1917); Journ. Ind. Eng. Chem. **9**, 668 (1917). ³⁾ Helv. **2**, 398 (1919).

$$\text{Also} \quad (\text{Ag}) = \frac{C_0^2}{(\text{Cl})} \quad \text{und} \quad \pi = k \ln \frac{(\text{Ag})}{C_0}$$

$$\text{Somit} \quad -\pi_1 = k \ln \frac{C_1}{C_0}; \quad -\pi_\nu = k \ln \frac{C_\nu}{C_0} \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

C_1 und C_ν bedeuten hier die respektiven Konzentrationen der Chlorionen, welche den Klemmenspannungen $-\pi_1$ und $-\pi_\nu$ entsprechen. Geändert gegenüber Gleichung 1) ist hierin nur der Richtungssinn des Potentials zur Vergleichselektrode. Gleichung 3) gilt indessen nur soweit, als das gefällte Chlorsilber von den überschüssigen Chlorionen nicht komplex gelöst wird, eine Bedingung, welche zu Anfang der Titration, wo Chlorion im Überschuss vorhanden ist, nicht immer zutrifft. Die obigen Ausführungen zeigen, dass der Abfall der Klemmenspannung bei der Titration genau in derselben Weise verläuft, gleichgültig ob man Chlorion mit Silberion oder Silberion mit Chlorion titriert, sofern nur die Vergleichselektrode genau mit der Silberionenkonzentration C_0 arbeitet.

Titriert man, von irgend einem Anfangspunkt ausgehend, beispielsweise so weit, bis die anfänglich gemessene Klemmenspannung auf die Hälfte gesunken ist — also $\nu = 2$ —, so ergibt sich für den Konzentrationswert C_ν aus Gleichung 2) der Ausdruck

$$C_2 = \sqrt{C_1 \cdot C_0} \quad \text{oder} \quad \frac{C_2^2}{C_1} = C_0 \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Geht man von bekannten Lösungen aus, so gestattet die Gleichung 4) in sehr einfacher Weise festzustellen, mit welcher Silberionenkonzentration C_0 sich der Bodenkörper betätigt. Ausgehend von irgend einer bekannten, verdünnten Silberionlösung der Konzentration C_1 titriert man mit einer bekannten Chloridlösung, bis die Klemmenspannung gegen die Silberchloridelektrode auf die Hälfte gesunken ist. Aus dem zugesetzten Chlorid ergibt sich die Konzentration der verbliebenen Silberionen C_2 und somit der Wert von C_0 zu

$$C_0 = \frac{C_2^2}{C_1}$$

Praktisch brauchbar wird diese Beziehung erst gegen Ende der Titration, wenn die Klemmenspannung anfängt rasch abzufallen, und das Volumen der Lösung durch die Titration nicht mehr merklich geändert wird.

Kennt man nur die Chloridmenge X , welche in einer unbekannten, aber verdünnten Silberionenlösung bei der Titration die Klemmenspannung beispielsweise auf die Hälfte reduzierte, so lässt sich daraus die Konzentration der Silberionlösung bei Beginn des Chlorionzusatzes leicht angeben:

Setzt man $X = C_1 - C_2$, so folgt mit der Beziehung

$$C_2^2 = C_0 \cdot C_1 \quad \text{aus Gleichung 4)}$$

$$C_1 = X + \frac{C_0}{2} + \sqrt{\left(X + \frac{C_0}{2}\right)^2 - X^2} \quad 5)$$

oder in erster Näherung

$$C_1 \sim X + \sqrt{X \cdot C_0} \quad 6)$$

Die Grösse k in der Gleichung

$$\pi = k \ln \frac{C}{C_0} \quad 7)$$

muss, wie schon erwähnt, im Verlauf einer Titration konstant sein. Dies wird erreicht durch passende Wahl der Versuchsbedingungen, worüber in der nächsten Abhandlung näheres mitgeteilt wird. Von Fall zu Fall aber kann k je nach der Verteilung von innerm und äusserm Widerstand der Kette ganz verschiedene Werte haben.

Aus Gleichung 7 erhält man für k durch Differentiation den Ausdruck

$$k = \frac{d\pi}{dC} \cdot C \quad 8)$$

Aus der Kurve des Potentialabfalles kann also der Wert von k sehr einfach ermittelt werden. In Fig. 1 u. 2 ist dies z. B. für den Punkt P' der untern Kurve geschehen. Zu dem Zweck ist in diesem Punkt der Kurve die Tangente gezeichnet (man konstruiert zuerst die Normale zur Kurve in P' und zieht dazu mit dem Winkel die Senkrechte durch P') und nun hat man einfach

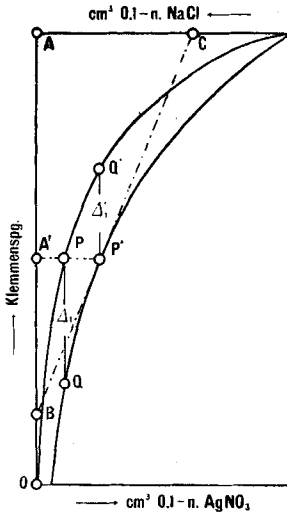


Fig. 1.

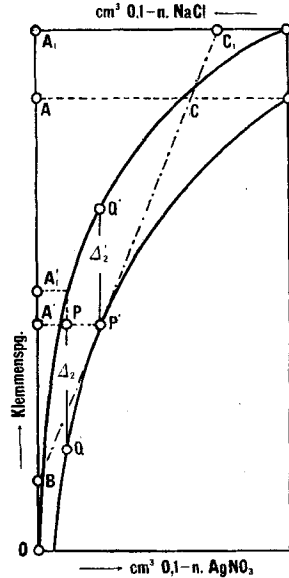


Fig. 2.

Setzt man $\nu \cdot \pi_\nu = \pi_1$, so findet man für die normale Kurve Gleichung 2):

$$C_\nu = C_1^{\frac{1}{\nu}} \cdot C_0^{1 - \frac{1}{\nu}}$$

Analog ergibt sich für die abnormale Kurve

$$C'_\nu = C_1^{\frac{1}{\nu}} \cdot C_0^{1 - \frac{1}{\nu}} \cdot a^{\frac{1}{\nu} - 1}$$

Daraus für $\nu = 2$ $\frac{C'_2}{C_2} = \frac{1}{\sqrt{a}}$ und für $\nu = \infty$ $\frac{C'_\infty}{C_\infty} = \frac{1}{a}$. . . 15)

Das Konzentrationsverhältnis $\frac{C'_2}{C_2}$ nach halbiertem Galvanometerausschlag bestimmt also in einfacher Weise das entsprechende Verhältnis $\frac{C'_\infty}{C_\infty}$ am Ende der Titration.

Setzt man die Werte von C_2 und C'_2 in die Gleichung der normalen Kurve ein, so erhält man leicht für die Depression Δ'_1 den Ausdruck

welches man bei Zusatz eines möglichst kleinen Bruchteils der Titrationsflüssigkeit (z. B. $\frac{1}{2}$ Tropfen) beobachtet. Für die Potentialmessung ist die Kompensationsmethode üblich mit Verwendung des Kapillarelektrometers oder eines genügend empfindlichen Zeigergalvanometers als Nullinstrument. So arbeitete zum ersten Mal *Behrend*¹⁾ auf *Ostwalds* Veranlassung.

Für den praktischen Analytiker besitzt jedoch das skizzierte Verfahren noch nicht die wünschenswerte Einfachheit und Zuverlässigkeit. Denn an die Stelle der Beobachtung eines Indikatorumschlages tritt hier die kompliziertere Messung von zahlreichen Potentialwerten im Verlauf der Titration zur Bestimmung des Endpunktes.

Es besteht indessen die Möglichkeit, die Ermittlung der E. M. K. durch einfache Messung der Klemmenspannung mit einem genauen Zeigervoltmeter zu ersetzen, wie das z. B. *Kelley* und *Conant*²⁾ für die Titration von Vanadat mit Ferrosulfat und *Bichowsky*³⁾ für die Titration von Zinkion mit Ferrocyanion vorgeschlagen haben unter Verwendung von Platinelektroden als elektrische Sonden. Diesen Kunstgriff verwandten kürzlich auch *Oesterheld* und *Honegger*⁴⁾ bei der elektrometrischen Titration des Kupfers nach dem Jodidverfahren. Unabhängig davon bedienten wir uns derselben Vereinfachung bei zahlreichen Titrationen.

Nach einem Vorschlag des einen von uns wird die genaue Erkennung des Titrationsendpunktes überdies wesentlich erleichtert, wenn man die Vergleichselektrode so wählt, dass ihre Potentialdifferenz gegenüber der Titrationselektrode am Endpunkt der Titration verschwindet. Der Moment der Umkehrung der Stromrichtung zeigt dann sehr scharf den Titrationsendpunkt an.

Handelt es sich z. B. um die Titration einer Silberionlösung, so kann man diese gegen eine Silberchloridelektrode schalten und mit Natriumchlorid titrieren. Wenn die letzten Spuren Silberion ausfallen, so verschwindet der Ausschlag des Voltmeters.

¹⁾ Z. ph. Ch. **11**, 466 (1893).

²⁾ Am. Soc. **38**, 341 (1916). Siehe auch die weiteren Mitteilungen über elektrometrische Titration von *Kelley* und Mitarbeitern in den Jahren 1916—1919 in Journ. Ind. Eng. Chem.

³⁾ Journ. Wash. Acad. Sci. **7**, 141 (1917); Journ. Ind. Eng. Chem. **9**, 668 (1917).

⁴⁾ Helv. **2**, 398 (1919).

Bei Zusatz des nächsten Vierteltropfens beobachtet man die Umkehrung der Stromrichtung am Voltmeter. Um den minimalen Einfluss der Löslichkeit des Silberchlorids auf den Titrationsendpunkt auszuschalten, kann man der Lösung zu Anfang eine Spur Silberchloridsuspension zusetzen. Dann erfolgt die Titration in einem Medium, welches für weiteres Silberchlorid die Löslichkeit Null besitzt.

Im allgemeinen werden nun nicht nur an den beiden Metallelektroden Potentialsprünge auftreten, sondern auch an den Berührungsstellen der beiden Elektrolyten. Eine merkliche Beeinträchtigung des Titrationsendpunktes durch solche Flüssigkeitspotentiale wurde indessen bei passender Versuchsanordnung nicht beobachtet. Bei der Stromentnahme durch das Voltmeter polarisiert sich offenbar die vorhandene Flüssigkeitskette, wenn ihre Kapazität hinreichend klein gehalten wird, soweit, dass ihr Potential bis zum Endpunkt der Titration ganz zurücktritt gegenüber dem Potential unmittelbar an den Metallelektroden.

Die vom Voltmeter gezeigte Klemmenspannung darf ein beliebig kleiner Bruchteil der E. M. K. der Kette sein, wenn nur dieses Grössenverhältnis im Verlauf der Titration konstant bleibt. Wir fanden es besonders zweckmässig, den innern Widerstand der Kette so zu bemessen (durch passende Dimensionierung der Verbindungskapillaren der beiden Elektroden), dass die disponible Klemmenspannung durch ein Millivoltmeter von ca. 1000 Ohm Widerstand direkt gemessen werden konnte. Es zeigte sich, dass gewöhnlich schon ganz kleine Elektroden ausreichen, um das Millivoltmeter ohne merkliche Polarisation zu speisen.

Versuchsanordnung.

Zur Ausführung einer raschen und sichern Titration ist es erforderlich, die Titrationsflüssigkeit kräftig zu rühren, damit die Versuchselektrode immer wieder möglichst rasch mit der umgebenden Flüssigkeit ins Gleichgewicht tritt. Auf diese Weise kann man eine stossfreie, kontinuierliche Abnahme der Klemmenspannung im Verlauf der Titration erzielen.

Die Vergleichselektrode wird zweckmässig als Rührer ausgebildet und an einem Stativ für Röhrelektrolyse befestigt. Am obern Ende der Rührachse erfolgt die Stromabnahme mit Hilfe

eines Quecksilberkontaktes. Es erwies sich als zweckmässig, die Rührwelle durch ein kleines Kegelradgetriebe mit der horizontalen Welle des Antriebmotors zu verbinden.

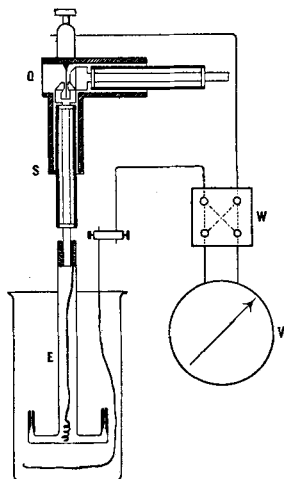


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt die Vorrichtung im Schnitt. An der Spindel S ist die als Rührer ausgebildete Vergleichselektrode E mit einem Stück Gummischlauch befestigt. Die drahtförmige Stromableitung der Vergleichselektrode berührt die metallische Rührwelle, die den Strom nach dem Quecksilberkontakt an ihrem oberem Ende führt. Die Vergleichselektrode besteht aus einem Glasrohr von 1 cm Durchmesser und ca. 12 cm Länge, an welches unten zwei Rühharme angeschmolzen sind, die in ihrem aufwärtsgebogenen Teil aus Kapillarrohr bestehen. Die Mündungen der Kapillaren sind zur Verhinderung rascher Diffusion in üblicher Weise mit kleinen Papierpfropfen verschlossen. Die metallische Sonde, bestehend aus einem Draht oder Blechstreifen, reicht bis zum Boden des weiten Rohres. Der Elektrolyt wird wenige cm hoch in das mittlere Rohr eingefüllt. Die Elektroden der Zelle stehen über den Stromwender W direkt in Verbindung mit dem Millivoltmeter V¹⁾. Wenn möglich, wurde ein Zusatz-

¹⁾ Eine Abbildung des verwandten Stromwenders siehe bei W. D. Treadwell, elektroanalyt. Methoden, S. 52 (1915).

widerstand im äussern Stromkreis vermieden. Das konnte sehr leicht durch passende Dimensionierung des innern Widerstandes erfolgen, der seinen Sitz fast ausschliesslich im kapillaren Teil der Vergleichselektrode hat. Durch diese Lokalisierung des innern Widerstandes wurde auch erreicht, dass eine merkliche Änderung desselben im Verlauf einer Titration nicht zu befürchten war. Auch blieb dadurch die Kapazität der nicht zu vermeidenden Flüssigkeitskette verschwindend klein.

Ist man nicht im Besitze eines Rührstativs für Elektroanalyse, so kann man sich mit einem gewöhnlichen Glasrührer begnügen. Die Vergleichselektrode bleibt dann stationär und wird in diesem Fall nur mit einer nach oben gebogenen Kapillare versehen.

Mit den beschriebenen Anordnungen kann man in der Regel wesentlich rascher titrieren als mit den gewöhnlichen Indikatoren, weil sich hier der herannahende Endpunkt der Titration durch das zusehends rascher erfolgende Abfallen des Millivoltmeterausschlages rechtzeitig zu erkennen gibt. Hierbei ist freilich vorausgesetzt, dass die Einstellung des Gleichgewichtspotentials schnell erfolgt im Vergleich zu der Geschwindigkeit, mit der titriert wird. Bei der Fällung des Silberchlorids z. B. ist das in weitgehendem Mass der Fall. Diese Voraussetzung gilt aber durchaus nicht ohne weiteres bei allen Niederschlägen von ähnlicher Schwerlöslichkeit wie das Silberchlorid. Verzögerungen sind bei den krystallinen Niederschlägen mehrwertiger Ionen zu erwarten und dann vor allem auch bei Oxydationspotentialen.

Die Brauchbarkeit der beschriebenen Versuchsanordnung soll nun an einigen Beispielen gezeigt werden.

I. Verwendung von löslichen Elektroden.

a) Titration von Silberion.

Reine Silbernitratlösungen, die mit Schwefelsäure oder wenig verdünnter Salpetersäure angesäuert waren, konnten bei einem Volumen von 100—200 cm³ auf 1—2 Hundertstel cm³ 0,1-n. Natriumchlorid genau titriert werden, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben. Wenn das Lösungsmittel zuvor mit Silberchlorid gesättigt wurde, gelang die Titration noch in sehr grosser Ver-

dünnung: 1 cm³ 0,1-n. Silbernitrat wurde in ein Liter mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser gegeben und im Dunkeln mit 0,1-n. Natriumchlorid titriert. Verbrauch 0,90 cm³ statt 0,986 cm³. Die Dauer der Titration beträgt nicht mehr als 4 Minuten. In bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit entspricht dies also allen Anforderungen der technischen Silbertitrationen.

Es war nun weiter von besonderem Interesse, denjenigen Teil der Titration näher zu untersuchen, der durch den Hauptabfall der Klemmenspannung gekennzeichnet ist. Zu dem Zweck wurde jeweilen ein Becher mit ca. 100 cm³ einer angesäuerten Silberchloridsuspension beschickt und damit auch die Rührelektrode gefüllt. Hierauf wurde 1 cm³ 0,1-n. Silbernitrat mit einer feinen Stabpipette, welche noch 0,01 cm³ abzulesen erlaubte, in den Becher gegeben und mit 0,1-n. Natriumchloridlösung titriert, ebenfalls unter Verwendung einer Stabpipette als Messgefäß.

1. Lösung angesäuert mit 3 cm³ Schwefelsäure; Ausschlag des Millivoltmeters 41,4 Skalenteile. Millivoltmeter auf 0 bei Zusatz von 0,989 0,1-n. Natriumchlorid.

2. Lösung angesäuert mit 5 Tropfen verdünnter Salpetersäure; Ausschlag des Millivoltmeters 20,4 Skalenteile. Millivoltmeter auf 0 bei Zusatz von 0,983 cm³ 0,1-n. Natriumchlorid.

3. Lösung angesäuert mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure; Ausschlag des Millivoltmeters 55,4 Skalenteile; Millivoltmeter auf 0 bei Zusatz von 0,987 cm³ 0,1-n. Natriumchlorid.

Die Resultate stimmen gut überein trotz der verschiedenen Anfangsausschläge, welche die variierende Ansäuerung hervorgerufen hatte. Der dritte Versuch zeigt, dass man mit dem Zusatz von Salpetersäure nicht allzu ängstlich zu sein braucht. Wenn man mit der Menge der Salpetersäure innerhalb der oben gegebenen Grenzen bleibt, so erfolgt der Angriff der Silberelektrode so langsam, dass die Titration dadurch noch nicht merklich beeinflusst wird.

Um nun weiter festzustellen, wieweit die vom Millivoltmeter angezeigten Spannungen im Verlauf der Titration von der fortschreitenden Silberchloridfällung Rechenschaft geben, sind in der folgenden Tabelle einige Beobachtungen über den Spannungsabfall bei den obigen drei Titrationen zusammengestellt.

Tabelle I.

No. 1	Ausschlag in Sk.-T. cm ³ 0,1 - n. NaCl	41,4 0	28,8 0,71	24,8 0,80	22,9 0,84	19,6 0,88	17,6 0,90	14,2 0,93	8,6 0,96	-0,8 0,99	-6,2 1,00
No. 2	Ausschlag in Sk.-T. cm ³ 0,1 - n. NaCl	20,4 0	14,4 0,70	12,2 0,81	11,0 0,85	9,1 0,90	7,4 0,93	5,5 0,95	2,1 0,975	-0,4 0,985	-3,6 1,00
No. 3	Ausschlag in Sk.-T. cm ³ 0,1 - n. NaCl	55,4 0	40,9 0,60	36,8 0,71	31,5 0,80	21,1 0,91	15,9 0,94	8,9 0,965	0,9 0,985	-1,8 0,99	-5,0 0,995

Wie zu erwarten, lassen sich die Galvanometerausschläge als Funktion der Metallionenkonzentration darstellen durch die Gleichung

$$\pi = k \ln \frac{C}{C_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

π ist der Galvanometeraus Schlag, in einer beliebigen Einheit gemessen, k ein Proportionalitätsfaktor. $\frac{C}{C_0}$ stellt den Quotienten der potentialbestimmenden Ionenkonzentrationen an der Versuchs- und Vergleichselektrode dar. Aus Gleichung 1) erhält man durch Differentiation die Beziehung

[illegible]

Es muss also der Tangentenwert an irgend einer Stelle der Potentialkurve, multipliziert mit dem Abstand des Tangentenberührungspunktes von der Ordinate, die Konstante k ergeben. Für die obigen drei Kurven trifft das innerhalb der Beobachtungsfehler zu.

Nach den Ausführungen zu Gleichung 4) der vorausgehenden Abhandlung muss die Anfangskonzentration C_1 des Silberions

beim Abfall der Klemmenspannung um die Hälfte auf den Betrag C_2 sinken, wobei

$$C_2 = \sqrt{C_1 \cdot C_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

C_0 bedeutet hierin die Löslichkeit des Silberchlorids in der Vergleichselektrode. Gleichung 1) lässt sich sehr leicht an den Daten der Tabelle 1 prüfen. Ohne Rechnung sieht man schon, dass derselbe Zusatz an Kochsalzlösung jeweils zur Halbierung der anfänglichen Galvanometerausläge führt. Zur bessern Übersicht sind in der folgenden Tabelle die Mengen 0,1-n. Natriumchloridlösung zusammengestellt, welche die Anfangsausläge bei den obigen Titrationen auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{16}$ reduzierten. Diesen Zahlen sind die nach Gleichung 1) berechneten theoretischen Werte gegenüber gestellt.

Tabelle II.

Titration	π_1	$\frac{1}{2} \pi_1$	$\frac{1}{4} \pi_1$	$\frac{1}{8} \pi_1$	$\frac{1}{16} \pi_1$	
No. 1	0	0,86	0,95	0,97	0,985	cm ³ 0,1 - n. NaCl beob.
No. 2	0	0,87	0,96	0,975	0,980	
No. 3	0	0,87	0,95	0,975	0,985	
	0	0,89	0,96	0,98	0,99	cm ³ 0,1 - n. NaCl ber.

Zur Berechnung der theoretischen Werte wurde das Endvolum 105 cm³ eingesetzt und für die Löslichkeit des Silberchlorids $1,1 \times 10^{-5}$ Mol pro Liter.

Die Übereinstimmung von Beobachtung und Rechnung zeigt, dass die gemessenen Klemmenspannungen in der Tat gut Rechenschaft zu geben vermögen über den Verlauf der Titration. Umgekehrt wird man auf irgendwelche Nebenreaktionen schliessen dürfen bei einem abnormen Verlauf der Titrationskurve.

Einen stark abnormen Verlauf zeigte nun die Titrationskurve, wenn grössere Mengen fremder Salze in der Lösung zugegen waren. Die Kurve fiel dann weniger schroff ab, und der Titrationsendpunkt wurde gewöhnlich um einige Hundertstel cm³ zu früh beobachtet. Über die Grösse dieses Einflusses orientieren die Spalten 4 und 5 der folgenden Tabelle.

Tabelle III.

No.	cm ³ 0,1 - n. AgNO ₃ angew. in 100 cm ³ H ₂ O	Fremdsalz	cm ³ 0,1 - n. NaCl		Potential- depression in % des Anfangs- potentials		Nach der Potential- depression korrigierte Titration
			verbraucht	Sollwert	beob.	ber.	
1	1,00	0,1 gr Bi ⁺⁺⁺ als Nitrat	0,970	0,986	13,5	12,8	1,005
2	1,00	0,6 gr Cu ⁺⁺ als Sulfat	0,970	0,986	16,5	16,7	1,00
3	1,00	20 gr ZnSO ₄ + 6 aq .	0,970	0,986	18,9	18,9	1,00
4	1,00	5 gr KNO ₃	0,960	0,986	23,6	24,0	1,00
5	1,00	10 gr KNO ₃	0,940	0,986	29,4	30,0	1,00
6	1,00	20 cm ³ n Na ₂ HPO ₄ + 20 cm ³ n. H ₂ SO ₄ .	0,940	0,986	33,4	33,9	1,00
7	1,00	15 gr KNO ₃	0,910	0,986	41,8	42,0	1,00

Durch den Einfluss des Fremdsalzes wird offenbar ein Teil des Silbernitrats dem ionisierten Zustand entzogen, sei es einfach durch Zurückdrängung der Dissoziation, wie das beim Zusatz von Nitrat zu erwarten ist, oder bei den andern Salzen durch geringe Komplexsalzbildung. Es muss dann offenbar der Einfluss des Fremdsalzes solange deutlich zu bemerken sein, als die Lösung noch merkliche Mengen disponibler Silberionen enthält. In der Tat bewirkt das Fremdsalz in der angesäuerten Silbersalzlösung sofort einen erheblichen Rückgang des Potentials, ein Beweis, dass Silberionen aus der Lösung verschwinden. Die Galvanometerausschläge bleiben dann auch im Verlauf der Titration kleiner als dies bei einer gleich starken reinen Silbersalzlösung der Fall wäre.

Bei den obigen Beispielen konnte eine sehr erhebliche, bis zu 42 % betragende Verminderung der normalen Klemmenspannung beobachtet werden. In der sechsten Spalte der Tabelle III sind solche Depressionen angeführt. Sie wurden festgestellt, nachdem 90 % des anfänglichen Silbers gefällt war, bei einer Silberkonzentration der Lösung, welche dem halben Anfangspotential der Normalkurve entsprach.

In sehr verdünnter Silberionlösung darf angenommen werden, dass im Überschuss zugesetztes Fremdsalz proportional seiner Konzentration Silberionen zu binden vermag. Unter dieser Voraussetzung wird dann die von dem Fremdsalz hervorgerufene

grad des gelösten Silbernitrats. Der nichtionisierte Anteil der Gesamtkonzentration C_2 wird nach den Ausführungen der vorigen Abhandlung, Gleichung 22), gemessen durch

$$A = (1 - a) = 1 - \left(\frac{C_2}{C_2'} \right)^2 = 1 - \left(\frac{A'P}{A'P'} \right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Damit berechnen sich für die 7 Beispiele der Tabelle III die folgenden prozentischen Beträge des nicht ionisierten Silbers in der fremdsalzhaltigen Lösung. Zum Vergleich sind die beobachteten Potentialdepressionen mit angeführt.

Tabelle IV.

	No. 1	2	3	4	5	6	7
% gebundenes Ag=100 A	62,6	67,2	75,0	77,2	80,6	87,4	87,8
% Potentialdepression Δ_2	13,5	16,5	18,9	23,6	29,4	33,4	41,8

In Versuch 6, wo Phosphat als Fremdsalz verwendet worden war, fällt der hohe Betrag des gebundenen Silbers auf; es zeigt sich deutlich eine spezifische Wirkung des Phosphats.

Die Verwendung von Gleichung 4) setzt, wie man sieht, ausser der Titrationskurve auch noch die Kenntnis des wirklich in der Lösung vorhandenen Silbers voraus, die unbekannte Grösse in der Titration. Es ist aber leicht einzusehen, dass man umgekehrt C_1 und damit auch C_2 , die ja nach Gleichung 1) durch die einfache Relation

$$C_2 = \sqrt{C_1 \cdot C_0}$$

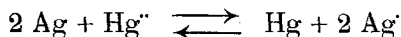
verbunden sind, sehr leicht aus dem Verlauf der abnormen Titrationskurve finden kann. Zu dem Zweck sucht man einfach durch Probieren denjenigen Wert von C_2 , welcher in Gleichung 4) eingesetzt den beobachteten Wert von Δ_2 richtig angibt. Auf diese Weise sind die in der letzten Spalte der Tabelle III verzeichneten Mengen 0,1-n. Natriumchlorid aus dem Abfall der beobachteten Titrationskurven ermittelt worden.

Diese wenigen Beispiele mögen einstweilen genügen, um zu zeigen, dass es sich empfiehlt, bei exakten Titrationen den

Verlauf der Titrationskurven mehr zu beobachten, als das bis dahin der Fall war.

In Ergänzung zu den mitgeteilten Titrationsversuchen sei erwähnt, dass ebenso genaue Resultate erhalten werden, wenn man umgekehrt erst die Chloridlösung an die Versuchselektrode bringt und dann mit Silberion titriert. So kann das Chlorion in der sauern Lösung recht genau neben Phosphorsäure (und Arsensäure) titriert werden. Die Schwerlöslichkeit der Silbersalze der Phosphor- und Arsensäure ist selbst in neutraler Lösung nicht ausreichend, um darauf eine brauchbare elektrometrische Titration dieser Säuren mit Silberion zu gründen.

Die Silbertitration versagt neben Mercurion, weil dieses die Silberelektrode angreift nach der Gleichung



b) Titration von Schwefelwasserstoff.

Mit grosser Schärfe lassen sich Spuren gelösten Schwefelwasserstoffs mit Silberion elektrometrisch titrieren. Als Vergleichselektrode dient ein Silberdraht, der in eine Suspension von Silbersulfid in verdünnter Natriumnitratlösung taucht.

Vergleichende Versuche nach der jodometrischen und der elektrometrischen Methode führte Herr *Staudt* auf unsere Veranlassung aus. In 25 cm³ verdünntem Schwefelwasserstoffwasser fand er jodometrisch im Mittel aus 3 Versuchen 5,84 mgr Schwefelwasserstoff und elektrometrisch 6,62 mgr.

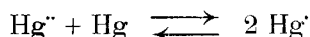
c) Titration des Mercuroions.

Über die Löslichkeit des Mercurochlorids bestehen recht stark differierende Angaben. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt jedenfalls die molekulare Löslichkeit des Kalomels mindestens fünfmal kleiner als diejenige des Silberchlorids. *Kohlrausch*¹⁾ gibt für 18° C 5×10^{-6} Mol pro Liter an; *Behrend*²⁾ findet bei derselben Temperatur nur $1,6 \times 10^{-6}$. Andererseits verhält sich das Quecksilber den verschiedensten, auch sauern Lösungen gegenüber wie ein Edelmetall, sodass die elektrometrische Ti-

¹⁾ Siehe Landolt-Börnstein, Tabellen.

²⁾ Z. ph. Ch. 11, 466 (1893).

tration des Mercurions mit Chlorion der entsprechenden Silber-
titration mindestens gleichkommen müsste. In der Tat erfolgt
auch der Spannungsabfall bei der Titration des Mercurions noch
merklich steiler als beim Silber. Was jedoch den praktischen
Wert der Titration sehr beeinflusst, ist der Umstand, dass vor-
handenes Mercurisalz an der Quecksilberelektrode Gelegenheit
hat, Mercurosatz zu bilden nach der Gleichung



Wenn nun auch dieser Vorgang bei stark verdünnten Lösungen
im Zeitraum einer Titration kaum merklich eintreten wird, be-
dingt doch diese Reaktion eine bedenkliche Unsicherheit der
Methode.

Durch zufällige Störungen im Stromkreis erhielten wir zum
Teil etwas unregelmässigen Kurvenverlauf. Es seien daher im
Folgenden nur einige Endwerte angeführt.

Tabelle V.

No.	cm ³ HgNO ₃ angew.	cm ³ 0,1 - n. NaCl verbraucht	Titrationvolumen zu Beginn
1	0,50	0,44	100
2	1,00	0,89	100
3	1,00	0,90	1000
4	25,00	23,61	100
5	25,00	23,62	100
6	25,00	23,62	100
7	25,00	23,62	100

Als Vergleichselektrode diente ein elektrolytisch verqueck-
silberter Platindraht, umgeben von einer Suspension frisch ge-
fällten Kalomels in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem
Wasser. Die Titrationselektrode wurde in derselben Weise vor-
bereitet, dann wurde genau gemessene Mercuronitratlösung zu-
gesetzt und mit 0,1-n. Natriumchlorid bis zum Verschwinden der
Klemmenspannung titriert.

Wie man sieht, ergeben sich gut reproduzierbare Werte.
Das angewandte Mercuronitrat enthielt 5,2 % seines Quecksilbers
als Mercurisalz. Dem Einfluss dieses letztern ist vielleicht der

um $0,046 \text{ cm}^3$ höhere Kochsalzverbrauch pro 1 cm^3 Mercuronitrat zuzuschreiben bei den Versuchen No. 4 bis 7.

Bei Versuch Nr. 1 verlief der Spannungsabfall schön regelmässig und erreichte nach Zusatz von $0,39 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Natriumchlorid den halben Anfangswert. Daraus berechnet sich nach Gleichung 1) die Löslichkeit des Kalomels in dem schwefelsäurehaltigen Wasser der Vergleichselektrode zu 5×10^{-6} . Die Quecksilberelektrode hat sich also offenbar ziemlich konzentrationsrichtig betätigt.

d) Titration des Mercurions mit Bromion.

Wesentlich schärfer noch verläuft der Spannungsabfall, wenn man auf Mercurbromid titriert und mit diesem Salz auch die Vergleichselektrode herstellt. Nach den Angaben von *Sherill*¹⁾ beträgt die molekulare Löslichkeit des Mercurbromids bei 25° C. $7 \times 10^{-8} \text{ Mol/Liter.}$ Bei der Titration der obigen Mercuronitratlösung mit 0,1-n. Kaliumbromid wurden die folgenden Resultate erhalten:

Tabelle VI.

No.	$\text{cm}^3 \text{ HgNO}_3$ angew.	$\text{cm}^3 0,1\text{-n. KBr}$ verbraucht	Titrationsvolumen zu Beginn
1	0,50	0,45	100
2	0,50	0,45	100
3	1,00	0,85	1000
4	25,00	23,70	ca. 100
5	25,00	23,72	ca. 100
6	25,00	23,71	ca. 100
7	25,00	23,71	ca. 100
8	25,00	23,71	ca. 100

In Nr. 3 wurde gegenüber den vorherigen Versuchen auf das Fünffache verdünnt, was einen Minderverbrauch von $0,05 \text{ cm}^3$ zur Folge hatte. Die Versuche 4—8 mit grössern Mercuronitratmengen zeigen einen deutlichen Mehrverbrauch, nämlich $0,048 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Kaliumbromid pro 1 cm^3 Mercuronitrat, also fast genau dasselbe Ergebnis, wie bei den Titrationen mit Chlorion. Ob der

¹⁾ Z. ph. Ch. 43, 727 (1903).

Mehrverbrauch durch Adsorption oder durch die Wirkung des vorhandenen Mercurisalzes bedingt ist, muss durch weitere Versuche entschieden werden.

Bei Versuch 1 sank die Anfangsspannung nach dem etwas unsichern Zusatz von $0,43 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Kaliumbromid auf den halben Wert. Daraus berechnet sich nach Gleichung 1) die Löslichkeit des Mercurbromids in dem schwefelsäurehaltigem Wasser der Vergleichselektrode zu $0,9 \times 10^{-6}$. Im Vergleich zu *Sherills* Messung erscheint dieser Wert zu hoch und lässt vermuten, dass das Mercurbromid der Vergleichselektrode mit Kalomel verunreinigt war.

Nach den Versuchen von *Behrend* ist die elektrometrische Titration des Mercurions mit Jodid nicht möglich, weil Komplexbildung auftritt, ehe die einfache Mercurjodidfällung beendet ist.

e) *Titration von Cuproion mit Rhodanion.*

Zur elektrometrischen Titration des Kupfers scheint nach unsern Versuchen die für dieses Metall sehr typische Fällung als Cuprorhodanid verwendet werden zu können.

Als Vergleichselektrode diene Kupfer in einer Suspension von Cuprorhodanid in saurer Bisulfitlösung. 1 cm^3 0,1-n. Cuprisulfat verbrauchte 0,89 und 0,94 cm^3 0,1-n. Kaliumrhodanid.

II. Verwendung von unlöslichen Elektroden.

a) *Titration von Zinkion mit Ferrocyanion.*

Von besonderem Interesse war es nun, auch Fälle kennen zu lernen, bei denen sich unlösliche Elektroden verwenden lassen. Als praktisch wichtiges Beispiel bietet sich hier die Titration des Zinkions mit Ferrocyanion¹⁾. Ferrocyanwasserstoff erteilt einer blanken Platinelektrode ein gut definiertes Potential, das selbst bei den grössten Verdünnungen noch auf Änderungen der Ferrocyankonzentration scharf anspricht. Solange das Ferrocyanion Zinkionen in der Lösung antrifft, bleibt seine Konzentration verschwindend klein und steigt erst am Schluss der Fällung mit dem ersten überschüssigen Tropfen. Darauf gründet sich die Titration.

¹⁾ Vergl. *Bichowsky* l. c.

Als Vergleichselektrode dient ein blanker Platindraht, der in eine Suspension von Zinkferrocyanid in salzsäurehaltigem Wasser (5 cm³ Salzsäure 1 : 3 auf 100 cm³ Wasser) taucht. Mit derselben Suspension umgibt man auch die Titrationselektrode, welche zweckmässig aus einem Platindrahtnetz besteht. Hierauf gibt man die Zinkionlösung zu und titriert bei ca. 70° C. bis zum Verschwinden des Galvanometerausschlages mit Ferrocyanionlösung, welche auf reine Zinkionlösung eingestellt ist. Der Potentialabfall erfolgt hier, wie leicht zu verstehen, nicht mit derselben Regelmässigkeit wie bei den löslichen Elektroden. Die Klemmenspannung stürzt dann aber in der Nähe des Endpunktes so rapid ab, dass doch eine scharfe Titration möglich ist. Die folgende Tabelle enthält einige Resultate.

Tabelle VII.

cm ³ Zn SO ₄ angew.	entspr. mgr Zn	cm ³ K ₄ [Fe(CN) ₆] verbraucht
1,00	4,56	0,90
1,00	4,56	0,90
5,00	22,80	4,51
5,00	22,80	4,54
10,00	45,60	9,01
20,00	91,20	18,00

Zu Beginn betrug das Titrationsvolumen jeweils 100 cm³. Es empfiehlt sich, Titerstellung und Titration bei möglichst ähnlichen Konzentrationen auszuführen, da man sonst merkliche Differenzen zu gewärtigen hat. Immerhin sind solche in dem Spielraum der obigen Tabelle noch nicht vorhanden; sie würden sich aber bei weiterer Verdünnung bald zeigen. Das Arbeiten mit dem Elektrometer ist entschieden der „Tüpfelung“ des Endpunktes der Zinktitration vorzuziehen. Die elektrometrische Titration des Zinkions ist heute sicherlich die rascheste und genaueste, die man kennt.

b) Titration von Ferrochlorid mit Dichromat.

Bei der gewöhnlichen Titration des Ferrochlorids mit Dichromat wird der Endpunkt nach Penny¹⁾ durch Tüpfeln mit

¹⁾ Chemical Gazette 8, 330 (1850).

Kaliumferricyanid bestimmt. Bequemer und zuverlässiger ist die elektrische Endpunktbestimmung. Herr *Maffei*, der auf unsere Veranlassung Versuche in dieser Richtung anstellte, fand, dass man befriedigende Resultate erhält, wenn man genau fertig titrierte Lösungen gegen frische Proben schaltet mit blanken Platindrähten als Elektroden. Wird die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung in der Wärme titriert, so zeigt ein rascher Abfall der Klemmenspannung auf Null den Endpunkt der Titration recht scharf an. An Stelle von 20,75 cm³ 0,1-n. Kaliumdichromat fand Herr *Maffei* 20,70 und 20,65 cm³.

c) Titration von Uranoion mit Permanganat.

Auf unsere Veranlassung verfolgte Herr *Emma* die Titration von Uranosalz mit Permanganat elektrometrisch, indem er unter Verwendung von blanken Platinelektroden die Uranolösung gegen eine Uranyllösung schaltete. Wenn in der Kälte titriert wurde, so zeigte es sich, dass die erste Permanganatfärbung längere Zeit bestehen blieb, noch ehe die Klemmenspannung am Galvanometer verschwunden war. In der Hitze dagegen fiel das Verschwinden der Klemmenspannung mit dem ersten Auftreten der Permanganatlösung genau zusammen. Der Versuch ist wohl so zu deuten, dass die Oxydation des Uranosalzes am Schluss der Titration recht langsam verläuft, und dass man daher besser in der Wärme titriert.

d) Titration von Vanadylsalz mit Permanganat.

Herr *Spörry* titrierte auf unsere Veranlassung einige Vanadylsalzproben mit Permanganat, die gegen Vanadatlösung geschaltet waren. Blanke Platindrähte dienten als Elektroden. 25 cm³ Vanadylsalzlösung verbrauchte bis zur Rötung mit Permanganat 24,52 und 24,51 cm³ 0,1-n. Kaliumpermanganat, während der Permanganatverbrauch bis zum elektrometrischen Endpunkt 24,46, 24,47 und 24,36 gefunden wurde. Die Resultate zeigen die Brauchbarkeit unserer Versuchsanordnung.

e) Titration von Wasserstoffion.

Die Wasserstoffelektrode ist der zuverlässigste Indikator der Acidimetrie. Sie wird aber wegen ihrer langsamen Ein-

stellung in der Regel verlangen, dass ihr Potential nach der Kompensationsmethode gemessen werde. Beim Kurzschluss durch das Millivoltmeter beobachteten wir eine beträchtliche Polarisation unserer Wasserstoffelektroden, wodurch der Titrationspunkt ganz unscharf wurde. Es scheint aber wohl möglich, dass Elektroden mit einer sehr dünnen, scharf definierten aktiven Schicht bessere Resultate liefern würden. Gegenwärtig sind wir damit beschäftigt, leistungsfähigere Elektroden herzustellen.

Die oben mitgeteilten Versuche mit unlöslichen Elektroden sollten zunächst nur die prinzipielle Brauchbarkeit des angewandten Verfahrens zeigen. Eine genaue analytische Prüfung der einzelnen Methoden soll einer spätern Mitteilung vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Zur elektrometrischen Titration werden die Anfangs- und Endstoffe einer Lösung in geeigneter Weise zu einer Konzentrationskette geschaltet und die Klemmenspannung derselben im Verlauf der Titration mit einem Millivoltmeter verfolgt. Der Titrationsendpunkt zeigt sich dann sehr scharf durch das Verschwinden der Klemmenspannung an.

Es wird gezeigt, dass ein reichlicher Zusatz von Fremdsalz zu einer verdünnten Silbernitratlösung das Silber weitgehend aus dem ionisierten Zustand zu verdrängen vermag, wodurch die Titrationsresultate dann zu niedrig ausfallen. An verschiedenen Beispielen wird gezeigt, dass sich der richtige Titrationswert leicht berechnen lässt aus dem Verlauf der Titrationskurve.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium der
Eidgen. Technischen Hochschule.

Sur la distillation de quelques glucosides sous pression réduite

par

Amé Pictet et Henry Goudet.

(3. X. 19.)

Presque tous les glucosides connus sont lévogyres, et donnent cependant par hydrolyse du glucose droit. Il y a là un fait curieux, qui tendrait à faire penser que le groupement du dextrose ne préexiste pas dans la molécule de ces glucosides, et qu'il y est remplacé par un autre groupement de constitution voisine, mais de pouvoir rotatoire opposé, et qui ne se transforme en glucose qu'au cours de l'hydrolyse.

Cette idée trouve un appui dans l'observation de *Tanret*¹⁾, que lorsqu'on effectue le dédoublement de certains glucosides (picéine, coniférine, salicine) non plus par les acides ou l'émulsine, mais par l'eau de baryte, on obtient, au lieu du glucose, un de ses anhydrides $C_6H_{10}O_6$, qui est fortement lévogyre, et auquel il donna le nom de lévoglucosane pour le distinguer de la glucosane dextrogyre décrite précédemment par *Gélis*²⁾.

Cette même lévoglucosane s'est révélée depuis lors³⁾ comme étant en relation étroite avec l'amidon et la cellulose; elle prend naissance, en effet, par une sorte de dépolymérisation de ces deux hydrates de carbone, lorsqu'on les distille dans le vide. Il nous a semblé intéressant de rechercher si la même opération, appliquée aux glucosides, conduirait à un résultat analogue.

L'action de la chaleur sur quelques glucosides a déjà été étudiée, quoique d'une manière superficielle, par *Hugo Schiff*⁴⁾. Ce savant a trouvé que, lorsqu'on chauffe au-dessus de leur point de fusion, soit entre 170 et 240°, l'esculine, la salicine et la phlorizine, elles sont dédoublées en deux corps, dont l'un (esculétine, salirétine, phlorétine) est le même que fournit l'hydrolyse, mais dont l'autre, identique pour les trois glucosides, est une masse vitreuse jaune, auquel l'analyse assigne la formule

¹⁾ Bl. [3] 11, 949 (1894). ²⁾ C. R. 51, 331 (1860). ³⁾ Pictet et Sarasin, Helv. 1, 87 (1918). ⁴⁾ B. 14, 302 (1881).

$C_6H_{10}O_5$. *Schiff* n'hésita pas à assimiler cette substance à la glucosane de *Gélis*, seul anhydride du glucose connu à l'époque; il ne crut pas nécessaire d'en pousser l'étude plus loin, et en particulier de la soumettre à un examen polarimétrique. Il se pourrait donc fort bien, à notre avis, qu'il ait eu entre les mains, non point la glucosane de *Gélis*, mais la lévoglucosane à l'état impur. On peut en dire autant du produit obtenu, dans des conditions semblables, par *Habermann*¹⁾ avec l'arbutine.

Cette seconde question nous a semblé pouvoir être résolue en même temps et par le même procédé que la première. Nous avons donc soumis à la distillation sèche, sous une pression de 12—15 mm. de mercure, trois des glucosides cités plus haut, la salicine, l'arbutine et la phlorizine. L'appareil dont nous nous sommes servis est celui qui a été décrit à propos de la cellulose et de l'amidon, et qui permet de recueillir séparément l'eau qui prend naissance dans la distillation, et les composés organiques moins volatils.

La distillation des trois glucosides nous a donné une assez forte proportion d'eau et de résidu charbonneux. Une bonne partie de la substance est donc profondément décomposée par la chaleur. Nous avons cependant recueilli une quantité notable (18 à 57 %) d'une masse pâteuse, qui doit être regardée comme contenant les produits de simple dédoublement du glucoside. C'est dans cette masse que nous avons recherché la lévoglucosane.

Salicine.

120 gr. de salicine ont été distillés par portions de 30—40 gr. et ont donné:

Liquide aqueux .	26 gr.
Masse pâteuse . .	42 „
Résidu	43 „
Gaz et pertes . .	9 „

Le liquide aqueux contient un peu de furfurol.

La masse pâteuse, de couleur jaune, est traitée par l'acétone froide; on en retire ainsi un corps solide qui, après recristallisation dans l'eau, présente toutes les propriétés de la lévoglucosane.

¹⁾ M. 4, 753 (1883).

Son mélange avec la lévoglucosane de l'amidon ne provoque aucun abaissement du point de fusion (179—180°).

Nous avons déterminé son pouvoir rotatoire en solution aqueuse :

$$\begin{aligned} c &= 4,016 & l &= 2 \text{ dm} & \alpha &= -5,36^{\circ} \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} &= -66,73^{\circ} \text{ (Pictet et Sarasin } -66,24^{\circ}) \end{aligned}$$

L'identité a été confirmée par le point de fusion du dérivé benzoylé (199,5°).

La solution acétonique qui reste après la séparation de la lévoglucosane donne les réactions colorées de la salirétine; nous ne l'avons pas étudiée de plus près.

Arbutine.

50 gr. d'arbutine nous ont fourni :

Liquide aqueux . . .	8 gr.
Masse pâteuse . . .	28,5 „
Résidu	9,5 „
Gaz et pertes . . .	4 „

Le liquide aqueux contient de l'acide acétique et du furfural.

La masse pâteuse est agitée à froid avec de l'eau et de l'éther. La solution éthérée laisse par évaporation de superbes cristaux, fusibles à 169° et possédant toutes les autres propriétés de l'hydroquinone. La solution aqueuse est concentrée; il s'y dépose par refroidissement de beaux cristaux tabulaires que nous avons identifiés comme les précédents, par leur point de fusion et celui de leur dérivé benzoylé, à la lévoglucosane.

Phlorizine.

8 gr. de phlorizine ont donné :

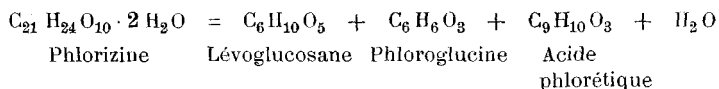
Liquide aqueux . . .	1,6 gr.
Masse pâteuse . . .	1,4 „
Résidu	4 „
Gaz et pertes . . .	1 „

La masse pâteuse est traitée par l'eau et l'éther. La solution aqueuse abandonne après concentration quelques beaux cristaux, dont le point de fusion coïncide exactement avec celui de la lévoglucosane. Même identité pour les dérivés benzoylés.

La solution étherée laisse par évaporation environ 0,5 gr. d'une huile brune. Traitée par le carbonate de soude, celle-ci s'y dissout en partie; l'acide sulfurique précipite de cette solution des aiguilles très peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante avec réaction acide, donnant avec le chlorure ferrique une coloration gris-bleu, et fondant à 128°. Ce sont là les propriétés de l'acide phlorétique.

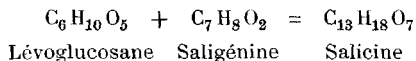
Quant à la partie insoluble dans le carbonate de soude, elle donne très nettement toutes les réactions caractéristiques de la phloroglucine.

On peut donc exprimer par l'équation suivante la décomposition pyrogénée de la phlorizine:



Bien que ces expériences, effectuées avec de petites quantités de substance, n'aient pas été poussées aussi loin qu'il eût été désirable, il n'en ressort pas moins que les trois glucosides examinés se décomposent, sous l'action de la chaleur en donnant, comme produit commun, non pas la glucosane de *Gélis*, mais la lévoglucosane. Ils doivent donc être considérés comme des dérivés de ce dernier corps, au même titre que l'amidon et la cellulose.

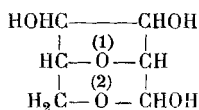
On ne saurait cependant en faire des éthers de la lévoglucosane; leur composition, et le nombre d'hydroxyles qu'ils possèdent, s'y opposent. Ils apparaissent plutôt comme des produits d'addition d'une molécule de lévoglucosane et d'une molécule de phénol. Exemple:



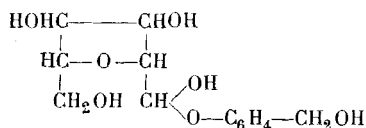
Leur décomposition par la chaleur serait exprimée par cette même équation, lue de droite à gauche.

Quel est le mécanisme de ces deux réactions inverses, et à quelles formules de constitution conduisent-elles pour les gluco-

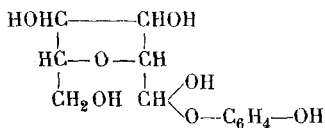
sides? Si l'on adopte la formule que nous avons proposée pour la lévoglucosane¹⁾, il nous semble que la condensation de ce corps avec un phénol ne peut s'expliquer que par la rupture du noyau 2, les valences ainsi libérées se saturant, l'une par l'hydrogène du phénol, l'autre par le reste de sa molécule. On arriverait ainsi, pour les trois glucosides, aux formules suivantes:



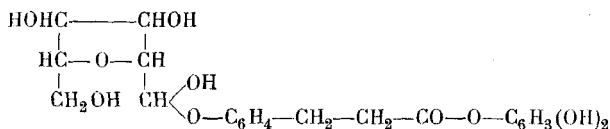
Lévoglucosane



Salicine



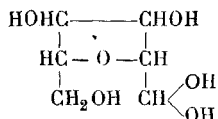
Arbutine



Phlorizine

Dans la décomposition pyrogénée, le radical phénolique se dégagerait avec l'H du groupe CH₂OH, ce qui entraînerait le rétablissement du noyau 2.

Dans l'hydrolyse des glucosides par l'eau de baryte, il y aurait d'abord formation de l'hydrate peu stable



qui perdrait ensuite une molécule d'eau pour engendrer la lévoglucosane.

Enfin dans le dédoublement au moyen des acides, cet hydrate subirait une seconde hydrolyse, avec rupture du noyau 1 et formation de dextrose.

¹⁾ Helv. 1, 94 (1918).

On remarquera que cette interprétation des réactions a les plus grands rapports avec celle que nous avons proposée pour expliquer la dépolymérisation de la cellulose et de l'amidon, ainsi que la transformation de la lévoglucosane en dextrine. Cette analogie entre les glucosides et les hydrates de carbone semble devoir faire rentrer tous ces corps dans un seul et même groupe de composés, auquel on pourrait conserver le nom de glucosides. L'amidon et la cellulose seraient les glucosides du glucose.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université,
septembre 1919.

Ein neuer Versuch zur Demonstration der geringen Masse eines Wasserstoffatoms

von

Fr. Bürki.

(6. X. 19.)

*J. Annaheim*¹⁾ gibt eine Methode zur Demonstration der geringen Masse des Wasserstoffatoms, die auf dem starken Färbvermögen von Fuchsin oder Cyanin beruht. Mit Vorteil verwendet man zu diesem Zweck auch die in sehr verdünnten Lösungen oft noch deutlich nachweisbare Fluorescenz gewisser Stoffe. Durch Auflösung von 0,4 Milligramm Fluorescein in 10 Litern Wasser erhält man beispielsweise eine Lösung, die durch eine Spur Alkali zur Ausstrahlung eines deutlich sichtbaren Fluorescenzlichtes gebracht werden kann. Zur Ausführung meines Versuches fülle ich $\frac{1}{2}$ cm³ dieser Lösung in ein enges, möglichst dünnwandiges und an einem Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen ein und lasse nun einen intensiven Lichtkegel von oben nach unten passieren. Die eintretende gelbgrüne Fluorescenz ist im verdunkelten Raume auf weite Entfernung deutlich sichtbar. (Man

¹⁾ B. 9, 1151 (1876).

achte aber darauf, dass nicht etwa das Glasrohr an sich schon fluoresciert.)

In $\frac{1}{2}$ cm³ unserer Lösung sind enthalten $\frac{0,4}{2 \cdot 10\,000} = 0,00002$ Milligramm oder 0,02 Milliontel Gramm Fluoresceïn; diese Zahl gibt uns also eine obere Grenze für das Molekulargewicht dieses Stoffes. Aus seiner Formel C₂₀H₁₂O₅ ergibt sich, dass in dieser Menge von 0,02 Milliontel Gramm Fluoresceïn 0,0007 Milliontel Gramm Wasserstoff enthalten sind; ein Atom Wasserstoff kann daher höchstensfalls eine Masse haben von 0,00006 Milliontel Gramm oder $6 \cdot 10^{-11}$ Gramm.

Dieser Wert ist natürlich noch ungeheuer viel zu gross gegenüber dem heute angenommenen Wert von $1,66 \cdot 10^{-24}$ Gramm für die Masse des Wasserstoffatoms; in unserer Menge von $6 \cdot 10^{-11}$ Gramm wären noch über 30 Billionen Wasserstoffatome enthalten.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

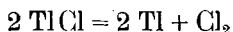
Zur Photochemie des Thallochlorids

von

Carl Renz.

(18. X. 19.)

Nach den vorliegenden Literaturangaben.¹⁾ färbt sich das aus löslichen Thallosalzen ausgefallte weisse Thallochlorid durch Lichtbestrahlung violett, indem angenommen wird, dass es sich hierbei nach der Gleichung



in Thallium und Chlor spaltet.

¹⁾ *Hebberling*, Ann. d. Pharm. **134**, 11 (1865); J. **1865**, 249. Vergl. hierzu ferner *J. M. Eder*, Photochemie, Halle 1906, S. 156, und *A. Benrath*, Lehrbuch der Photochemie, Heidelberg 1912, S. 137.

H. G. Denham¹⁾ vermutet, dass im Licht ein Thalliumsubchlorid entsteht; doch wird man, ehe eine solche Verbindung isoliert ist, von deren hypothetischer Einführung wohl besser absehen.

Neuerdings wurde die Lichtempfindlichkeit des Thallochlorids überhaupt angezweifelt²⁾.

Meine Untersuchungen ergaben, dass vollkommen reines Thallochlorid durch Lichtbestrahlung ein dunkelgefärbtes Photochlorid liefert, dass aber bei der Fällung des Thallochlorids mittels Salzsäure die geringsten zurückgebliebenen Säurespuren die Photochloridbildung unterbinden. Andererseits wirken gewisse Metallsalze, Ammoniak, Aethylamin und eine Reihe organischer Stoffe als kräftige Sensibilisatoren.

a) Belichtung von Thallochlorid unter Wasser.

Um die Photochloridbildung des Thallochlorids unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen zu studieren, wurden die einzelnen Thallochloridproben zunächst im Reagierglas unter Wasser belichtet.

Bei Verwendung von absolut reinem Thallochlorid verläuft hier die eigentliche Lichtreaktion analog der Photolyse des Silberchlorids, nur etwas langsamer.

Die mit Metallchloriden aus löslichen Thallosalzen gefüllten Thallochloride färben sich hierbei in der Regel zunächst *graubraun*, werden nach längerer Belichtung *dunkelgraubraun* und schliesslich *schwarzbraun* und zwar in den ersten Stadien vor der Endfärbung mit mehr oder minder Lilaschimmer.

Bei den während der Belichtungszeit umgeschüttelten Proben treten je nach der Masse und Durchbelichtung mannigfache, oft schwer definierbare Nuancen auf, natürlich stets in der Reihe der normalen Grundfarbenskala.

Die Art des zur Darstellung des Thallochlorids verwandten Thallosalzes bleibt hierbei ohne Einfluss. Thallochlorid-Präparate, als deren Ausgangsmaterial Thalliumnitrat, Thalliumsulfat, Thallo-

¹⁾ H. G. Denham, Proc. chem. Soc. **24**, 76 (1908); C. **1908**, I. 2136. Vergl. ferner Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie IV. I. 1022 (1911).

²⁾ R. J. Meyer in Abeggs Handbuch der anorg. Chemie III. I. 422.

oxyd, Thallohydroxyd, Thallocarbonat oder Thalliumacetat diene, verhielten sich im Licht vollkommen gleichartig.

Ebensowenig spielen bei der Herstellung mit Metallchloriden die Konzentrationen der Fällungslösungen oder die Ausfällungstemperaturen eine Rolle. Schliesslich bleibt es sich für den Lichteffect gleich, ob das Thallochlorid aus Alkalichloridüberschuss oder aus überschüssiger Thallosalzlösung ausgeschieden war.

Dagegen dürften manche im ersten Belichtungsstadium beobachtete Farbennuancen in gewissem Sinn von der Natur des mit dem Haloid ursprünglich verbundenen Metalls abhängig sein.

Es wurden Präparate untersucht, die aus den genannten verschiedenen Thallosalzen mit Lithiumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Rubidiumchlorid, Caesiumchlorid, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumchlorid gefällt waren. Im allgemeinen verlaufen die Färbungen nach der gewöhnlichen Farbenskala graubraun-dunkelgraubraun-schwarzbraun.

Die mit Natriumchlorid und Calciumchlorid dargestellten Thallochloride erhielten bei der Belichtung eine mehr ins Gelbe spielende Nuance. Unter den mit Caesiumchlorid und Rubidiumchlorid ausgefällten Präparaten wurden einige im ersten Stadium lilarosa, solche mit Lithiumchlorid lila, gingen aber später in die normale Farbenskala über. Die mit Kaliumchlorid erzeugten Thallochloride veränderten sich regulär; nur einmal wurde hier bei den zahlreichen untersuchten Proben zuerst eine reine Lilafärbung beobachtet, die dann in tiefviolett und schliesslich in schwarzbraun überging. Es scheint demnach, dass derartige Variationen im Anfangsstadium durch zurückgebliebene Spuren der Fällungssalze hervorgerufen werden. Ähnliche Beobachtungen liegen beim Silberchlorid vor.

Ferner kann auch die Länge der Pausen zwischen Ausfällung und Exposition in Betracht kommen, da das zunächst käsig ausfallende Thallochlorid beim Stehen feinkörnig und dichter wird.

Manche Proben färben sich auf der Belichtungsfläche, abgesehen von der etwas geringeren Geschwindigkeit des Vorgangs, nicht gleichmässig. Die Belichtungsfläche bot in solchen Fällen ein ganz fein gespreckeltes Aussehen, indem zahllose schwarzbraune Pünktchen einer helleren, fast weissen Grundmasse aufsitzen. Diese Erscheinung wurde namentlich bei den mit Alkalichloriden abgeschiedenen, unter Schütteln lang ausgewaschenen

Thallochlorid-Niederschlägen bemerkt und erweckt den Eindruck, dass die betreffende Thallochloridmasse der Lichtwirkung gegenüber nicht einheitlich reagiert.

Während bei der Belichtung von Silberchlorid unter Wasser zunächst Chlor frei wird und entweicht, ist dies beim Thallochlorid nicht der Fall, nur im Anfang zeigen sich manchmal vereinzelte Gasblasen, jedenfalls Luftperlen.

Die mit Salzsäure aus löslichen Thallosalzen gefüllten Thallochloride bilden bei der Belichtung gleichfalls Thallophotochloride, jedoch dürfen keine Säurespuren zugegen sein. Man muss daher den Niederschlag erschöpfend auswaschen, bis sich keine saure Reaktion mehr zeigt oder das Thallosalz (Thallocarbonat, Thallooxyd, Thallohydroxyd) im Überschuss halten, so dass die Salzsäure vollkommen umgesetzt wird. Operiert man beiderseits mit verdünnten Lösungen, so lassen sich die letzten hartnäckig anhaftenden Säurespuren leichter beseitigen.

Im allgemeinen färben sich die mit überschüssiger Salzsäure niedergeschlagenen Thallochloride etwas langsamer, als die mit Metallchloriden gewonnenen Präparate. Aber auch unter den mit Salzsäure gefällten Thallochloriden zeigen sich hinsichtlich der Schnelligkeit der Lichtwirkung konstante Unterschiede.

Bei der Belichtung von zwei Thallochlorid-Vergleichsproben, von denen die erste durch die etwa zur glatten Umsetzung erforderliche Salzsäuremenge (1,126) erhalten wurde, die zweite jedoch durch Fällung mit viel überschüssiger Salzsäure von gleicher Stärke, ergibt sich ein deutlicher Unterschied, indem sich die erste Probe wesentlich rascher und kräftiger dunkel färbt, als die zweite.

Beide Proben waren in gleicher Weise durch Dekantieren erschöpfend mit Wasser ausgewaschen worden, bis sich auch nicht die geringste saure Reaktion mehr zeigte, sie wurden gleichzeitig in gleichen Röhrchen, in gleicher Masse und unter gleich hohen Wassersäulen dem Sonnenlicht exponiert.

Derselbe Unterschied machte sich konstant bei mehrfacher Wiederholung des Versuches geltend und zeigte sich ebenfalls bei der Belichtung unter Ammoniak, unter dem die photochemische Zersetzung des Thallochlorids, wie noch besprochen werden wird, aber im allgemeinen rascher und durchgreifender vonstatten geht.

Dass es sich bei den durchbelichteten dunkelgefärbten Chlor-Thallium-Verbindungen um Thallophotochloride handelt, beweist das Verhalten dieser Produkte gegenüber Salpetersäure und mehr noch gegen Salzsäure, da nicht sofortige Lösung des Metalls unter Nachbleiben weissen Thallochlorids eintritt, wie es der Fall wäre, wenn das Metall in selbständiger kompakter Phase vorhanden wäre.

Bei der Behandlung der unter Wasser ausbelichteten, schwarzbraun oder dunkelbraunlila gefärbten Thallophotochloride mit Salzsäure tritt einheitlich eine Aufhellung zu Grau mit Lilastich ein, wenn auch die ursprünglichen im Sonnenlicht erzielten Färbungen etwas variieren.

Die Graufärbung der Thallophotochloride erhält sich auch bei längerem Kochen mit Salzsäure.

In den durchbelichteten Präparaten wird daher jedenfalls ein Teil des abgespaltenen Thalliums durch Salzsäure in weisses Thallochlorid zurückgeführt, während ein anderer Teil von kolloidal ausgeschiedenem Thallium mit dem gewöhnlichen Thallochlorid eine durch Salzsäure nicht zerstörbare Adsorptionsverbindung eingegangen ist nach Analogie der Silberphotochloride. Das Photochlorid des Silbers ist nach den neueren Untersuchungen von *Reinders*¹⁾ ein Silberchlorid, das durch das bei der Photolyse zuerst ausgeschiedene kolloidale Silber wie durch ein Pigment gefärbt ist.

In gleicher Weise, wie Salzsäure, wirkt Salpetersäure im ersten Moment auf die dunkeln Thallophotochloride ein, nur folgt dann sogleich weitere Umbildung zu gelben Thallo-Thallichloriden und schliesslich beim Erhitzen zu Thalliumtrichlorid, das in Lösung geht.

Werden die Thallophotochloride mit Wasser gekocht, so scheiden sie beim Erkalten über der Photochloridmasse neben Thallochlorid gelbe Blättchen von intermediären Thallo-Thallichloriden ab, ein Zeichen, dass das bei der Photochloridbildung freigewordene Chlor auf noch unverändertes Thallochlorid oxydierend zu Thallichlorid und komplexbildend eingewirkt hat.

¹⁾ *Reinders*, Chemisch Weekblad **7**, 961 (1910) und Z. ph. Ch. **77**, 213, 356, 677 (1911). Vergl. ferner *A. Benrath*, Lehrbuch der Photochemie, Heidelberg 1912. S. 144 ff. Siehe auch *K. Siehling*, Z. ph. Ch. **77**, 1—59 (1911).

Damit steht im Zusammenhang, dass bei der Belichtung im allgemeinen keine Chlorbläschen aufsteigen.

Die Photochloridbildung rührt bei den besprochenen Thallochloriden natürlich nicht von etwaigen Silber Spuren her, denn die mit heisser, konzentrierter Ammoniumchloridlösung im Überschuss gefällt und gründlich mit gleicher Ammoniumchloridlösung nachbehandelten Thallochloride verhalten sich im Licht nicht anders, als die sonstigen Thallochloride.

Bei käuflichen Thalliumsalzen können aber natürlich leicht auch Verunreinigungen mit Silber salzen den Lichteffect beeinflussen. So hatte ich u. a. mit einem Thalliumsulfat gearbeitet, bei dem sich das mit Salzsäure abgeschiedene Thallochlorid noch unter der Salzsäure bezw. Fällungslösung im diffusen Licht unmittelbar beim Ausfällen lila färbte. Derartige Anomalien rühren wahrscheinlich von beigemengten Silber salzspuren her.

b) Belichtung von Thallochlorid in trockenem Zustand.

Wird reines, vollkommen ausgewaschenes und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Thallochlorid auf offenen Glas- oder Porzellanschalen in ganz dünner Schicht dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt es sich ohne Rücksicht darauf, ob es mit Salzsäure oder Alkalichloriden dargestellt war, nach kürzerer Zeit graulila, hellgraubraun bis hellbraun und dunkelt dann bei weiterer Bestrahlung braun nach, bis schliesslich (circa 350 Sonnenstunden) ein feines, staubendes, dunkelbraunes Pulver resultiert, das sich im Gegensatz zu gewöhnlichem, trockenem, weissem Thallochlorid nicht mehr ballt. Während der Veränderung macht sich im Gegensatz zu Silberchlorid nicht der geringste Chlorgeruch bemerkbar.

Dieses dunkelbraune Photochlorid ist in allen Fällen das Endprodukt von offen und trocken belichtetem Thallochlorid. Durch Salzsäure tritt ebenfalls, wie bei den unter Wasser exponierten Thallophotochloriden, Aufhellung zu Grau ein, das auch beim Kochen beständig bleibt. Auch mit Salpetersäure lässt sich kein Unterschied gegenüber den unter Wasser erhaltenen Thallophotochloriden wahrnehmen.

Wird das trocken belichtete braune Pulver mit Wasser geschüttelt, so tritt keine Aufhellung ein, auch nicht beim Erhitzen. Das Wasser reagiert zuerst neutral und nach dem Kochen leicht

sauer. Beim Erkalten scheiden sich irisierende gelbe Blättchen der Doppelverbindung ab und setzen sich über der braunen Grundmasse ab. Hierbei handelt es sich gleichfalls um Äquivalente der normalen intermediären Thallo-Thallichloride, die durch das bei der Photochloridbildung frei gewordene Chlor entstanden sind. Diese sekundäre Oxydations- und Komplexreaktion läuft daher auch hier als Folgeerscheinung neben der Photochloridbildung her, ebenso wie bei den unter Wasser belichteten, säurefreien Thallochloriden.

Nach der Belichtung von trockenem Thallochlorid in zugeschmolzenen Röhrchen und darauffolgendem langem Aufbewahren im Dunkeln tritt keine Rückbildung ein, wie unter gleichen Verhältnissen beim Silberchlorid, da eben das bei der Photolyse freigewordene Chlor bereits zum Aufbau einer neuen Verbindung verbraucht worden ist.

Während bei den unter Wasser besonnten Thallochloriden die Endfärbung schwarzbraun ist, wird das Endprodukt bei der offenen Belichtung von trockenem Thallochlorid jeder Art nur dunkelbraun. Nur in einem Fall konnte hier die Färbung beim Exponieren in einem Reagensglas bis Braunschwarz gesteigert werden, und zwar an Stellen, wo das Thallochlorid fest an der Glaswand anlag.

Diese Erscheinung hängt vermutlich mit einer teilweisen Oxydation des ausgeschiedenen Thalliums zusammen, die bei Luftabschluss, wie unter Wasser unterbleibt. In ähnlicher Weise hellt sich offen belichtetes Bleibromid nach längerer Besonnung wieder auf. Gewöhnliches freies Thallo-oxyd bzw. Thallocarbonat kann dabei allerdings wohl nicht vorhanden sein, da der wässrige Auszug sonst alkalisch reagieren müsste.

c) Belichtung von Thallochlorid unter Salzsäure.

Unter Salzsäure belichtet verändern sich die Thallochloride ungeachtet ihrer Darstellung mittels Metallchloriden oder Salzsäure äusserlich in keiner Weise. Erst nach sehr langer, Monate während, kräftiger Insolation setzen sich aus der Lösung neben der gleichgebliebenen weissen Grundmasse ohne Rücksicht auf die Belichtungsfläche gelbe Krystalle von regulärem Thallo-Thallichlorid ab. Die Ausscheidung von gelbem Thallo-Thallichlorid ist hier zweifellos ebenfalls eine sekundäre Erscheinung.

Durch partielle Dissoziation von Thallochlorid infolge der Lichtwirkung und gleichzeitiger Regeneration des ausgeschiedenen Thalliums durch die Salzsäure zu Thallochlorid wird hier Chlor frei, das sich in parallel laufender Nebenreaktion anlagert unter Zusammenschluss des neugebildeten Thallichlorids mit noch restierendem Thallochlorid zu Thallo-Thallichlorid. Im Verlauf dieses Prozesses muss Wasserstoff frei werden, doch lässt sich, wohl in Anbetracht der Langsamkeit des Vorganges, eine Wasserstoffentwicklung nicht direkt beobachten. Nebenbei könnte hier auch noch die photochemische Zersetzung der Salzsäure selbst mitspielen.

Es genügen schon sehr geringe Salzsäurespuren, um die Photochloridbildung zu hindern. Werden nämlich die mit überschüssiger Salzsäure aus löslichen Thallosalzen (Thalliumnitrat, Thalliumsulfat, Thalliumcarbonat, Thallo-oxyd, Thallohydroxyd, Thalliumacetat) gefällten Niederschläge nicht erschöpfend ausgewaschen, so dass das überschichtete Wasser noch leicht sauer reagiert, so bleibt die Thallochloridmasse im Sonnenlicht zunächst längere Zeit unverändert weiss und färbt sich dann an der belichteten Oberfläche allmählich einheitlich gelb (Kanariengelb). Gasblasen steigen nicht auf.

Die gleiche Färbungsart wird erzielt, wenn mit Metallchloriden (Alkalichloriden) gefälltes Thallochlorid unter Wasser belichtet wird, das mit einer Spur Salzsäure ganz leicht angesäuert ist.

Die Schnelligkeit der Gelbfärbung hängt natürlich in hohem Grade von der Intensität des Sonnenlichtes ab. In der Wintersonne sind dazu Wochen nötig; bei höchstem Sonnenstand genügen schon einige Tage, aber immer geht hier diese einheitliche Gelbfärbung viel rascher vor sich, als die Auskrystallisation von normalem Thallo-Thallichlorid bei der Belichtung von Thallochlorid unter Salzsäure.

Nach lang anhaltender kräftiger Insolation solcher Präparate unter öfterem Umschütteln wird schliesslich die ganze Masse durch und durch gelb, jedoch ergibt sich niemals eine so tiefe Gelbfärbung, wie bei der einfachen Verbindung $3 \text{TiCl} \cdot \text{TiCl}_3$.

Im überschichteten Wasser flimmern nach dem Umschütteln und Wiederabsetzen der Masse irisierende Blättchen, Teilchen der gelben Verbindung.

Die Färbungsunterschiede bei der Belichtung von Thallochloriden unter Salzsäure einerseits und unter Wasser mit einer Spur Salzsäure andererseits sind daher auffallend.

Während der erste Fall klar liegt, bleibt die Konstitution der gelben Chlor-Thallium-Verbindung im zweiten Fall noch unsicher.

Dadurch, dass es sich nur um Umsetzungen innerhalb der gleichen Masse handelt und zwar je nach dem Grad der Durchbelichtung in stets wechselnden Mischungsverhältnissen mit unverändertem Thallochlorid, eine vollständige photochemische Umwandlung sich aber wohl kaum erzielen lässt, kann die Zusammensetzung des gelben Körpers durch quantitative Analyse nicht bestimmt werden.

Qualitativ wird auch hier die Entstehung von dreiwertigem Thallium infolge des photochemischen Prozesses erwiesen, da sich im überschichteten Wasser auf Zusatz von Kaliumhydroxyd braunes flockiges Thallihydroxyd abscheidet.

Die Gelbfärbung am Licht beruht daher jedenfalls auch hier nach einer primären Photolyse auf einer gleichzeitigen partiellen Oxydation von Thallochlorid durch freigewordenes Chlor zu Thallichlorid und Zusammenschluss desselben mit einer Thallovalenz zu einem Komplex vom Allgemeintypus der bekannten Thallo-Thallichloride. Die normalen intermediären Thallo-Thallichloride können hier wohl nicht in Frage kommen, da nach Verbrauch der minimalen Salzsäurespuren eine Photochloridbildung sichtbar werden müsste.

Möglicherweise ist bei diesem Reaktionsverlauf auch Sauerstoff mitbeteiligt.

Ganz leicht salpetersäurehaltiges Wasser¹⁾, das an sich keine Änderung des darunter befindlichen Thallochlorids (gefällt mit Alkalichloriden) hervorbringt, verursacht im Licht die gleiche Erscheinung wie Wasser mit Salzsäurespuren. Schwefelsäure hemmt ebenfalls die Photochloridbildung.

Trockenes Thallochlorid, das mit überschüssiger Salzsäure gefällt, aber ungenügend ausgewaschen wurde, verhält sich zunächst wie die entsprechend dargestellten Präparate unter Wasser.

¹⁾ Unter Salpetersäure selbst bildet sich auch ohne Belichtung Thallo-Thallichlorid.

Es bleibt längere Zeit weiss, wird dann successive hellgelb und safrangelb.

Im Gegensatz zu den in gleicher Weise erhaltenen und unter Wasser belichteten Thallochloriden, bei denen die Färbung nicht über Gelb hinaus getrieben werden konnte, tritt aber hier bei weiter fortgesetzter Bestrahlung mit beginnender Braunfärbung Photochloridbildung ein, jedenfalls dann, wenn durch lange Besonnung des auf offenen Schalen fein verteilten Pulvers keine Salzsäurespuren mehr vorhanden sind. Nachdem die Braunfärbung infolge häufigen Umschüttelns der Schicht die ganze Substanz einheitlich ergriffen hat, erscheinen bei weiterer Exposition in der braunen Grundmasse glitzernde Partikelchen. Sie sind offenbar identisch mit den irisierenden Blättchen, die sich bei den gelbwerdenden Präparaten beim Umschütteln auch im überschichteten Wasser zeigen.

Zum Schluss verbleibt, wie stets bei trocken belichtetem Thallochlorid, ein feines dunkelbraunes Pulver (vergl. S. 709). Die Gelbfärbung basiert bei derartigen trocken belichteten Präparaten auf demselben chemischen Mechanismus, wie bei den analogen, unter leicht salzsäurehaltigem Wasser exponierten Proben.

d) Thallochlorid belichtet unter Ammoniak, Aethylamin und verschiedenen organischen Flüssigkeiten.

Bei der Belichtung von Thallochlorid unter *Ammoniak*, *Aethylamin* und *verschiedenen organischen Flüssigkeiten*, wie *Alkohol*¹⁾, *Glycerin*, *Toluol*, *Xylol*, *Pyridin* tritt eine Schwarzfärbung ein, und zwar ohne Rücksicht auf die Darstellungsweise der reagierenden Thallochloride, jedoch sind auch hierbei konstante Intensitätsunterschiede wahrnehmbar.

Die mit überschüssiger Salzsäure erzeugten, sich sonst unter Wasser gelbfärbenden Thallochloride schwärzen sich dabei im Verhältnis zu den mit Metallchloriden erhaltenen Präparaten wesentlich langsamer.

Bei den letzteren Proben geht die Schwärzung sehr rasch und bei längerer Belichtung unter häufigem Umschütteln durchgreifend vor sich.

¹⁾ Unter Alkohol geht die Färbung nur bis Schiefergrau.

Man erhält hiermit z. B. unter Ammoniak, wässerigem Glycerin oder besonders unter Aethylamin (33 % Lösung), in dem übrigens das Thallochlorid in geringem Grade löslich ist, nach sehr kurzer Belichtungszeit durch und durch tiefschwarze Endprodukte.

Die mit Alkalichloriden gewonnenen Thallochloride verändern sich unter Ammoniak, ans Licht gebracht, mindestens ebenso rasch wie Silberchlorid; unter Aethylamin vollzieht sich die Schwarzfärbung sogar mit verblüffender Schnelligkeit. Es ist dies eine Lichtwirkung, die in ihrem augenfälligen Effekt, d. h. der Geschwindigkeit der Lichtreaktion und der Intensität der Färbung, die Photolyse des Silberchlorids noch übertrifft.

Diese grosse Lichtempfindlichkeit legt den Gedanken nahe, derartig sensibilisierte Thallochloride der Photographie nutzbar zu machen, eine Arbeit, die in Angriff genommen ist.

Trotz der Schnelligkeit der Schwärzung bleiben, wie gesagt, auch unter Aethylamin, Ammoniak oder wässerigem Glycerin die Unterschiede zwischen den mit Alkalichloriden oder überschüssiger Salzsäure erhaltenen Thallochloriden mit grosser Deutlichkeit bestehen.

Diese einseitige Verzögerung des photolytischen Prozesses bei den mit Salzsäure gewonnenen Thallochloriden ist auffällig, da bei der Belichtung unter Ammoniak und Aethylamin sofort auch die letzten hemmenden Säurespuren durch Neutralisation entfernt werden.

Die graduelle Lichtempfindlichkeit der auf den beiden Wegen entstandenen Thallochloride ist umso auffallender, als sie auch dann konsequent wiederkehrt, wenn die mit überschüssiger Salzsäure erzeugten Präparate vorher so gründlich ausgewaschen wurden, dass die letzten Waschwässer nicht mehr sauer reagierten. Es handelt sich daher wohl um verschiedene äusserlich nicht unterscheidbare Thallochlorid-Modifikationen.

Bei lang fortgesetzter Besonnung von Thallochlorid unter Aethylamin und Ammoniak hellt sich die tiefschwarze Färbung von unten her zu Grau auf. Es beruht dies jedenfalls darauf, dass nun die Zersetzung, wie auch bei lang belichtetem Silberchlorid, noch weiter geht und neben dem Photochlorid in erhöhtem Maasse freies metallisches Thallium ausgeschieden wird. An der Glaswand legen sich Metallspiegel an, durch Reihen mit

einem Glasstab kann das weissglänzende metallische Thallium besonders gut sichtbar gemacht werden.

Bei weiterer Konzentration der Flüssigkeit durch Verdunsten erscheinen in der Lösung irisierende Krystallfitter von intermediärem Thallo-Thallichlorid in Suspension; es geht also auch hier mit der teilweisen Spaltung des Thallochlorids eine unmittelbare Bindung des freiwerdenden Chlors an noch unverändertes Thallochlorid Hand in Hand, unter Vereinigung zu intermediären Thallo-Thallichloriden. -

Im allgemeinen wirken daher Ammoniak, Aethylamin und viele organische Flüssigkeiten als Verstärker der photochemischen Zersetzung des Thallochlorids.

Wird bei einem unter Ammoniak, Aethylamin oder wässerigem Glycerin unter öfterem Umschütteln durch und durch einheitlich tiefschwarz gewordenen Präparat die überschichtete Flüssigkeit abgegossen und nach dem Nachwaschen mit Wasser Salzsäure (37 %) beigelegt, so erfolgt keine Aufhellung zu Grau, wie es bei den unter Wasser oder trocken erhaltenen Thallophotochloriden der Fall ist. Die dunkle Farbe erhält sich auch beim Kochen mit Salzsäure. Erst nach längerem Stehen tritt eine gelinde Aufhellung zu Grau ein, auch nach Abguss der Salzsäure unter nachgefülltem Wasser.

Die Zersetzung ist daher bei der Belichtung unter Ammoniak, Aethylamin und den verschiedenen organischen Stoffen durchgreifender, als bei den nur unter reinem Wasser und trocken exponierten Thallochloriden.

Wird ein gleiches durchbelichtetes schwarzes Präparat mit ziemlich starker Salpetersäure behandelt, so tritt unter leichter Gasentwicklung eine Aufhellung ein unter folgendem Übergang zu Gelb, d. h. Bildung von Thallo-Thallichlorid.

Nimmt man statt starker Salpetersäure jedoch sehr verdünnte Salpetersäure, so hellt sich die schwarze Masse zunächst nicht auf. Nach längerem Stehen mit verdünnter Salpetersäure scheiden sich aus der Flüssigkeit irisierende Blättchen ab, die sich über dem dunkeln Bodensatz als gelbes Thallo-Thallichlorid abgelagern. Bei weiterem Stehen wandelt sich allmählich die ganze dunkle Substanz in die gelbe Doppelform um.

Bei der Belichtung von Thallochlorid unter Ammoniak oder Pyridin bleibt die oberste Schicht des Niederschlages, der sich

mit der darüber stehenden Lösung in einem Reagensglas befindet, weiss, und zwar bei allen Präparaten ohne Rücksicht auf ihre Herstellung, dagegen nicht unter Aethylamin und den übrigen oben genannten Flüssigkeiten. Vielleicht handelt es sich hierbei um eine oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes, der bei Anwendung von Alkohol und dergl. organischen Flüssigkeiten abgeschirmt wird.

Die unter Ammoniak durchbelichteten tiefschwarzen Endprodukte haben das äusserliche Aussehen von Kalomel. Man könnte an die Möglichkeit denken, dass bei unter Ammoniak belichtetem Thallochlorid durch Einwirkung des Lichts eine dem Kalomel analoge Umlagerung stattfände. Dagegen spricht jedoch das Weissbleiben der Berührungsschicht mit dem darüber befindlichen Ammoniak, sowie die gleichartige Schwärzung von Thallochlorid unter Toluol etc.

Einen ähnlichen, wenn auch meist nicht so starken sensibilisatorischen Einfluss wie die genannten Stoffe bewirken ferner gewisse anorganische Salze, besonders Carbonate. Wird z. B. Thallochlorid aus konzentrierter überschüssiger Natriumchloridlösung mit konzentrierter Thalliumcarbonatlösung gefällt und unter der Fällungsflüssigkeit belichtet, so geht die Färbung wesentlich rascher vor sich, als bei gut ausgewaschenen Präparaten unter reinem Wasser. Ähnlich wirkt Kaliumnitrat, bei der Fällung von Thallochlorid aus konzentrierter Thalliumnitratlösung mit überschüssiger konzentrierter Kaliumchloridlösung.

Im Anschluss an diese Ausführungen sei noch bemerkt, dass sich auch Thallobromid sowohl in trockenem Zustand, wie unter Wasser am Licht grau und schliesslich schwarzbraun färbt (unter Wasser). Beim Thallojodid ist die Veränderung d. h. Bräunung noch geringer.

Zusammenfassung.

1. Thallochlorid wird durch Licht unter Bildung von Thallophotochloriden verändert, wobei gewöhnlich die Farbenskala graubraun-dunkelgraubraun-schwarzbraun durchlaufen wird. Neben dem Thallophotochlorid entstehen intermediäre Thallo-Thallichloride.

2. Salzsäure hindert selbst in Spuren die Bildung des Thallophotochlorids. Bei längerer Belichtung entwickeln sich auch

hier infolge der Photolyse je nach der Konzentration der Salzsäure verschiedene gelbe Thallo-Thallichloride. Salpetersäure und Schwefelsäure unterbinden gleichfalls die Entstehung des Thallophotochlorids.

3. Ammoniak, Aethylamin und eine Reihe organischer Flüssigkeiten befördern die Schwärzung als kräftige Sensibilisatoren. Photokatalytisch beschleunigend wirken auch manche anorganische Salze.

4. Je nach der Darstellungsmethode machen sich konstante Unterschiede in der relativen Lichtempfindlichkeit der Thallochloride bemerkbar. Die mit Metallchloriden gefällten Thallochloride verändern sich rascher, als die mit überschüssiger Salzsäure erhaltenen Thallochloridpräparate, auch wenn dieselben vorher erschöpfend ausgewaschen waren.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Privatlaboratorium des Verfassers in Athen ausgeführt; die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Lugano, 17. X. 19.

Sur quelques dérivés de l'acide diméthyl-para-aminobenzoïque

par

H. Rivier et Ch. Schneider.

(31. X. 19.)

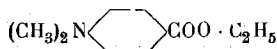
L'acide diméthyl-p-aminobenzoïque



se prépare facilement par la méthode décrite par Weyl ¹⁾. Faire passer dans la diméthylaniline, en refroidissant, $\frac{1}{5}$ de son poids de phosgène et laisser reposer à la température ordinaire jusqu'à disparition de l'odeur de phosgène. Ajouter ensuite de l'eau et de la soude caustique en excès et précipiter l'acide diméthylaminobenzoïque par l'acide acétique.

¹⁾ Weyl, Methoden der organischen Chemie (Leipzig 1911) II, 532.

Diméthyl-p-aminobenzoate d'éthyle



Chauffer au bain-marie, pendant une heure, une solution concentrée d'acide diméthyl-p-aminobenzoïque dans l'alcool avec deux mol. d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, verser le produit de la réaction dans une solution diluée de soude caustique. L'éther éthylique se précipite. La solution filtrée, traitée par l'acide acétique, redonne un peu d'acide diméthyl-aminobenzoïque.

L'éther est cristallisé dans l'alcool additionné d'un peu d'eau. Paillettes incolores fondant à 67—68°. Rendement 55 %.

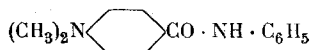
0,2105 gr. de subst. ont donné 0,5279 gr. CO₂ et 0,1450 gr. H₂O

0,2046 gr. de subst. ont donné 0,5116 gr. CO₂ et 0,1398 gr. H₂O

Calculé pour C₁₁H₁₅O₂N C 68,35 H 7,82 %

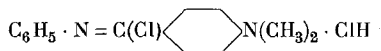
Trouvé „ 68,42; 68,22 „ 7,71; 7,65 %

Diméthyl-p-aminobenzanilide



Staudinger et *Endle* ¹⁾ ont préparé ce corps par l'action de l'aniline sur le chlorure de l'acide diméthyl-p-aminobenzoïque. La purification du chlorure n'est pas nécessaire. On opère comme il est indiqué ci-dessus pour la préparation de l'acide diméthyl-aminobenzoïque, puis au lieu d'eau on ajoute de l'aniline. La masse s'échauffe et tout devient liquide. Après quelque temps, ajouter une solution de carbonate de sodium et chasser les bases à la vapeur d'eau. Il reste une masse cristalline verdâtre que l'on recristallise dans l'alcool. F. 181—182°. Rendement 72 %.

Chlorhydrate de l'iminochlorure de diméthyl-p-aminobenzanilide



En chauffant au bain-marie un mélange équimoléculaire de pentachlorure de phosphore et de diméthyl-p-aminobenzanilide, la masse devient liquide. Broyer le mélange avec l'éther *absolu* et évaporer dans le vide. Il reste une masse amorphe blanche, très sensible à l'humidité et qui rougit à l'air. Elle est insoluble dans l'éther de pétrole et le benzène, très soluble dans le chloroforme, mais n'a pas pu être recristallisée. Nous y avons dosé le

¹⁾ B. 50, 1046 (1917).

chlore par l'azotate d'argent après avoir décomposé le corps par la potasse alcoolique. Le résultat de l'analyse montre que l'on n'obtient pas l'iminochlorure de diméthyl-p-aminobenzanilide, mais son chlorhydrate avec une molécule d'acide chlorhydrique.

0,3046 gr. de subst. ont donné 0,3004 gr. AgCl

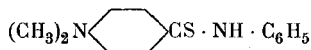
0,5600 gr. de subst. ont donné 0,5561 gr. AgCl

Calculé pour $C_{15}H_{16}N_2Cl \cdot HCl$ Cl 24,04 %

Trouvé „ 24,38; 24,55 %

Ces résultats un peu trop forts montrent que le corps contient encore des traces d'oxychlorure de phosphore, que l'on ne peut éliminer d'une façon absolue par évaporation dans le vide.

Diméthyl-p-aminothiobenzanilide



Ce corps s'obtient par la méthode classique de préparation des thioanilides, soit l'action du pentasulfure de phosphore sur l'anilide correspondante. Plutôt que de fondre le mélange des deux corps, ce qui donne de mauvais rendements, il est préférable d'ajouter le pentasulfure de phosphore en excès par petites portions à une solution bouillante à 10—15 % de diméthyl-p-aminobenzanilide dans le xylène ou dans du „solvent-naphta“ bouillant à 125—135°. Laisser ensuite bouillir 4 à 5 minutes, puis verser le contenu du ballon dans une capsule. Les produits phosphorés restent attachés aux parois du ballon. La thioanilide cristallise par refroidissement et est purifiée par recristallisation dans l'alcool.

Aiguilles jaunes fondant à 170—171°, solubles dans l'acide chlorhydrique et dans une solution pas trop diluée (8—10 %) de soude caustique, insolubles dans l'acide acétique dilué. Rendement pour 5 gr. d'anilide et 2,5 gr. de pentasulfure de phosphore: 50—55 %.

0,1964 gr. de subst. ont donné 0,5069 gr. CO₂ et 0,1088 gr. H₂O

0,2031 gr. de subst. ont donné 0,5228 gr. CO₂ et 0,1098 gr. H₂O

0,1947 gr. de subst. ont donné 0,1769 gr. BaSO₄

0,1991 gr. de subst. ont donné 0,1790 gr. BaSO₄

Calculé pour $C_{15}H_{16}N_2S$ C 70,27 H 6,29 S 12,57 %

Trouvé „ 70,41; 70,22 „ 6,20; 6,05 „ 12,48; 12,34 %

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

Bildungswärmen berechnet aus der Wellenlänge von Absorptionsstreifen

von

A. L. Bernoulli.

(1. XI. 19.)

Wir stellen uns die Aufgabe aus den Wellenlängen je eines Absorptionsstreifens einer chemischen Verbindung und ihrer Komponenten die Bildungswärme dieser Verbindung zu berechnen und mit den kalorimetrisch bestimmten Werten derselben zu vergleichen. Wir beschränken uns zunächst auf exothermische Verbindungen und wählen, um unsere Vorstellungen zu fixieren, als Beispiel die „Optische Bestimmung“ der Bildungswärme des Kohlendioxyds aus je einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Sauerstoff. Wir setzen allgemein voraus, dass jedes Atom eines reagierenden chemischen Elementes von soviel Elektronen als Planeten umkreist werde, als dessen Valenz in der zu bildenden Verbindung entspricht, also der Kohlenstoff von vier, der Sauerstoff von zwei, welche dieselbe geschlossene Bahn um das betreffende Atom als Zentralkörper beschreiben sollen. Weitere spezielle Voraussetzungen, namentlich solche über die Elektronenstruktur des Atoms selbst brauchen wir hier ausdrücklich nicht zu machen. Dagegen setzen wir das durch die Existenz des *Zeeman*-effekts erwiesene atomare bzw. molekulare Magnetfeld von der Grössenordnung 10^9 Gauss, dessen Bedeutung der Verfasser ¹⁾ neuerdings für die Theorie der Gasreibung zahlenmässig durch Beziehungen zu den Seriengrenzen hat nachweisen können, auch hier voraus. Ist n die Anzahl der in derselben Bahn zirkulierenden Elektronen von der statischen Ladung e und der Masse m , ferner f die Bahnfläche in cm^2 , also die Fläche, welche der Radius vector eines Elektrons bei jedem Umlauf beschreibt, und H das atomare Magnetfeld, so muss, weil f von der Grössenordnung des Atomquerschnittes ist, die Umlaufszahl pro Sekunde (ν) und also auch die mit ihr identische Schwingungszahl (ν) des ausgesandten Lichtes von der Grössenordnung 10^{15} sein, also dem-

¹⁾ Verh. D. Phys. G. **18**, 308 (1916).

wobei durch die Vorzeichen der Ladung noch Zeichenwechsel eintreten können. Substituiert man die Werte aus 5) und nimmt die universellen Konstanten vor Klammer, so lässt sich die Bildungswärme pro Mol, ausgedrückt in Kilogrammkalorien, berechnen nach der allgemeinen Gleichung ($A = \text{Wärmeäquivalent}$):

$$Q = \frac{2 e N \mu}{A c \sqrt{m}} \left[\left(\nu_1 \sqrt{\frac{M_1}{\alpha}} - z \nu_2 \sqrt{\frac{M_2}{\beta}} \right) - \nu' \sqrt{\frac{M'}{\alpha + z\beta - \delta}} \right] \cdot 10^{-3} \quad 6a)$$

Durch Vergleich mit 5) sieht man, dass α , β die Elektronenzahlen bzw. Valenzen der einzelnen Atome der beiden Komponenten bedeuten, und z die Anzahl Atome M_2 . Beim Kohlendioxyd ist also $z = 2$, $\alpha = 4$ und $\beta = 2$, weil der Kohlenstoff vier- und der Sauerstoff zweiwertig sind. Die ganze Zahl δ bedeutet diejenige Zahl von Ladungen, die bei der Bildung von M abgegeben werden; also z. B. wenn das einwertige Silber-Ion mit Chlor-Ion unlöslich gefällt wird, setzen wir $\delta = 1$ ¹⁾. Dagegen wenn die entstandene Verbindung wie z. B. NaCl ionisiert in Lösung bleibt oder gar im festen Zustand ebenfalls, dann wird δ gleich Null zu setzen sein, ebenso auch hier beim Kohlendioxyd. Der Faktor 10^{-3} rührt von der Umrechnung der Grammkalorien auf Kilogrammkalorien her. Setzt man mit *Planck* $N = 6,175 \times 10^{23}$, mit *Regener* die Ladung des Elektrons zu $e = 4,88 \times 10^{-10}$, und das Verhältnis e/m der Ladung zur Masse mit *A. H. Bucherer* zu $e/m = 1,776$ und sei $c = 3 \times 10^{10}$ die Lichtgeschwindigkeit, endlich $\mu = hc/2e = 2,23 \times 10^{-7}$ berechnet vom Verfasser²⁾ aus dem *Planck*-schen Wert der Konstanten $h = 6,548 \times 10^{-23}$, so wird die universelle Konstante

$$\frac{2 e N \mu \cdot 10^{-3}}{A c \sqrt{m}} = \frac{N \cdot h \cdot 10^{-3}}{A \sqrt{m}} = 4,0303 \times 10^{-15}$$

Setzen wir noch mit *Lindemann*³⁾ die ultrarote Eigenfrequenz allgemein gleich

$$\nu = 2,80 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{\frac{\Theta}{M \cdot v^{2/3}}}$$

wo v das Atom- bzw. Molekularvolum, Θ den Schmelzpunkt in absoluter Zählung bedeutet, so nimmt unsere Gleichung die

1) Vgl. Tabelle IV.

2) Verh. Nat. Ges. Basel, **28**, II. 533 (1917).

3) *W. Nernst, Theoretische Chemie*, 7. Aufl. 262 (1913).

folgende Form an, welche das Atomgewicht nicht mehr explizite enthält:

$$Q = 0,01128 \left[\left(\sqrt{\frac{\Theta_1}{\alpha v_1^{2/3}}} - \sqrt{\frac{\Theta_2}{\beta v_2^{2/3}}} \right) - \sqrt{\frac{\Theta'}{(\alpha + \beta - \delta) v'^{2/3}}} \right] \quad 6b)$$

Setzen wir den Schmelzpunkt des Kohlenstoffs gleich 3000° Celsius und benutzen die Dichte des Graphits, um einen definierten Wert zu haben, und entnehmen die übrigen Daten den Tabellen von *Landolt* und *Börnstein*, so berechnet sich die Bildungswärme des festen Kohlendioxyds pro Mol zu **108,3** Kalorien, während diese Grösse kalorimetrisch unter Hinzurechnung der Schmelzwärme mit 1,93 und der Verdampfungswärme mit 6,4 Kalorien zu **106,0** gefunden wird, wenn für die gemessene Verbrennungswärme des Kohlenstoffs der Wert von *Berthelot* und *Petit* mit 97,65 Kalorien zu Grunde gelegt wird. Trotz der überraschend guten Koïnzidenz, lässt sich einwenden, dass einzelne der benutzten Konstanten, wie z. B. der Schmelzpunkt des Kohlenstoffs und ebenso die Dichte desselben nicht allzusicher bekannt seien. Berechnen wir auf analoge Weise die Bildungswärme des Wassers bzw. des Eises, so finden wir **68,7**, während *Schuller* und *Warta* die Grösse zu **68,25** für Wasser bzw. **69,6** für Eis bestimmt haben. *Berthelot* fand **70,0** und v. *Than* **69,8** für Eis, während die ältere Bestimmung von *Thomsen* **69,8** mit letzterer zusammenfällt. *Hier ist also die Differenz zwischen dem aus unserer Formel errechneten Wert gegen die Messungsergebnisse verschiedener Beobachter nicht grösser als die Differenzen unter den experimentellen Daten, die diese auf Grund ausgedehnter methodischer Messungen erhalten haben.*

Tabelle I.

Bildungswärmen der Alkalihalogenide und des Quarzes aus gemessenen Reststrahlen der Krystalle.

(Schema: $\alpha = 1$ $\beta = 1$ $\delta = 0$ $\alpha + \beta = 2$)

Mineral bzw. Verbindung		Bildungswärme	
		berechnet	gemessen
Steinsalz	NaCl	102,2	97,9
Sylvin	KCl	104,8	105,7
—	KBr	101,4	99,3
—	KJ	87,7	87,0
Bergkrystall	SiO ₂	196,8	191,0
($\alpha = 4$, $\beta = 2$)			

Tabelle II.

*Bildungswärmen der Alkalihalogenide aus Lindemanns
Schmelzpunkt-Frequenz.*

Verbindung	Bildungswärme	
	berechnet	gemessen
NaCl	98,6	97,9
KCl	105,7	105,7
KBr	81,8	99,3
KJ	85,2	87,0
NaJ + 2 H ₂ O	64,9	69,1

Tabelle III.

*Bildungswärmen einiger Oxyde und Sulfide mehrwertiger Elemente
aus Schmelzpunkt-Frequenzen.*

Verbindung		Bildungswärme	
		berechnet	gemessen
Kohlendioxyd	CO ₂	108,3	106,0
Schwefelkohlenstoff	CS ₂	10,5	12,5
Eis	H ₂ O	68,7	69,6
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	2,5	2,7
Schwefeldioxyd	SO ₂	81,4	78,8
Schwefeltrioxyd	SO ₃	98,1	103,7
Kupferoxyd	CuO	36,0	37,2
Quarz	SiO ₂	196,8	191,0

Tabelle IV.

Bildungswärme schwerlöslicher Schwermetallhalogenide.

	Bildungswärme	
	berechnet	gemessen
Schema: $\alpha = 1$ $\beta = 1$ $\delta = 1$		
AgCl	29,05	29,0
AgBr	23,86	23,7
AgJ	13,46	13,8
HgJ	14,2	14,2
Schema: $\alpha = 2$ $\beta = 1$ $\delta = 2$		
PbCl ₂	84,2	83,9
PbBr ₂	64,4	58,4
PbJ ₂	36,4	39,8

In Tabelle I sind diejenigen Verbindungen zusammengestellt, bei welchen auf Grund von direkten Bestimmungen die Wellenlängen der ultraroten Absorptionsstreifen als sogenannte Reststrahlen gemessen werden können. Die Koïnzidenz ist hier eine bemerkenswert gute und darf besonders bei der Verbindung SiO_2 mit 8 Valenzelektronen speziell hervorgehoben werden. In Tabelle II sind analoge Berechnungen aus den nach *Lindemanns* Formel bestimmten ultraroten Schmelzpunktfrequenzen vereinigt. Leider sind die Schmelzpunkte nur für Natriumchlorid und Kaliumchlorid hinreichend genau bekannt. Um so wichtiger ist die Tatsache, dass gerade dort die Uebereinstimmung eine sehr gute ist.

Eine weitere scharfe Prüfung ermöglicht Tabelle III, denn hier handelt es sich durchweg um mehrwertige Verbindungen und wir möchten speziell auf die homologen Verbindungen H_2O und H_2S und weiter auf CO_2 und CS_2 hinweisen, deren Bildungswärmen unter sich so wesentlich verschieden sind und doch eine so gute Koïnzidenz aufweisen. Bemerkenswert sind ferner Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd, die mit vierwertigem bzw. sechswertigem Schwefel berechnet sind und bei denen überdies konsequenter Weise sowohl dem Schwefel als dem Sauerstoff nur negative Ladungen zugeschrieben werden müssen, was natürlich beim Einsetzen der betreffenden Werte der Einzelenergien in die Gleichung 6) zu berücksichtigen war.

Tabelle IV endlich gibt die berechneten Bildungswärmen einiger praktisch unlöslicher und für die Analyse typischer Schwermetallhalogenide. Nur wenn wir z. B. beim Silberchlorid, wie das hier geschehen ist, voraussetzen, dass eine Ladung frei wird, also $\delta = 1$ gesetzt wird, erhalten wir Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch, dann aber auch eine vorzügliche. Wir können somit auch aus unserer Gleichung entnehmen, dass einerseits Kochsalz selbst noch als Krystall aus Ionen aufgebaut sein muss, wie das ja die *Roentgen*-Analyse des Steinsalzes schlagend beweist, während andererseits Silberchlorid unlöslich sein muss und wie bekannt in seinem physikalischen Verhalten, ebenso wie auch die Halogenide des Blei's mehr einem Metall, als einem typischem Salz gleicht.

Wollen wir uns nun — die Richtigkeit unserer Gleichung vorausgesetzt — ein Bild einer chemischen Reaktion, speziell einer Ionen-Reaktion in Gas oder Lösung machen, dann müssen wir

uns demnach vorstellen, dass z. B. beim Zusammentreten eines Natrium- und eines Chlor-Ions die beiden Valenzelektronen sich nunmehr in eine neue gemeinsame Planetenbahn hineinbequemen müssen und zwar, wegen des an anderer Stelle ¹⁾ entwickelten „Prinzips der universellen Kraftlinienzahl“, müssen beide Bahn-schleifen sich je nachdem so viel erweitern oder verengern, bis in dem neuen resultierenden Magnetfeld der Verbindung gerade auch wieder die universelle Zahl μ von Kraftlinien durch die beiden Vectorradien bei jedem Umlauf geschnitten werden. Haben wir wie hier beim Kochsalz zwei Elektronen, dann muss sich also die gemeinsame resultierende Bahn soweit verengern, dass im ganzen $\frac{1}{2} \mu$ Kraftlinien durch die Bahnfläche treten, denn nur dann ist die Summe der von beiden Vectorradien geschnittenen magnetischen Kraftlinien bei jedem Umlauf gerade gleich der universellen Anzahl $\mu = 2,23 \times 10^{-7}$. Alle Reaktionswärme bei Ionen-Reaktionen wäre also demnach primär elektromagnetische Strahlung. Bei der Verbrennung z. B. des Kohlenstoffs sehen und fühlen wir sie direkt. In andern Fällen wird sie erst durch Absorption in geleitete Wärme der Körper umgewandelt.

Das vorliegende Problem ist zuerst von *J. Stark* ²⁾, später von *Lindemann* ³⁾ und gleichzeitig von *Haber* ⁴⁾ aufgestellt und bearbeitet worden. Unsere Darlegungen stehen für sich. Doch hat die *Haber*'sche fundamentale Entdeckung eines Zusammenhanges zwischen der *Planck*'schen Konstanten h und der Wärmetönung auch mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gegeben. Die *Haber*'sche Gleichung verwendet im Gegensatz zu der neuen den Mittelwert der Elektronenenergien, auch enthält seine Gleichung noch nicht die Valenz und die Vorzeichen der Ladung. Das Anwendungsgebiet unserer neuen Gleichung ist darum ein ungleich weiteres.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

¹⁾ Verh. D. Phys. G. **18**, 308 (1916).

²⁾ Z. El. Ch. **17**, 426 (1911).

³⁾ Verh. D. Phys. G. **13**, 482 (1911) und **13**, 1107 (1911).

⁴⁾ Verh. D. Phys. G. **13**, 1117 (1911).

Sur la benzoylation de quelques combinaisons aromatiques hydroxylées ou aminées. Rectification

par

Frédéric Reverdin.

(23. IX. 19.)

Dans le mémoire publié précédemment sur ce sujet¹⁾, j'ai rendu compte d'expériences basées sur une observation nouvelle relative à l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique dans quelques benzoylations opérées au moyen du chlorure de benzoyle.

Après avoir rappelé l'emploi connu de l'acide sulfurique dans les acétylations avec l'anhydride acétique, j'ajoutais n'avoir trouvé aucune indication semblable sur la benzoylation et ces lignes: „la littérature concernant les dérivés benzoylés est si abondante que la mention de l'emploi de l'acide sulfurique dans leur préparation aurait très bien pu m'échapper“.

M. le Professeur R. Wegscheider a eu l'obligeance de me signaler depuis, un mémoire qu'il a publié avec E. Späth²⁾ dans lequel il est question de la benzoylation au moyen de l'anhydride benzoïque en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique; ces auteurs y indiquent quelques sources de littérature plus anciennes à ce sujet et j'ai constaté également que cette méthode a été employée par d'autres auteurs, postérieurement aux recherches de Wegscheider et Späth.

Cette rectification me paraît nécessaire, car le „Chemisches Centralblatt“, dans le résumé³⁾ de mon mémoire, me fait affirmer un fait que je n'ai avancé, au contraire, que „sous la plus expresse réserve“; il convient de remarquer en outre que dans les publications que je viens de rappeler, il s'agit de benzoylation au moyen de l'anhydride ou de l'acide benzoïque et non au moyen du chlorure de benzoyle.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ Helv. 1, 205 (1918).

²⁾ M. 30, 825—871; Bl. (4) 10, 173 (1911).

³⁾ C. 90, (I) 287 (1919). „Bei der Benzoylierung war diese Methode noch nicht geprüft.“

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse

1919.

Mars.

29. *Baerfuss (A.)*. Contribution à l'étude de la formation de l'ammoniaque au moyen de l'arc électrique. Etude spéciale de l'influence de la dépression. Thèse. Genève (Prof. Briner).
30. *Baragiola (W. I.)* und *Schuppli (O.)*. Analysen alter Weine. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — *Helv.* **2**, 173.
31. *Baur (Eduard)*. Studien über die Bedeutung der Alkaloïde in pharmakognostisch wichtigen Solanaceen, besonders in *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium*. Dissert. Bern (Dr. Tunmann).
32. *Becker (H.)* und *Bistrzycki (A.)*. Ueber die Produkte der Addition von Benzilsäure an Arylsenföle. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **2**, 111.
33. *Bettschart (A.)* und *Bistrzycki (A.)*. Ueber Umlagerungen einiger arylierter oder alkylierter Thiocarbamidsäure-O-ester. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **2**, 118.
34. *Briner (E.)*. A propos de la formation de l'ammoniaque aux températures élevées. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *Helv.* **2**, 162.
35. *Briner (E.)* et *Baerfuss (A.)*. Formation de l'ammoniaque au moyen de l'arc électrique. Etude spéciale de l'influence de la dépression. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *J. Ch. phys.* **17**, 71.
36. *Ephraïm (Fritz)*. Zur Kenntniss der chemischen Affinität. Bern. Naturwissenschaften **7**, 49.
37. *Gubler (Hans Walter)*. Synthese des 2',4'-Dioxy-2-benzoyl-cumarons. Dissert. Bern (Prof. Tambor).
38. *Guye (Ph.-A.)*. Calcul de l'écart à la loi d'Avogadro par la méthode des compressibilités. Application au gaz acide bromhydrique. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — *J. Ch. phys.* **17**, 141.
39. *Guye (Ph.-A.)*. Revision physicochimique du poids atomique du brome; nécessité de corriger le poids atomique de l'argent. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — *J. Ch. phys.* **17**, 171.
40. *Herzfeld (E.)* und *Klinger (R.)*. Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. Zur Biochemie der Oxydationen. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — *Bio. Z.* **93**, 324.
41. *Kritzmann (Léon)*. Ueber Salzbildung und Tautomerie bei α -Imidoviolursäure. Dissert. Zürich (Dr. Lifschitz).
42. *Lifschitz (J.)* und *Beck (Georg)*. Innere Komplexsalze und konjugierte Salze von Alkalimetallen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **2**, 133.

43. *Meissner (K. W.)*. Zur Kenntniss des Neonspektrums. Zürich. Physik. Inst. der Univ. — W. **58**, 333.
44. *Pictet (Amé) et Cramer (Marc)*. Sur la distillation de l'ovalbumine sous pression réduite. Genève. Lab. ch. org. de l'Univ. — Helv. **2**, 188.
45. *Ruzicka (L.)*. Ueber die Herstellung von Polymethylcyclohexenonen des Ironotypus. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 144.
46. *Ruzicka (L.) und Fornasir (V.)*. Ueber die Totalsynthese des Linalools. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 182.
47. *Schuppli (O.)*. Versuche zur Bestimmung der Milchsäure durch Oxydation. Bern. Chem. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **10**, 44.
48. *Schweizer (Karl)*. Note sur la préparation de la glycérine par fermentation. Winterthour. — Helv. **2**, 167.
49. *Stettbacher (Alfred)*. Sprengwirkung und chemische Konstitution. Zürich. — Zeitschr. Schiess- und Sprengstoffe **13**, 225, 247.
50. *Stettbacher (Alfred)*. Der Wettbewerb zwischen den Dynamiten und den nitroaromatischen Ammonsalpetersprengstoffen in der zukünftigen Zivilsprengtechnik. Zürich. — Zeitschr. Schiess- und Sprengstoffe **13**, 465.
51. *Stoll (Arthur)*. Ueber die Assimilation der Kohlensäure. Zürich. — Vierteljahrsschr. der naturf. Ges. in Zürich **63**, 512.
52. *Tambor (J.) und Gubler (Hans)*. Ueber die Entstehung von Flavon- oder von Cumaron-Abkömmlingen aus Oxy-chalkonen. Bern. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 101.
53. *Thöni (J.)*. Studien über die Ermittlung des Eigehaltes in Nahrungsmitteln auf präzipitometrischem Wege. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. Mitt. Lebensmittelunters. **10**, 1.
54. *Vautier (E.)*. Méthode rapide pour la détermination de la graisse dans les farines, le pain, etc. Berne. Lab. du Service suisse de l'hyg. publ. — Travaux ch. alim. **10**, 40.
55. *Wavre (Bernard)*. Un cas de combustion lente. Autoxydation de quelques dérivés de l'acide thionecarbonique. Thèse. Neuchâtel (Prof. Billeter).
56. *Winterstein (E.)*. Beiträge zur Kenntniss des Apomorphins. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 133.
57. *Winterstein (E.) und Maxim (M.)*. Untersuchungen über Saponine. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **2**, 195.
58. *Winterstein (E.) und Weinlagen (Albert)*. Beiträge zur Kenntnis der Arekaalkaloide. Ueber Guvacin und Isoguvacin. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Arch. der Pharm. **257**, 1.
59. *Winterstein (Oskar)*. Ueber Harnstoffbestimmungen mit Xanthidrol. Dissert. Zürich (Dr. Herzfeld).
60. *Wutke (Caesar)*. Ueber Metallammoniake mit Diaminen. Dissert. Zürich (Prof. Werner).

Avril.

61. *Ambühl (G.) und Weiss (H.)*. Zwei Beiträge zur Milchuntersuchung. St. Gallen. Kantonales Lab. — Mitt. Lebensmittelunters. **10**, 53.
62. *Baur (Emil)*. Ueber die Beziehungen zwischen Elektrolyse und Photolyse und über die elektrolytische Nichtumkehrbarkeit. Zürich. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **25**, 102.
63. *Baur (Emil)*. Notiz zur Theorie des Muskelmotors. Zürich. — Bio. Z. **94**, 44.
64. *Chodat (R.)*. Ferments et médicaments. Genève. Univ. — J. suisse de pharm. **57**, 137.
65. *Cramer (Marc)*. Sur la distillation de l'ovalbumine sous pression réduite. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
66. *Herzfeld (E.) und Klinger (R.)*. Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. Die Muskelkontraktion. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — Bio. Z. **94**, 1.
67. *Huber (Max)*. Einleitung und Grundlagen zur Chemie. Zürich (Burgdorf).
68. *Imhof (A.)*. Zur Theorie der Tribolumineszenz. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **20**, 131.
69. *Merki (W.)*. Sur un mode de formation de l'acide 2,2'-dichloro-6,6'-azo-benzoïque. Thèse. Genève (Dr. Reich).
70. *Orékhoﬀ (A.)*. Recherches sur les transpositions moléculaires chez les α -glycols. Genève. Univ. Lab. de M. le prof. Guye. — Bl. **25**, 9. 108. 111. 115. 174. 179. 182. 186.
71. *Redonnet (Thomas Alday)*. Beiträge zur Theorie der Narkose. Zürich. Pharm. Inst. — Arch. exper. Pathol. **84**, 339.
72. *Reich (S.) und Nicolaeva (V.)*. Cyclisation par élimination d'un groupe nitro. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Bl. **25**, 190.
73. *Winterstein (E.)*. Ueber eine einfache Darstellung von Rohrzucker aus pflanzlichen Objekten. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. H. **104**, 217.
74. *Wünsche (F.)*. Eine Methode zur Bestimmung von Brom. Zürich. Pharm. Inst. — Arch. exper. Pathol. **84**, 328.

Mai.

75. *Bamberger (Heinr.)*. Die künstlichen Gerbstoffe. Basel. — Ch. Z. **43**, 318.
76. *Brunner (E.)*. Einfluss verschiedener Ammoniumsalze auf die Fällung von Magnesiumhydroxyd. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **2**, 277.
77. *Ephraïm (Fritz)*. Ueber die Natur der Nebenvalezen. Thermischer Abbau von Ammoniakaten des Kupfers. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **52**, 940.
78. *Ephraïm (Fritz)*. Ueber die Natur der Nebenvalezen. Thermischer Abbau von Ammoniakaten des Zinks. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **52**, 957.
79. *Ephraïm (Fritz) und Michel (Eduard)*. Ueber Regelmässigkeiten in der Grösse der Molekularvolumina. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 266.

80. *Feyer (Josef)*. Die elektrolytische Chloroformdarstellung. Zürich. Elektroch. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **25**, 115.
81. *Karrer (P.)*, *Nägeli (C.)* und *Weidmann (H.)*. Synthetische Glucoside und ein Beitrag zur Konstitution innerer Komplexsalze. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **2**, 242.
82. *Naville (Ph.)*. Contribution à l'étude de l'action de la dépression sur la formation de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc électrique. Thèse. Genève (Prof. Briner).
83. *Rupe (Hans)* und *Akermann (Arthur)*. Die Reduktionsprodukte des Oxy-methylencamphers. Ueber den Mechanismus der Hydrierung des Oxy-methylencamphers mit Wasserstoff und Nickel. Basel. Organ. Abteilung der chem. Anstalt. — Helv. **2**, 205.
84. *Rupe (Hans)* und *Akermann (Arthur)*. Die Reduktionsprodukte des Oxy-methylencamphers. Neue Reaktionen des Methylencamphers. Basel. Organ. Abt. der chem. Anstalt. — Helv. **2**, 221.
85. *Sandmeyer (T.)*. Ueber Isonitrosoacetanilide und deren Kondensation zu Isatinen. Basel. Lab. der Anilinfarbenfabrik J. R. Geigy A. G. — Helv. **2**, 234.
86. *Stettbacher (Alfred)*. Magnesiazement-Plastik. Schwamendingen. Schw. Ch. Z. **1919**, 198.
87. *Tsakalotos (A. E.)*. Sind die mydriatischen Alkaloïde der Belladonnawurzel bei Gegenwart von Alkohol mit Wasserdämpfen flüchtig? Bern. Pharm. Inst. der Univ. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 291.
88. *Tsakalotos (A. E.)*. Ueber den Gehalt der Blätter und Blattstiele von Rheum undulatum an wasserlöslichen Oxalaten. Bern. Pharm. Inst. der Univ. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **57**, 303.
89. *Winterstein (E.)*. Ueber die Konstitution des Surinamins. Zürich. Agrik. chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **105**, 20.
90. *Winterstein (E.)*. Ueber die Bestandteile des Emmentalerkäses. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **105**, 25.
91. *Winterstein (E.)*. Ueber einen Bestandteil des Fettes von Bassia longifolia und Bassia latifolia. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. **105**, 30.

A. P.

Procès-verbal de l'assemblée générale d'été de la Société suisse de Chimie

tenue le 8 septembre 1919, à Lugano,
sous la présidence de M. le Professeur *Ph.-A. Guye*, Président.

A. Questions administratives.

1. La Société adhère aux nouveaux statuts de la Société helvétique des Sciences naturelles (S. H. S. N.).
2. M. le Professeur *F. Fichter* est désigné comme délégué de notre Société au Sénat de la S. H. S. N.
3. Pour tenir compte de l'accroissement du nombre des membres, le comité des Helvetica Chimica Acta a décidé de porter à 1200 exemplaires le tirage de cette publication.
4. Les documents qui paraissent déjà dans les *Helv.* ne seront plus envoyés séparément au membres.
5. La Société est informée de la dissolution de l'Association internationale des Sociétés de Chimie, fondée avant la guerre.
6. Un message de félicitations sera envoyé à M. le Professeur *G. Lunge* à l'occasion de son quatre-vingtième anniversaire.
7. Pour le choix de la localité où sera tenue la prochaine séance d'hiver, la décision est laissée au Comité.

B. Communications scientifiques.

1. Prof. Dr. *Fr. Fichter* (Basel): Elektrochemische Oxydation des Benzaldehyds.
2. Prof. Dr. *Amé Pictet* et *L. Helfer* (Genève): Synthèse dans le groupe de la quinine.
3. Dr. *L. Ruzicka* (Zürich): Ueber die Selbstkondensation ungesättigter Ketone.
4. Prof. Dr. *P. Karrer* (Zürich): a) Neues Verfahren zur Herstellung aromatischer Nitrile.
b) Ueber Derivate der Mandelsäuren.
5. Prof. Dr. *E. Briner* (Genève): a) Etudes comparatives sur l'électrolyse des chlorures alcalins.
b) Sur la fixation de l'azote atmosphérique sous forme d'acide cyanhydrique (Recherches en collaboration avec M. le Dr. A. Baerfuss).
6. Dr. *J. Lifschitz* (Zürich): Ueber die refraktometrischen Effekte der Salzbildung.
7. Dr. *K. Schweizer* (Bern-Winterthur): L'action du cuivre sur la fermentation alcoolique.
8. Dr. *M. Sandoz* (Lausanne): Une réaction paradoxale.
9. Dr. *H. Ziegler* (Zürich): Ueber die Konstitution der chemischen Atome.

Le Secrétaire: *E. Briner*.