



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

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

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

TABLE OF CONTENTS

Volume 5, Pages 3 - 952 (1922)

Issue 1 , Pages 3 - 352

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050101

Article

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons. I. Mitteilung. Synthese der Chrysophansäure (1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon) und des 1,5-Dioxy-3-methylanthrachinons (p 3-17)

R. Eder, C. Widmer
Published Online: Oct 24 2004 8:40PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050102

Sur le mecanisme de l'action catalytique dans la saponification des corps gras (p 18-20)

E. Briner, Melle A. Trampler
Published Online: Oct 24 2004 8:40PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050103

Schwefel als Brückenatom im Mittelring einiger Anthracenabkömmlinge I (p 20-28)

A. Bistrzycki, B. Brenken
Published Online: Oct 24 2004 8:40PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050104

Über Stilben-o-o'-dicarbonsäure (p 28-59)

Paul Ruggli, R. Ernest Meyer
Published Online: Oct 24 2004 8:40PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050105

Die elektrochemische Oxydation von o-Toluolsulfamid (p 60-69)

Fr. Fichter, Hans Löwe
Published Online: Oct 24 2004 8:40PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050106

Nochmals zur Frage nach der Konstitution der chinoliden organischen Onium-Salze (p 69-71)

F. Kehrman
Published Online: Oct 24 2004 8:40PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050107

La formule sterique de la moleque d'eau (p 72-74)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050108

Über Darstellung und Reaktionen von Phosphazinen (p 75-86)

H. Staudinger, G. Lüscher

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050109

Über aliphatische Diazoverbindungen und Ketene (p 87-103)

H. Staudinger

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050110

Über das Verhalten von Ringsystemen (p 103-108)

H. Staudinger

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050111

Krystallisierte synthetische Gerbstoffe I (p 108-123)

P. Karrer, Harry R. Salomon

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050112

Zur Konstitution und Konfiguration der Anhydrozucker (p 124-128)

P. Karrer, Alex P. Smirnoff

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050113

Polysaccharide XIII: Zur Kenntnis des Inulins und der Alkalihydroxydverbindungen der Anhydrozucker (p 129-139)

P. Karrer, Max Staub, A. Walti

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050114

Über die Alkylierung von Aminosäure-anhydriden (p 139-141)

P. Karrer, Ch. Granacher, A. Schlosser

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050115

Glucoside X. Ueber den Umsatz von d,l-Acetobrom-glucose mit dem Silbersalz der d,l-Mandelsäure (p 141-146)

P. Karrer, C. Nageli, Alex P. Smirnoff

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050116

La preparation du cuivre catalytique (p 147-148)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050117

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse (p 149-152)

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050118

Issue 2 , Pages 153 - 264

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050201

Article

Sur les produits dits de suroxydation des leucoderives des colorants de triphenylmethane (p 153-157)

F. Kehrmann, Gustave Roy, Marie Ramm

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050202

Konstitution und Farbe VIII (p 158-163)

F. Kehrmann

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050203

Über Beziehungen zwischen Fetten und Kohlehydraten (p 163-166)

Hans Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050204

Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins (p 166-181)

Fr. Fichter, Emil Rothenberger

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050205

Polysaccharide XIV. Zur Kenntnis der Amylosen (p 181-187)

P. Karrer, Elisabeth Bürklin

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050206

Polysaccharide XV. Die Konstitution der Diamylose und des der Cellulose zu Grunde liegenden Anhydrozuckers (Cellosan) (p 187-201)

P. Karrer, Alex. P. Smirnoff

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050207

Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen I. Allgemeine Fassung des Satzes von Mendeleeff über die numerischen Beziehungen der primären, tertiären und quartären C-Atome (p 201-205)

Herman Decker

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050208

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. II. Oxymethylendesoxybenzomethan und Phenylhydroxylamin (p 205-216)

H. Rupe, R. Wittwer

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050209

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. III. Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin (p 217-220)

H. Rupe, R. Wittwer

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050210

Über die Photolyse des Uranyloxalates und des Uranylacetates (p 221-239)

Emil Baur, A. Rebmann

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050211

Über biologische Verschiedenheit stereoisomerer Körper (p 239-243)

A. Jung, H. Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050212

La détermination qualitative de l'oxygène dans les composés organiques (p 243-244)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050213

Supplément à mon article: La formule stérique de la molécule d'eau (p 245)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050214

Zur Frage der kathodischen Reduktion des elementaren Stickstoffs (p 246-255)

Fr. Fichter, Richard Suter

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050215

Elektrochemische Studien in der Pyrazolgruppe (p 256-262)

Fr. Fichter, Hugues de Montmollin

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050216

Erratum

Errata (p 262)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050217

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse (p 263-264)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050218

Issue 3 , Pages 267 - 410

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050301

Article

Nouvelles synthèses de pyrimidines (p 267-284)

E. Cherbuliez, K. N. Stavritch

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050302

Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen II. Empirische und rationelle analoge Reihen und deren graphische Darstellung als System (p 285-299)

Herman Decker

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050303

Sur les dérivés nitres de la p-phenétidine (p 300-314)

Frederic Reverdin, H.-P. Andrer Roethlisberger

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050304

Höhere Terpenverbindungen II. Zur Kenntnis der Abietinsäure (p 315-344)

L. Ruzicka, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050305

Höhere Terpenverbindungen III. Über die Naphthalinkohlenwasserstoffe Cadalin und Eudalin, zwei aromatische Grundkörper der Sesquiterpenreihe (p 345-368)

L. Ruzicka, Jules Meyer, M. Mingazzini

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050306

Höhere Terpenverbindungen IV. Synthese des Cadalins (p 369-375)

L. Ruzicka, C. F. Seidel

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050307

Über Bestandteile des Safrans. I. Mitteilung. Über das Pikrocrocine (p 376-381)

E. Winterstein, J. Teleczky

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050308

Zur Kenntnis des Rhodanins II (p 382-391)

Ch. Granacher, H. Reis, E. Pool

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050309

Über die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffdioxid II (p 392-395)

Ch. Granacher, P. Schaufelberger

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050310

Über Magnesiumcyanid (p 396-400)

Fr. Fichter, Richard Suter

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050311

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse (p 401)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050312

Jahresbericht

Jahresbericht der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1921 (p 402-403)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050313

Bericht zur Jahresrechnung

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1921 (p 404-406)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050314

Alphabetisches Verzeichnis

Alphabetisches Verzeichnis der 1922 im Tauschverkehr gegen die Helv. chim. acta eingehenden Zeitschriften (p 407-408)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050315

In Memoriam

In Memoriam Philippe-Auguste Guye (p 409-410)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050316

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050401

Article

Ph.-A. Guye (p 411-431)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050402

Recherches sur la recuperation des gaz nitreux (p 432-436)

E. Briner, S. Niewiazski, J. Wiswald

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050403

Ein Fall von totaler Anomalie der Rotations-Dispersion (p 437-443)

H. Rupe, H. Schmid

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050404

Sur la galactosane (p 444-448)

Ame Pictet, Henry Vernet

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050405

Die Bildungswarme des Aluminiumnitrids (p 448-454)

Fr. Fichter, Ernst Jenny

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050406

Das Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganat (p 454-468)

A. Hagenbach, R. Percy

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050407

Über proteinogene Amino-Alkohole und Choline II (p 469-489)

P. Karrer, M. Gisler, E. Horlacher, F. Locher, W. Mader, H. Thomann

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050408

Über die Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Nickels (p 490-512)

V. Kohlschütter, H. Schödl

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050409

Recherches sur les proprietes physiques du trioxyde de soufre (p 513-532)

A. Berthoud

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050410

Sur la compressibilite a 0° et au-dessous de 1 atm. et l'ecart a la loi d'Avogadro de plusieurs gaz. I. Oxygene, hydrogene et anhydride carbonique (p 532-543)

Ph.-A. Guye, T. Batuecas

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050411

Sur la compressibilite 0° et au-dessous de 1 atm. et l'ecart a la loi d'Avogadro de plusieurs gaz. II. Ethylene (p 544-546)

T. Batuecas

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050412

Sur l'aldehyde 6-aminoveratrique et ses derives (p 547-552)

Auguste Rilliet

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050413

Sur l'entrainement de l'arsenic et de l'antimoine par l'alcool methylique. (note preliminaire) (p 552-556)

L. Duparc, L. Ramadier

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050414

Über den 2,3,2',3'-Naphthindigo (p 557-560)

Hans Eduard Fierz, Richard Tobler

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050415

Versuche zur Darstellung des peri-Naphthindigo, und über das Verhalten der Azofarbstoffe aus Naphthylglycinen (p 560-566)

Hans Eduard Fierz, Richard Sallmann

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050416

Rene Bohn. 7 mars 1862-6 mars 1922 (p 566-570)

E. Noelting

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050417

Der Zerfall proteinogener Choline in Alkohole vom Styrontypus (p 571-575)

P. Karrer, E. Horlacher

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050418

Über Sublimationsversuche mit Kohlenhydraten (p 575-576)

P. Karrer, J. O. Rosenberg

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050419

Über die methylierte Zuckersaure und methylierte Schleimsaure (p 577-581)

P. Karrer, J. Peyer

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050420

Höhere Terpenverbindungen V. Überführung der Abietinsäure ins Methylreten (p 581-593)

L. Ruzicka, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050421

Ueber den Einfluss von Wechselstromüberlagerung auf das Abscheidungs- und Auflösungspotential des Nickels (p 593-609)

V. Kohlschütter, H. Schödl

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050422

Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen I. Furyl-alanin (p 610-624)

Ch. Granacher

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050423

La couleur des solutions d'iode a basse temperature (p 625-626)

Jean Piccard, E. Herrmann

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050424

Zur alkoholischen Vergung des Formaldehyds (p 627-628)

Hans Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050425

Über Vergung des Glycerins bei Gegenwart von Schwefel. 1. Mitteilung (p 628-629)

Hans Müller, Leo Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050426

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse (p 630-632)

Published Online: Oct 24 2004 8:41PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050427

Errata

Errata (p 632)

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050428

Issue 5 , Pages 633 - 824

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050501

Article

Über den Einfluss des Alkalis auf die Titration einiger Metalle mit Ferrocyanid.(Vorläufige Mitteilung) (p 633-639)

W. D. Treadwell, D. Chervert

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050502

Sur un nouveau produit de depolymerisation de l'amidon (p 640-644)

Ame Picte, R. Jahn

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050503

Ketene: Über Ketenacetale. XL. Mitteilung (p 645-655)

H. Staudinger, G. Rathsam

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050504

Ketene: Über die Methylenkohlsäurederivate. XLI. Mitteilung (p 656-678)

H. Staudinger, P. Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050505

Derives formaldehydiques de la 2,5-dicetopiperazine (p 678-687)

Emile Cherbuliez, Emanuel Feer

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050506

Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsäure (p 688-702)

A. Jung

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050507

Über Alkalisalze des Benzils und über die Benzilsäure-umlagerung (p 703-710)

H. Staudinger, A. Binkert

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050508

Höhere Terpenverbindungen VI. Über die beiden vom Cadalin Sich ableitenden Methyl-isopropyl-naphtaline (p 710-715)

L. Ruzicka, M. Mingazzini

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050509

Zur Kenntnis des γ -Piperidonringes II (p 715-720)

L. Ruzicka, C. F. Seidel

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050510

Über Benzaldehydkupfer und über die heterogene Bildungsgeschwindigkeit dieses körpers (p 721-731)

August L. Bernoulli, Fritz Schaaf

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050511

Reduktionen mit Cadmium in der Massanalyse II (p 732-743)

W. D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050512

Über die Addition von Halogenwasserstoff an Isopren (p 743-756)

H. Staudinger, W. Kreis, W. Schilt

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050513

Über das Isopren-dibromid (p 756-767)

H. Staudinger, O. Muntwyler, O. Kupfer

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050514

Über Isocampholsäure (p 767-777)

H. Rupe, P. Briellmann

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050515

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylenecamphers. Fünfte Abhandlung: Anlagerung von Hydroxylamin an Methylencampher (p 778-785)

H. Rupe, H. Schmid

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050516

Über Isopren und Kautschuk. 5. Mitteilung. Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution (p 785-806)

H. Staudinger, J. Fritschi

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050517

Reduktionen mit Cadmium und Blei in der Massanalyse III (p 806-818)

W. D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050518

Über die Löslichkeit des Arsentrichlorids in konzentrierter Salzsäure bei 100°C (p 818-821)

W. D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050519

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1922 (p 822-823)

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050520

Conseil de la Chimie Suisse (p 824)

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050521

Issue 6 , Pages 825 - 952

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050601

Article

Eine Hydrolyse des Glycins (p 825-828)

Emil Baur
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050602

Über Versuche zur Photolyse der Kohlensäure (p 828-832)

Emil Baur, A. Rebmann
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050603

Polysaccharide XVII. Beitrag zur Kenntnis des Chitins (p 832-852)

P. Karrer, Alex. P. Smirnoff
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050604

Zur Kenntnis der Korksubstanz (p 853-863)

P. Karrer, J. Peyer, Zorka Zega
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050605

Glucoside XI.. Über die Glucoside des Glycerins (p 864-869)

P. Karrer, O. Hurwitz
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050606

Über Glucosido-trimethyl-ammoniumsalze (p 870-876)

P. Karrer, J. Ter Kuile
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050607

De l'influence de la pression sur la polymerisation de la levoglucosane (p 876-883)

Ame Pictet, James H. Ross
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050608

Sur la constitution de la glucosane (p 884-887)

Marc Cramer, Edward H. Cox
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050609

Sur le mecanisme des syntheses de l'isoquinoleine a partir de derves de la benzylamine (p 888-894)

Paul Staub
Published Online: Oct 24 2004 8:42PM
DOI: 10.1002/hlca.19220050610

Determination des formules de constitution des matieres colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption IV (p 895-905)

F. Kehrmann, M. Sandoz

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050611

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. IV. Methylenecampher-Phenylhydroxylamin (p 906-922)

H. Rupe, W. Diehl

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050612

Höhere Terpenverbindungen VII. Konstitution des Eudalins, des Selinens und des α -Santalens. Das Kohlenstoffgerüst der Sesquiterpene (p 923-936)

L. Ruzicka, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050613

Die Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel. (Vorläufige Mitteilung) (p 937-942)

Hans Rupe, Karl Glenz

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050614

Quelques nouvelles series de Phosphotungstates (p 942-944)

F. Kehrmann, R. Mellet

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050615

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse (p 944-952)

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19220050616

E. BOSSHARD

Techn. Chem. Labor. der
Eldg. 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

P. KARRER

Chemisches Institut der
Universität
Zürich

A. PICTET

Vice-président
Laboratoire de Chimie
organique de l'Université
Genève

H. RUPE

Chem. Anstalt der Universität
Basel

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) eingeleistet worden sind. Die Autoren erhalten 25 Separatabzüge unentgeltlich.

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder in der Schweiz beträgt Fr. 18.—, für ordentliche Mitglieder im Ausland Fr. 22.—. Mitglieder können alte Jahrgänge, soweit Vorrat, zum Preise von Fr. 18.— (Inland) bzw. Fr. 22.— (Ausland) und Einzelhefte à Fr. 4.— excl. Porto nachbeziehen. Alle Zahlungen und Bestellungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. G. Engi, Direktor der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel zu richten. (Postcheck-Konto V 3973).

Für *Nichtmitglieder* beträgt der laufende Abonnementpreis jährlich Fr. 25.— + Porto (Inland Fr. 1.10, Ausland Fr. 3.60). Nachlieferungen: ganze Jahrgänge Fr. 35.— + Porto, Einzelhefte Fr. 10.—. Bestellungen sind an die Verlagsbuchhandlung GEORG & Co. in Basel (Schweiz) zu richten.

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 25 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à 18 frs. pour la Suisse et 22 frs. pour l'étranger. Les membres peuvent se procurer les anciennes années du journal jusqu'à épuisement du stock à raison de frs. 18.— (Suisse) et frs. 22.— (Étranger), le prix de chaque fascicule séparé est de fr. 4.—, port non inclus. Tous les versements et commandes doivent être adressés au trésorier de la Société, Monsieur le Dr. G. Engi, Directeur de la Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, à Bâle, (comptes de chèques postaux V 3973).

Pour les *non-membres* de la Société le prix annuel d'abonnement est de frs. 25.— port en plus (Frs. 1.10 Suisse et Frs. 3.60 Étranger). Les volumes publiés les années précédentes sont livrés au prix de frs. 35.— par année (port en plus) et de 10 frs. pour chaque fascicule séparé. Adresser les commandes à la Maison d'édition GEORG & Co. à Bâle (Suisse).

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 stampa, se ricevuti 4 settimane prima della pubblicazione (vedi 4^a pagina). Gli autori riceveranno gratis 25 estratti.

La quota annuale per i membri ordinari in Svizzera è Fr. 18.— e all'estero Fr. 22.—. I membri possono ritirare le edizioni delle annate precedenti, finché esistono, a Fr. 18.— nel paese e Fr. 22.— all'estero, nonchè singoli fascicoli a Fr. 4.— escluso le spese di porto. Ogni pagamento od ordinazione dev'essere diretto al cassiere dell'Associazione Signor Dr. G. Engi, direttore della Società pour l'Industrie Chimique à Bâle, Basilea, conto degli cheques postali V 3973.

Pei *non-soci* l'abbonamento per l'annata corrente costa Fr. 25.—, più porto (Fr. 1.10 nel paese e Fr. 3.60 all'estero), le consegne di intere annate precedenti Fr. 35.— più porto e Fr. 10.— ogni singolo fascicolo. Ordinanze sono da dirigersi alla libreria editoriale GEORG & Co. Basilea (Svizzera).

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

I. Mitteilung.

Synthese der Chrysophansäure (1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon) und des 1,5-Dioxy-3-methylanthrachinons

von

R. Eder und C. Widmer.

(16. XI. 21.)

Unter den in der Natur verbreiteten Anthrachinonkörpern findet man Oxyderivate sowohl des Anthrachinons wie auch des α - und β -Methylanthrachinons. Bemerkenswert ist es, dass seit alten Zeiten eine Anzahl Drogen als Abführmittel gebraucht werden, bei denen man als wirksame Bestandteile Oxy- β -methylanthrachinone und Derivate derselben (besonders Methyläther und Glucoside) gefunden hat¹⁾. Von solchen Oxymethylanthrachinondrogen sind besonders zu nennen: Rhabarber, Frangula, Kreuzdorn, Cascara Sagrada, Senna und Aloë. In den drei erstgenannten findet sich die Chrysophansäure, die auch sonst im Pflanzenreich noch verbreitet ist und z. B. in *Parmelia parietina*, in verschiedenen Rumex- und Rheum-Arten und im Chrysarobin gefunden wurde.

Die Chrysophansäure ist zuerst 1843 von *Rochleder* und *Heldt*²⁾ aus der Flechte *Parmelia parietina* isoliert worden. *Graebe* und *Liebermann*³⁾ konstatierten bereits 1870, dass die Chrysophansäure ihrem Verhalten nach als Anthrachinonderivat zu betrachten sei. Da sie bei der Zinkstaubdestillation vermeintlich Anthracen erhielten, ferner durch Acetylierung und Benzoylierung die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen feststellten, und endlich die Chrysaminsäure, welche schon von *W. de la Rue* und *H. Müller*⁴⁾ durch Behandlung der Chrysophan-

¹⁾ *Tschirch*, Die Oxymethylanthrachinone und ihre Bedeutung für einige organische Abführmittel. Ber. d. d. pharm. Ges. 1898, 174.

²⁾ A. 48, 12 (1843).

³⁾ A. VII. Supplementband, 257 (1870).

⁴⁾ Z. f. Chemie, 1862, 292.

säure mit Salpetersäure erhalten worden war, als Tetra-nitro-dioxy-anthrachinon erkannten, so hielten sie die Chrysophansäure für ein isomeres Alizarin. 1876 haben dann aber *Liebermann* und *O. Fischer*¹⁾ erkannt, dass der der Chrysophansäure zugrundeliegende Kohlenwasserstoff nicht Anthracen, sondern Methylantracen sei, und dass in der Chrysophansäure ein Dioxy-methylanthrachinon vorliege. *Liebermann* und *Giesel*²⁾ wiesen auch bereits darauf hin, dass der Körper grosse Ähnlichkeit mit Chrysazin aufweise. Dieser Befund ist später von *Liebermann* und *Kostanecki*³⁾ auch durch den Vergleich der Absorptionsspektren bestätigt worden. — 1912 gelang es *Oesterle*⁴⁾, das Rhein, die durch Oxydation der Chrysophansäure erhaltene Dioxy-anthrachinoncarbonsäure, durch Eliminierung der Carboxylgruppe in Chrysazin überzuführen. Für dieses blieb nach den Untersuchungen von *Frobenius* und *Hepp*⁵⁾ über das 1,6-Dioxy-anthrachinon nur noch die Formel eines 1,8-Dioxy-anthrachinons übrig, als des einzigen noch unbekannten der zehn möglichen isomeren Dioxy-anthrachinone.

Nun war nur noch die Stellung der Methylgruppe in der Chrysophansäure festzustellen. Der von *Liebermann* und *O. Fischer* aus Chrysophansäure erhaltene Kohlenwasserstoff wurde gewöhnlich als β -Methylantracen betrachtet. Aber erst nachdem *O. Fischer*⁶⁾ und *O. Fischer* mit *Sapper*⁷⁾ die Eigenschaften des reinen α - und β -Methylanthracens bekannt gemacht hatten, konnte endgültig die Chrysophansäure als Derivat des β -Methylanthrachinons bezeichnet werden. Jetzt war noch nötig, festzustellen, welche von den beiden möglichen β -Stellungen (2 oder 3) die Methylgruppe in der Chrysophansäure einnehme. *Léger* und *Oesterle* haben unabhängig voneinander den Beweis erbracht, dass nur die Stellung 3 in Betracht komme. *Léger*⁸⁾ konnte einerseits zeigen, dass man durch Behandlung sowohl von Tetranitro-chrysophansäure (1) wie von Chrysaminsäure (2) mit Salpetersäure als Spaltprodukt 2,4,6-Trinitro-m-oxybenzoësäure erhält, und anderseits gelang es ihm, aus den Produkten der Kalischmelze der Chrysophansäure symm. Oxy-m-phthalsäure zu isolieren:

¹⁾ A. 183, 170 (1876).

²⁾ Ebenda, p. 190.

³⁾ B. 19, 2329 (1886).

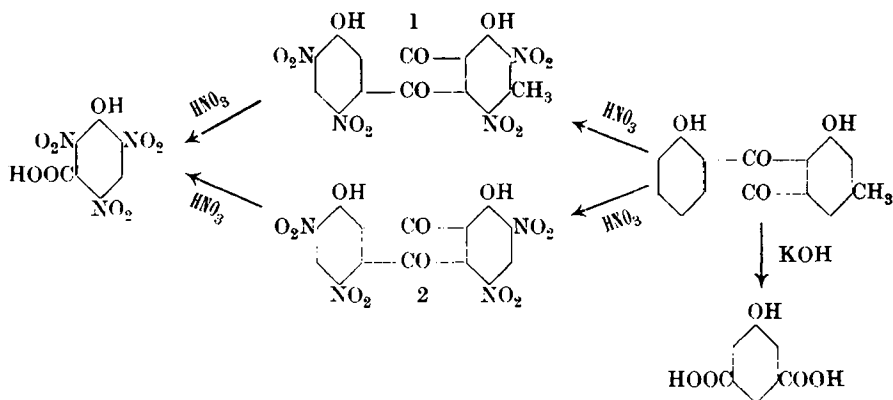
⁴⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 49, 661 (1911).

⁵⁾ B. 40, 1048 (1907).

⁶⁾ J. pr. [2] 79, 555 (1909).

⁷⁾ J. pr. [2] 83, 201 (1911).

⁸⁾ C. R. 153, 114 (1911); 154, 281 (1912).



Oesterle¹⁾ erhielt durch die Überführungen: Chrysophansäure \rightarrow Rhein (Dioxy-anthrachinoncarbonsäure) \rightarrow Säurechlorid \rightarrow Amid \rightarrow Amin \rightarrow Trioxy-anthrachinon, ein Produkt, das mit dem bekannten 1,2,8-Trioxy-anthrachinon der *Höchstler Farbwerke* nicht übereinstimmt und daher als 1,3,8-Trioxy-anthrachinon zu betrachten ist.

Damit war für die Chrysophansäure die Konstitution als 1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon erwiesen. Als Schlussstein des Konstitutionsbeweises fehlte jedoch bis jetzt die Synthese des Körpers. — Negativ verlaufene Versuche zur Synthese sind schon von Jowett und Potter²⁾ in der Literatur beschrieben worden, allerdings zu einer Zeit, als die Konstitution der Chrysophansäure noch nicht feststand.

Die synthetische Darstellung dieses Körpers kann auf verschiedenen Wegen angestrebt werden. Einer dieser Wege, der sich als gut gangbar erwiesen hat, soll im nachfolgenden beschrieben werden.

Wir benutzten die in zwei Stufen verlaufende Anthrachinon-synthese, die von Phthalsäure ausgehend zunächst eine o-Benzoylbenzoësäure liefert, welche dann durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln unter Ringschluss in das Anthrachinon übergeht. Als Ausgangsmaterial wählten wir in unserem Fall α -Nitrophthalsäure, die leicht darstellbar und im Gegensatz zur α -Oxyphthalsäure hitzebeständig ist. α -Nitrophthalsäure-anhydrid wurde mit m-Kresol kondensiert in der Erwartung, eine Methyloxy-o-benzoyl-nitrobenzoësäure zu erhalten, welche dann durch Ringschluss und Ersatz der Nitrogruppe zu Chrysophansäure führen sollte.

¹⁾ Arch. d. Pharm. **250**, 301 (1912).

²⁾ Soc. **83**, 1328 (1903).

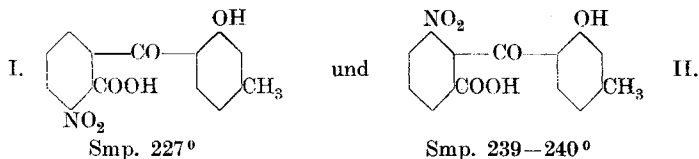
I. Bildung von Methyl-oxy-benzoyl-nitrobenzoesäuren.

Die Ergebnisse der Kondensation von α -Nitrophthalsäure-anhydrid und m-Kresol sind verschieden je nach dem verwendeten Kondensationsmittel.

1. Mit Borsäure als Kondensationsmittel.

Nach den Untersuchungen von *Bentley, Gardner* und *Weizmann*¹⁾ ergibt sich, dass bei der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenolen bei Gegenwart von Borsäure die Phenole in der Hauptsache in **Ortho**-stellung zur Hydroxylgruppe von der Phthalsäure angegriffen werden. Für die Kondensation des m-Kresols ist das von den genannten Autoren speziell bewiesen worden. Ein derartiger Angriff am Phenol darf nun wohl auch angenommen werden, wenn statt Phthalsäure α -Nitrophthalsäure zur Kondensation gelangt. Die NO₂-gruppe in der Phthalsäure lässt dann die Möglichkeit der Bildung von zwei Isomeren voraussehen.

In der Tat haben wir auch zwei verschiedene o-Benzoyl-nitrobenzoesäuren isolieren können, denen wir die Formeln einer 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-nitrobenzoesäure (Formel I) und einer 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoesäure (Formel (II) zuschreiben. Die Konstitution der beiden Säuren ergibt sich aus den oben angeführten

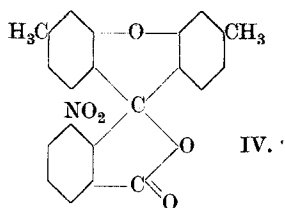
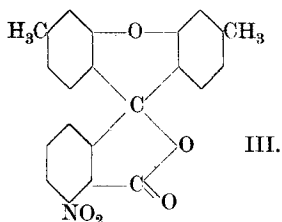


Gründen und ferner aus der Tatsache, dass die Säure vom Smp. 239° bis 240° (II) sich überführen lässt in Chrysophansäure, deren Konstitution als die eines 1,8-Dioxy-3-methylanthrachinons erwiesen ist.

Die Benzoylbenzoesäuren sind nicht die einzigen Produkte der Kondensation. Es ist bekannt, dass bei solchen Kondensationen auch Fluorane entstehen. Neben den alkalilöslichen Benzoylbenzoesäuren konnten wir aus dem unlöslichen Rückstand nach dem Auskochen der Reaktionsmasse mit Sodalösung ebenfalls einen Körper isolieren, den wir als ein Fluoran ansprechen. Die endgültige Konstitution kann noch nicht angegeben werden, doch dürfte das entstandene Nitro-

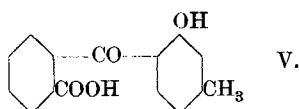
¹⁾ Soc. 91, II, 1626 (1907).

methyfluran einer der beiden folgenden Konstitutionsformeln entsprechen:



und also ein 3,6-Dimethyl-(3'- oder 6')-nitrofluoran sein.

Ausser den erwähnten drei Körpern bildet sich bei der Kondensation ein weiteres Produkt, welches sich aus den heissen Sodalösungen beim Erkalten und nach weiterem Konzentrieren in weissen, schön ausgebildeten Nadeln abscheidet, und über dessen Konstitution wir vorläufig noch keine Anhaltspunkte haben. Das Produkt ist stickstofffrei, schmilzt, aus Eisessig kristallisiert, bei 210—211°. Die Vermutung, es könnte durch Eliminierung der NO₂-gruppe die gleich hoch schmelzende 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoësäure (V) entstanden sein, erwies sich als unzutreffend. — Der Körper lässt sich weder acetylieren noch zu einem Anthrachinonderivat kondensieren.



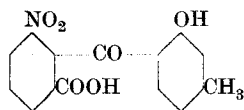
Ausser den besprochenen Körpern entstehen bei der Kondensation noch Produkte von harzartigem Aussehen, die nicht einlässlicher studiert sind.

2. Mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.

Die Reaktion zwischen α -Nitrophthalsäure-anhydrid und m-Kresol verläuft anders bei Verwendung von Aluminiumchlorid, als bei Verwendung von Borsäure als Kondensationsmittel. Wir haben nach der von Ullmann und Schmidt¹⁾ empfohlenen Methode bei Gegenwart von Acetylentetrachlorid als Verdünnungsmittel gearbeitet. Aus dem harzigen Reaktionsprodukt konnte nur ein Körper isoliert werden, nämlich die 2'-Oxy-4'-methyl-3-nitro-2-benzoylbenzoësäure (II). Die isomere Säure (I) wurde merkwürdigerweise nicht gefunden und auch ein Fluoran konnte nicht isoliert werden. Auf jeden Fall aber konnten

¹⁾ B. 52, 2098 (1919).

auch wir in Übereinstimmung mit *Ullmann* und *Schmidt* konstatieren, dass entgegen den Angaben von *Friedel* und *Crafts*, nach welchen Aluminiumchlorid bei hydroxylhaltigen Substanzen als Kondensationsmittel ungeeignet ist, auch freie Phenole und Phthalsäure mittels Aluminiumchlorid kondensiert werden können. Ferner kann konstatiert werden, dass bei der Aluminiumchloridkondensation der Angriff der Phthalsäure durchaus nicht in allen Fällen in p-Stellung zur OH-Gruppe erfolgt, wie das zuerst von *Nourisson*¹⁾ beim Anisol (ohne Verdünnungsmittel) und nachher von *Lagodzinski*²⁾ beim Veratrol (mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel) und von *Bentley, Gardner* und *Weizmann*³⁾ beim o-Kresolmethyläther (in Schwefelkohlenstoffmedium) konstatiert worden ist. Schon die letztgenannten Autoren nehmen an, dass beim m-Kresolmethyläther der Angriff wahrscheinlich in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl erfolgt, was bei p-substituierten Phenolen regelmässig beobachtet wurde; und ferner haben *Ullmann* und *Schmidt* nachgewiesen, dass bei der Aluminiumchloridkondensation von Phenolen mit Phthalsäure resp. Tetrachlorphthalsäure mit Tetrachloracetylen als Verdünnungsmittel in der Hauptsache resp. ausschliesslich der Eingriff in o-Stellung zur OH-Gruppe der Phenole erfolgt. Auch in unserem Fall haben wir letzteres konstatieren können. Ein Angriff des Phenols durch die Phthalsäure in m-Stellung zum phenolischen Hydroxyl ist bisher nicht bekannt geworden, dürfte also auch für die Kondensation von α -Nitrophthalsäure und m-Kresol nicht in Betracht kommen. Da die bei dieser Kondensation erhaltene Benzoylbenzoëssäure Chrysophansäure liefert, so muss für die erhaltene Methyl-oxy-benzoyl-nitrobenzoëssäure die nachfolgende Konstitution angenommen werden:



Vielleicht sind die etwas verschiedenen Reaktionsbedingungen, besonders Verwendung von Phenoläthern statt freien Phenolen, und die Temperatur (*Nourisson*, *Lagodzinski* und *Weizmann* arbeiteten bei Wasserbadtemperatur, während *Ullmann* und *Schmidt* und auch wir höhere Temperaturen, 120—150°, anwandten) ausschlaggebend für den bevorzugten Eingriff in o- oder p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl.

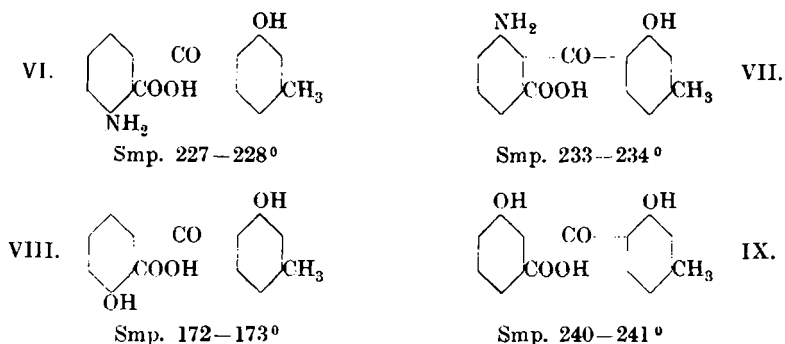
¹⁾ B. 19, 2103 (1886).

²⁾ B. 28, 116 (1895); A. 342, 90 (1905).

³⁾ Soc. 91, II, 1626 (1907).

II. Umwandlung der Methyl-oxy-benzoyl-nitrobenzoë-säuren in die entsprechenden Amino- und Oxybenzoë-säuren.

Durch Reduktion der beiden Benzoyl-nitrobenzoësauren (I und II) erhielten wir die entsprechenden Aminokörper, nämlich 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-(bezw. 3-)aminobenzoësaure (VI und VII). Diese Aminosäuren lassen sich leicht diazotieren und durch Verkochung der Diazoniumsalze in die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-(bezw. 3-)oxybenzoësaure umwandeln (VIII und IX).



III. Bildung von Anthrachinonderivaten aus den erhaltenen Benzoylbenzoësauren.

Es ist sehr bemerkenswert, dass die erhaltenen Methyl-oxy-benzoyl-nitrobenzoësauren (I und II) nach den bei Benzoylbenzoësauren gebräuchlichsten Methoden mit Schwefelsäure nicht glatt zu Nitro-oxy-anthrachinonen kondensiert werden können¹⁾. Wohl aber lassen sich die entsprechenden Benzoyl-amino- oder Benzoyl-oxybenzoësauren leicht in Anthrachinone verwandeln.

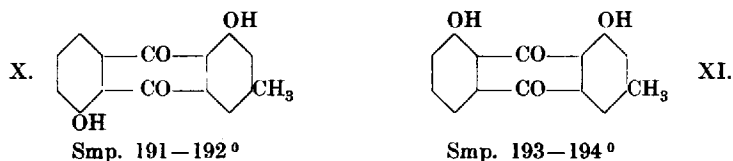
¹⁾ Die von *Kliegl* (B. 38, 294 [1905]) und von *Rainer* (M. 29, 177, 431 [1908]) erhaltenen beiden Benzoyl-nitrobenzoësauren (Formel a und b) konnten direkt zu ein



und demselben β -Nitro-anthrachinon kondensiert werden. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob hier eine Regel vorliegt und Benzoyl-nitrobenzoësauren, die zu Nitro-anthrachinonen mit β -ständiger NO_2 -Gruppe führen, allgemein glatt kondensierbar sind, solche, die α -Nitro-anthrachinone ergeben müssten, hingegen nicht.

*Kondensation der Methyl-oxy-benzoyl-oxybenzoësauren zu
Dioxy-methylanthrachinonen.*

Die beiden Benzoyl-oxybenzoësauren VIII und IX lassen sich nach den üblichen Methoden mit Schwefelsäure leicht zu den entsprechenden Dioxy-methylanthrachinonen (X und XI) kondensieren.



Der Körper vom Smp. 193—194° erwies sich als identisch mit natürlicher Rheum- und Chrysarobin-Chrysophansäure, deren Konstitution als die eines 1,8-Dioxy-3-methylanthrachinons erwiesen worden ist. Der Körper vom Smp. 191—192° dürfte das isomere 1,5-Dioxy-3-methylanthrachinon darstellen, wie sich aus den oben erwähnten Gesetzmässigkeiten der Borsäurekondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Phenolen ergibt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von α -Nitrophthalsäure-anhydrid.

Die nach den Angaben von *Lawrence*¹⁾ dargestellte α -Nitrophthalsäure wurde im Vakuum auf 215—225° erhitzt, bis das Schäumen aufhörte und eine klare Schmelze entstanden war. Dieselbe wurde ausgegossen, erstarren gelassen und pulverisiert. Das so erhaltene α -Nitrophthalsäure-anhydrid bildet ein gelblichweisses Pulver, das bei 162—164° schmilzt (der Smp. des reinen Produktes liegt nach *Lawrence* bei 164°) und ohne weiteres Umkrystallisieren für die Kondensation benutzt werden kann. Durch diese Modifikation der *Lawrence*'schen Angaben erhielten wir das Anhydrid in nahezu quantitativer Ausbeute.

Kondensation von α -Nitrophthalsäure-anhydrid und m-Kresol.

a) Mittels Borsäure. 50 gr α -Nitrophthalsäure-anhydrid, 50 gr m-Kresol, 100 gr geschmolzene, pulverisierte Borsäure werden innig

¹⁾ Am. Soc. **42**, 1871 (1920).

gemischt. Die Masse wird intensiv gelb und krümelig. Das Gemisch wird im Ölbad während drei Stunden auf 170—180° (Thermometer in der Schmelze) erhitzt, wobei die Masse immer dunkler wird. Nach dem Erkalten stellt dieselbe ein glashartes, braunschwarzes Produkt dar, welches pulverisiert und mit Wasserdampf behandelt wird, bis im Destillat kein m-Kresol mehr auftritt. Man filtriert kochend heiss, wobei die Borsäure und unangegriffene α -Nitrophthalsäure im Filtrat verbleiben.

Der Rückstand wird zweimal mit ca. 2 Liter 5-proz. Sodalösung ausgekocht und filtriert. Der schwarzbraune Rückstand enthält das rohe Dimethylnitrofluoran (Formel III oder IV). Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man den Körper, also das 3,6-Dimethyl-(3'- oder 6'-)nitrofluoran, in weissen, glänzenden Tafeln vom Smp. 240—241°.

11,916 mgr Subst. gaben 0,378 cm³ N₂ (23°, 721 mm)

C₂₂H₁₅O₅N Ber. N 3,75 %; Gef. N 3,40 %

Das Dimethyl-nitrofluoran ist unlöslich in Wasser, in kalter und in heisser Lauge. Es muss also wohl in der durch die angeführte Formel veranschaulichten lactoiden Form vorliegen. — Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und schwacher, gelbgrüner Fluorescenz.

Weisser Körper vom Smp. 210—211°.

Die durch Auskochen der Schmelze mit Sodalösung und Filtration erhaltenen Lösungen werden konzentriert und scheiden beim Erkalten weisse krystallinische Massen ab. Diese lösen sich leicht in Wasser. Auf Zusatz von Säure erfolgt wieder Ausfällung eines weissen Körpers, der in Wasser schwer löslich ist. Der Körper stellt also offenbar eine Säure dar, deren Natriumsalz in konz. Soda schwer, in Wasser leicht löslich ist. Das durch Säuren gefällte Produkt krystallisiert aus Eisessig, Alkohol oder Verdünnungen dieser Lösungsmittel in schönen weissen Nadeln, die bei 210—211° konstant schmelzen. Die qualitative Prüfung ergab Abwesenheit von Stickstoff. Es wurden Schmelzpunkte von Mischproben mit der gleich hoch schmelzenden 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoësäure (V) bestimmt, die eine Erniedrigung des Smp. unter 200° ergaben. Der Körper ist also mit der genannten Substanz nicht identisch.

20,81 mgr Subst. gaben 53,70 mgr CO₂ und 7,52 mgr H₂O
20,295 mgr Subst. gaben 52,315 mgr CO₂ und 7,39 mgr H₂O

Gef. C 70,38; 70,32 H 4,04; 4,08 %

Die Analysenwerte stimmen am besten auf die Formel C₂₂H₁₅O₆ (Ber. C = 70,40 %, H = 4,00 %). Molekulargewichtsbestimmungen wurden noch nicht ausgeführt.

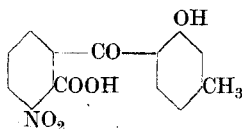
Der Körper ist nur sehr wenig löslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Eisessig. In Lauge und in Soda löst er sich beim Erwärmen farblos und fällt nach dem Konzentrieren und Erkalten, oder beim Ansäuern wieder aus. In konz. Schwefelsäure löst er sich gelb. Acetylierungsversuche zur Bestimmung etwa anwesender OH-Gruppen verliefen negativ. Kondensationsversuche mit konz. Schwefelsäure bei Temperaturen bis 190° und mit rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, ergaben nur unveränderte Substanz vom Smp. 210° bis 211°.

Methyl-oxy-benzoyl-nitrobenzoësäuren.

Die vom vorstehend beschriebenen Körper abfiltrierte Sodalösung scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure ein braunes, öliges Produkt ab, das beim Stehen hart und pulverig wird.

Dieses Produkt, das ein Gemisch der beiden isomeren Nitrobenzoylbenzoësäuren mit harzigen Verunreinigungen darstellt, wird in Eisessig gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich zunächst die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-nitrobenzoësäure aus und nach Konzentration die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure. Durch wiederholtes Umkrystallisieren werden die beiden isomeren Nitrosäuren rein erhalten.

2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-nitrobenzoësäure:

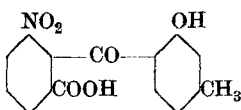


10,190 mgr Subst. gaben 0,448 cm³ N₂ (18°, 728 mm)

C₁₅H₁₁O₆N Ber. N 4,65 %; Gef. N 4,77 %

Diese Nitrosäure krystallisiert in schwach grünlichen, derben Prismen vom Smp. 227°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, in Alkalien und Ammoniak in der Kälte leicht löslich mit intensiv gelber Farbe. In Schwefelsäure ebenfalls gelb löslich.

2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure:



3,411 mgr Subst. gaben 0,158 cm³ N₂ (32°, 722 mm)

C₁₅H₁₁O₆N Ber. N 4,65 %; Gef. 4,75 %

Diese Nitrosäure krystallisiert in schwach gefärbten Prismen und Nadeln, die bei 239—240° schmelzen. Sie ist in Alkohol und Essigsäure noch viel leichter löslich als die isomere 6-Nitrobenzoylbenzoësäure, schwer löslich in Benzol und Äther. Die Löslichkeit in Wasser ist gegenüber der Isomeren bedeutend grösser, so dass sich ein Teil dieser Säure bei der Aufarbeitung des Kondensationsproduktes in den ersten Filtraten mit der Borsäure ausscheidet und von dieser durch heisses Wasser, das die Borsäure wieder löst, getrennt werden kann. Die Löslichkeit in Lauge und Ammoniak ist dagegen gegenüber der Isomeren bedeutend verringert. Lösungen in Alkalien und in konz. Schwefelsäure intensiv gelb.

Versuche, die beiden Nitrosäuren nach den bei Benzoylbenzoësäuren üblichen Methoden mittels konz. Schwefelsäure glatt zu den Anthrachinonderivaten zu kondensieren, verliefen negativ.

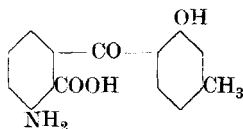
Kondensation von α-Nitrophthalsäure-anhydrid und m-Kresol.

b) Mittels Aluminiumchlorid. 50 gr pulverisiertes α-Nitrophthalsäure-anhydrid und 50 gr m-Kresol werden mit 250 cm³ Acetylen-tetrachlorid übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt, wobei fast die gesamte feste Substanz in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich Nitrophthalsäure-anhydrid zum Teil wieder aus. Man gibt in der Kälte portionsweise 125 gr Aluminiumchlorid zu, wobei Chlorwasserstoffentwicklung auftritt. Dann wird am Rückflusskühler mit aufgesetztem Calciumchloridrohr erwärmt, zuerst auf dem Wasserbad, schliesslich während anderthalb Stunden auf 120—130°, wobei die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört und die Masse tief dunkelbraunrot gefärbt wird. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf Tetrachloräthan und m-Kresol abgeblasen und filtriert. Der hinterbleibende harzige Rückstand wird mit verdünntem Ammoniak mehrmals ausgekocht und die vereinigten Auszüge mit Salzsäure angesäuert. Der dabei entstandene rotbraune Niederschlag wird

gesammelt, getrocknet und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, wobei die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure (Smp. 239° bis 240°) in beinahe weissen, derben Krystallen erhalten wird.

Andere Körper konnten nicht in reinem Zustand isoliert werden.

2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-aminobenzoësäure.



4,5 gr 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-nitrobenzoësäure lösen sich in der Kälte in 45 cm³ konz. Ammoniak.

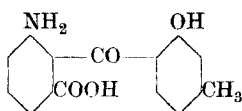
32 Teile Eisenvitriol wurden in 210 Teilen Wasser gelöst, in der Siedehitze 50 cm³ konz. Ammoniak zugefügt und zum gefällten Ferrohydroxyd die heisse ammoniakalische Lösung der Nitrosäure zugegeben. Die sofort eintretende Reaktion bewirkt den Farbenumschlag nach braunrot infolge Bildung von Ferrihydroxyd. Man kocht etwa 15 Minuten und filtriert. Der Niederschlag wird noch zweimal mit viel Wasser resp. verdünntem Ammoniak ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden erhitzt bis zur völligen Vertreibung des Ammoniaks. Hierbei darf nicht zu stark konzentriert werden, da das Ammoniumsalz der Benzoylaminobenzoësäure relativ schwer löslich ist. Nun werden zur heissen Lösung 4,5 gr Alaun in 45 cm³ Wasser zugefügt, nach nochmaligem Erhitzen bis zum Sieden heiss filtriert. Beim Erkalten scheidet sich die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-aminobenzoësäure in schönen, fast weissen Blättchen aus, Smp. 227—228°.

3,754 mgr gaben 0,232 cm³ N₂ (27°, 721 mm)

C₁₅H₁₃O₄N Ber. N 5,17%; Gef. N 5,19%

Die Methyl-oxy-benzoylaminobenzoësäure ist schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer auch in Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Durch Verdünnen der alkoholischen oder essigsauren Lösungen mit Wasser kann sie in Nadeln erhalten werden, die den gleichen Schmelzpunkt zeigen. Die Aminosäure ist ziemlich schwer löslich in Salzsäure, doch kann sie in feinverteiltem Zustande (ausgefällt durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung) mit überschüssiger Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden. Lösungsfarbe in Salzsäure schwach gelb, in konz. Schwefelsäure gelb.

2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-aminobenzoësäure.



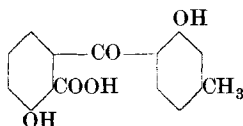
Diese Säure wird auf ganz analoge Art dargestellt wie die isomere 6-Aminosäure, nur sind ca. 100 Teile konz. Ammoniaklösung erforderlich, um die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure in der Hitze in Lösung zu bringen. Die erhaltene Aminosäure krystallisiert in schwach gefärbten Blättchen. Smp. 233—234°.

4,125 mgr Subst. gaben 0,200 cm³ N₂ (29°, 722 mm)

C₁₅H₁₃O₄N Ber. N 5,17%; Gef. N 5,10%

Die Eigenschaften sind denen der isomeren 6-Aminosäure ganz analog, nur ist die Löslichkeit etwas grösser.

2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-oxybenzoësäure.



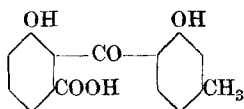
5 gr 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-aminobenzoësäure werden in verdünntem Ammoniak gelöst und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht dabei eine weisse Trübung von Aminosäure, die aber auf Zusatz überschüssiger Salzsäure verschwindet. Die hellgelbe Lösung des Chlorhydrates wird nun auf 0° abgekühlt und mit der berechneten Menge (1,3 gr) Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser versetzt. Das Diazoniumchlorid entsteht sofort und kann durch Kupplung mit alkalischer Naphthollösung nachgewiesen werden, durch Bildung eines roten Azofarbstoffes. — Die Lösung wird nun etwa eine Stunde gekocht, mit Tierkohle versetzt und filtriert, wobei sich die Oxyssäure beim Erkalten sofort ausscheidet.

18,885 mgr Subst. gaben 45,390 mgr CO₂ und 8,025 mgr H₂O

C₁₅H₁₂O₅ Ber. C 66,18 H 4,41 %
Gef. „ 65,57 „ 4,75 %

Die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-oxybenzoësäure krystallisiert in weissen feinen Nadeln vom Smp. 175—176°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Eisessig und ziemlich leicht in Wasser. In Alkalien sehr leicht löslich mit gelber Farbe. In konz. Schwefelsäure blutrot.

2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoësäure.



Diese Säure wird genau nach der gleichen Methode dargestellt wie die oben beschriebene isomere Säure und wird ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten.

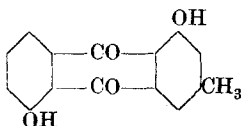
20,38 mgr Subst. gaben 49,455 mgr CO_2 und 7,995 mgr H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ Ber. C 66,18 H 4,41 %

Gef. „ 66,20 „ 4,39 %

Die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoësäure krystallisiert aus Wasser in derben weissen Nadeln vom Smp. 229—230°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, ziemlich leicht in heissem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

1,5-Dioxy-3-methylanthrachinon.



1 Teil 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-oxybenzoësäure wird mit 5 Teilen konz. Schwefelsäure etwa eine Stunde auf 160—170° erhitzt, bis beim Entnehmen einer Probe in Wasser eine gelbe, in Natriumhydroxyd rot lösliche Fällung entsteht. Man giesst auf Eis und nutscht den gelben Niederschlag ab. Nach dem Trocknen wird dieser mit Benzol aufgenommen, die kalte Benzollösung mit 5-proz. Sodalösung wiederholt geschüttelt, bis diese vollständig farblos bleibt. Hierdurch werden eventuell gebildete Trioxy-anthrachinone und Anthrachinon-sulfosäuren von der Soda mit roter Farbe aufgenommen, während das Dioxy-anthrachinon in der Benzollösung bleibt. Die Benzollösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

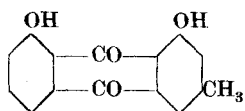
20,600 mgr Subst. gaben 52,315 mgr CO_2 und 7,39 mgr H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ Ber. C 70,87 H 3,94 %

Gef. „ 70,48 „ 3,81 %

Das 1,5-Dioxy-3-methylanthrachinon krystallisiert in gelben, goldglänzenden Blättchen vom Smp. 190—191°. Es ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Wasser, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich, in kalter Sodalösung unlöslich, beim Erwärmen mit roter Farbe gelöst, in der Kälte löslich in Natronlauge.

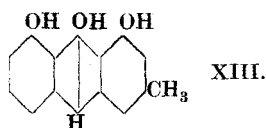
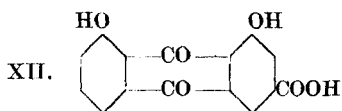
1,8-Dioxy-3-methyl-anthrachinon (Chrysophansäure).



1 Teil 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoësäure werden mit 1 Teil Borsäure gemischt und mit 2 Teilen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, dann 10 Teile rauchende Schwefelsäure (20 % SO_3 -Gehalt) zugegeben und ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann auf Eis gegossen. Die Reinigung und Aufarbeitung des Niederschlages erfolgt wie bei dem isomeren 1,5-Dioxyanthrachinon. Die Substanz krystallisiert in gelben Blättchen vom Smp. 193—194°. Eine Mischprobe mit Chrysophansäure, die durch Oxydation von Chrysarobin erhalten worden war, ergab den unveränderten Schmelzpunkt, wodurch die Identität unseres synthetischen Produktes mit der natürlichen Chrysophansäure, dem 1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon, erwiesen ist.

Zur weiteren Identifizierung wurden die Acetyl- und Benzoylderivate herbeigezogen. Auch hier fanden wir für die synthetischen Produkte einerseits und für die aus der natürlichen Chrysophansäure hergestellten entsprechenden Derivate andererseits übereinstimmende Eigenschaften.

Die synthetische Chrysophansäure kann ferner nach bereits bekannten Verfahren einerseits durch Oxydation in Rhein (1,8-Dioxyanthrachinon-3-carbonsäure) (XII), anderseits durch Reduktion in Chrysophansäureanthranol (Hauptbestandteil des natürlichen Chrysarobins) (XIII) übergeführt werden.



Es sind daher durch die oben beschriebene Chrysophansäuresynthese auch erste Totalsynthesen dieser beiden Körper realisiert.

Zürich, Pharmazeutisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Sur le mécanisme de l'action catalytique dans la saponification des corps gras

par

E. Briner et M^{lle} A. Trampler.

(19. XI. 21.)

On sait les notables avantages apportés par les catalyseurs de *Twitchell* et de *Petroff* dans l'industrie des savons et de la glycérine. Grâce à leur présence, la saponification par l'eau, reconnue supérieure à la saponification par l'alcali caustique surtout quant à la qualité de la glycérine obtenue, s'accomplit avec une grande rapidité, en une heure environ, sans qu'il soit nécessaire de dépasser la température d'ébullition du système à la pression atmosphérique. On a donc pu remplacer par de simples cuves les coûteux autoclaves du procédé ordinaire de saponification par l'eau, qui nécessite des températures de 160—180°, des pressions de 6—8 atm. et des opérations de près de 8 heures.

A quoi tient l'activité spécialement intense de ces catalyseurs, qui sont des acides sulfo-phényl-stéarique et -oléique, ou des acides analogues avec le groupe naphtyl à la place du phényl (*Twitchell*), des acides sulfo-naphténiques résiduels du raffinage du pétrole par l'acide sulfurique fumant (*Petroff*) ? *Twitchell* invoque tout d'abord le caractère très fortement acide que ces composés doivent à la présence du groupe sulfonique. Il est bien connu, en effet, que les acides benzène- et naphthalène-sulfoniques ne le cèdent en rien au point de vue de l'activité chimique, aux acides minéraux les plus forts. Par leur grande dissociabilité les acides sulfoniques sont donc capables de fournir, en grande abondance, des ions hydrogène, considérés comme les détenteurs par excellence du pouvoir hydrolysant. De plus, toujours selon *Twitchell*, l'introduction dans ces acides du groupement acide gras supérieur leur confère un peu de la nature physique des graisses; la solubilité mutuelle des deux phases du système étant ainsi améliorée, l'action du catalyseur est rendue plus efficace.

A côté de cette interprétation, d'ailleurs parfaitement rationnelle, on pouvait encore se demander, si, en général, la présence de radicaux communs dans le catalyseur et dans le corps à transformer n'était pas

de nature à exalter le pouvoir catalytique. Bien que peu probable, pareille éventualité serait si grosse de conséquences dans l'étude de la catalyse, que nous n'avons pas crû devoir l'écarter avant de l'avoir soumise au contrôle de l'expérience.

A cet effet, il convenait d'examiner la saponification d'autres systèmes, où la solubilité mutuelle des diverses phases n'intervînt pas, soit, par exemple, la saponification de l'éther acétique, qui avec l'eau et le catalyseur acide réalise un système entièrement homogène. Le catalyseur à associer à ce système est déterminé par les conditions mêmes du problème à résoudre: devant renfermer à la fois le groupement sulfo-aromatique des réactifs de *Twitchell* et le radical acide gras commun à l'éther à saponifier, ce catalyseur sera un dérivé sulfonique de l'acide phénylacétique.

Sans chercher à obtenir un de ces corps à constitution rigoureusement identifiée — les produits utilisés par *Twitchell* résultent d'ailleurs simplement de sulfonation de mélanges d'acides gras supérieurs avec le benzène ou la naphtaline — nous avons préparé notre réactif en sulfonant, d'après le procédé habituel, de l'acide phénylacétique provenant de *Kahlbaum*. Les essais ont consisté ensuite à comparer les vitesses de saponification de l'éther acétique en présence de ce réactif et en présence d'autres acides, vis-à-vis desquels les catalyseurs de *Twitchell* s'étaient montrés supérieurs dans la saponification des corps gras. Selon les règles de la cinétique chimique, l'activité chimique du catalyseur sera alors représentée numériquement par la valeur de la constante de vitesse K , telle qu'elle se calcule à l'aide de l'équation caractérisant l'ordre de la réaction, ici l'équation du premier ordre:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$$

t temps en minutes, A quantité initiale, x quantité transformée au temps t .

Notre réactif étant relativement peu soluble dans l'eau, nous avons dû le faire agir, ainsi que les autres acides de comparaison, à des concentrations de l'ordre de 0,1-normal, donc plus faibles que celles auxquelles on opère d'ordinaire dans ce genre d'essais; de là, la nécessité, pour atteindre une transformation suffisante du système, de prolonger la réaction pendant plusieurs jours. Les éprouvettes contenant le mélange d'éther acétique, d'eau et de catalyseur ont été placées dans un même bain dont la température a été maintenue à peu près constante à 25° et, dans ces conditions de comparabilité suffisantes,

nous avons trouvé, pour la constante de vitesses caractérisant le pouvoir catalytique de l'acide sulfophénylacétique, les valeurs:

pour t	1290	2730	7240	
$K \cdot 10^4$	1,24	1,05	1,00	moyenne 1,00

Comme elles sont bien inférieures à celles de $K \cdot 10^4$ pour l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique qui pour $t = 2850$ ont été respectivement 3,3 et 2,3, il faut conclure que la présence dans le catalyseur d'un groupement commun au corps à transformer ne confère au catalyseur aucune activité chimique supplémentaire. Bien plus, l'acide benzène-sulfonique accélérant la saponification autant que les acides minéraux, l'incorporation à ce composé d'un groupe acide gras a même contribué à diminuer fortement son efficacité. Dans les sulfo-acides utilisés pour la saponification des huiles et des graisses, cette diminution se trouve donc compensée et au-delà par l'action très favorable exercée par ce même groupement sur un facteur purement physique, la solubilité mutuelle des deux phases du système.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève.

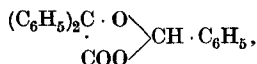
Schwefel als Brückenatom im Mittelring einiger Anthracenabkömmlinge I

von

A. Bistrzycki und B. Brenken.

(27. XI. 21.)

Leitet man in die schwach erwärmte Lösung äquimolekularer Mengen von Thiobenzilsäure¹⁾ und Benzaldehyd trockenes Salzsäuregas ein, so scheidet sich alsbald der Benzylidenätherester der Thiobenzilsäure aus, wie wir vor kurzem gezeigt haben²⁾. Wir haben diesen cyclischen Ätherester,

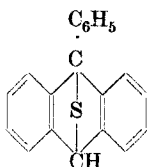


¹⁾ Becker und Bistrzycki, B. 47, 3149 (1914); Bistrzycki und Brenken, Helv. 3, 467 (1920).

²⁾ Helv. 3, 455 (1920).

der sich durch überraschende Beständigkeit gegen manche Reagenzien auszeichnet, 2,4,4-Triphenyl-1,3-oxthiophanon-5 genannt und sein Verhalten ziemlich eingehend beschrieben. Dabei erwähnten wir bereits, dass er unter dem Einflusse von konz. Schwefelsäure eine rätselhafte Umwandlung erleidet, die aufzuklären uns inzwischen gelungen ist, und über die im folgenden berichtet werden soll.

9-Phenyl-mesothioanthracen-9,10-dihydrid,



Übergiesst man 1 gr staubfein zerriebenes Triphenyl-oxthiophanon mit 30 bis 40 cm³ konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84 = 94 %), so löst es sich allmählich unter starker Gasentwicklung (s. u.) mit anfangs gelber Farbe, die schnell in ein tiefes, violettstichiges Rot übergeht. Nach ein- bis zwei-stündigem Stehen, bisweilen auch schon nach einigen Minuten tritt ein schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Wird die Lösung nach eintägigem Stehen durch Glaswatte in 100 cm³ kaltes Wasser filtriert, so scheidet sich ein kanariengelber Körper aus, der grösstenteils in der Flüssigkeit suspendiert bleibt und sich weder nach monatelangem Stehen, noch beim Rühren mit der Turbine absetzt. Seine Isolierung gelang schliesslich, indem man die schwefelsaure Lösung mit konz. Ammoniakwasser neutralisierte und hierauf so lange kochte, bis die Ausflockung begann. Beim Erkalten setzt sich dann ein Niederschlag ab, der abgesaugt, jedoch nicht ausgewaschen (er verschmiert dabei sofort), sondern ohne weiteres auf Ton getrocknet wird. Zur weiteren Reinigung ist es unerlässlich, dieses Rohprodukt mit etwa 5 cm³ kaltem Methylalkohol zu digerieren; man giesst dann die braune, grün fluoreszierende Lösung ab und krystallisiert den Rückstand aus Aceton + Wasser um. So erhält man gelbe, glänzende, feine Nadelchen, die bei 117°—118° schmelzen, in einer Ausbeute von höchstens 0,34 gr.

Zur Darstellung grösserer Mengen des gelben Produktes ist es nicht angängig, mehr als 1 gr auf einmal in der konz. Schwefelsäure zu lösen, da auf diese Weise keine wesentlich grössere Menge erhalten werden würde. Man muss vielmehr in verschiedenen Gefässen je 1 gr der Substanz mit der Schwefelsäure übergiessen und vereinigt erst nach 24 Stunden je zwei bis drei der erhaltenen Lösungen zur Weiterver-

arbeitung. Die Gewinnung der für die vorliegende Arbeit notwendigen Substanzmenge gestaltete sich daher bei Verwendung von etwa 80mal 1 gr Ausgangsmaterial ziemlich zeitraubend.

Die Verbindung löst sich bei Siedehitze leicht in Benzol oder Chloroform, mässig in Aceton, ziemlich schwer in Eisessig, schwer in Methylalkohol oder Ligroin, noch schwerer in Äthylalkohol. Alle diese Lösungen fluorescieren grün, am schönsten die in Eisessig. Von kalter konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit orangebrauner Farbe aufgenommen. Giesst man diese Lösung nach einigen Minuten in kaltes Wasser, so fällt das Produkt unverändert wieder aus. In Alkalilaugen ist es unlöslich.

0,1586 gr Subst. gaben 0,4872 gr CO₂ und 0,0745 gr H₂O

0,1376 gr Subst. gaben 0,1145 gr BaSO₄.

C₂₀H₁₄S Ber. C 83,86 H 4,93 S 11,21 %

Gef. „ 83,78 „ 5,25 „ 11,43 %

0,6776 gr Subst. gaben (nach *Landsberger*), in 23,4796 gr Benzol gelöst, eine Siedepunkterhöhung von 0,272°.

C₂₀H₁₄S Ber. M = 286 Gef. M = 290.

Das Produkt ist also aus dem Ausgangsmaterial durch Abspaltung der Atome CH₂O₂ entstanden. Um zu entscheiden, ob diese Zusammensetzungsdifferenz als CO₂ + H₂ oder als CO + H₂O aufzufassen wäre, wurde die Reaktion zwischen Triphenyl-oxthiophanon und konz. Schwefelsäure in einem geschlossenen Kölbchen vorgenommen unter Durchleiten eines kohlendioxydfreien, trockenen Luftstromes, der sodann eine Jod-Kaliumjodidlösung, ein Calciumchloridrohr und schliesslich einen gewogenen Kaliapparat passierte. Es zeigte sich, dass kein Kohlendioxyd abgespalten wurde. Als dagegen dieser Versuch im Kohlendioxydstrom vorgenommen und das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen wurde¹⁾, ergab sich, dass etwa ein Drittel der Menge Kohlenoxyd abgespalten wurde, die der Bruttogleichung C₂₁H₁₆O₂S - CO - H₂O = C₂₀H₁₄S entspricht, also in guter Übereinstimmung mit der Ausbeute an dem reinen gelben Produkt²⁾.

0,2048 gr Subst. gaben 4,8 cm³ feuchtes Kohlenoxyd (12°, 716 mm)

C₂₁H₁₆O₂S - CO Ber. CO 8,42 % Gef. CO 2,60 %.

¹⁾ Die Anordnung des Versuches war genau die gleiche wie bei den Entcarbonylierungsversuchen von *Bistrzycki* und *v. Siemiradzki*, B. 39, 53 (1906), oder *Bistrzycki* und *Ryncki*, Mém. Soc. fribourgeoise Sciences nat. Série Chimie 3, 169 (1913). Vergl. auch *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, III. Aufl. S. 598 (1916).

²⁾ Verwendet man an Stelle von 94-proz. Schwefelsäure die absolute Säure, so erhält man noch ein wenig mehr Kohlenoxyd:

0,2180 gr Subst. gaben, bei 725 mm Barometerstand und 21°, 6,8 cm³ feuchtes Kohlenoxyd.

C₂₁H₁₆O₂S - CO Ber. CO 8,42 % Gef. CO 3,38 %.

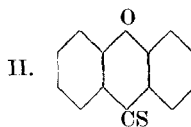
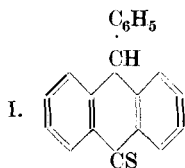
Pikrinsäure zusammengebracht, eine dunkelrote Lösung, aus der sich beim Verdunsten über Paraffin ein rotes Pikrat abschied.

0,1527 gr Subst. gaben 0,5274 gr CO₂ und 0,0772 gr H₂O

C ₂₀ H ₁₄	Ber. C 94,45	H 5,55 %
	Gef. „, 94,20	„, 5,68 %

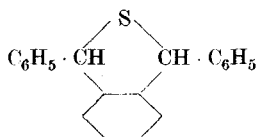
Bei der Zinkstaubdestillation war also der Schwefel aus der Molekel herausgenommen worden.

Dies gab Anlass zu erwägen, ob der Schwefel überhaupt in der angenommenen Bindung vorhanden sei, oder ob das gelbe Produkt vielleicht der Formel I entspräche, die ja durch Atomverschiebung, viel-



leicht auch direkt hätte zustandegekommen sein können. In diesem Falle würde die Verbindung ein cyclisches Thioketon vorstellen, wie etwa das Xanthion (II). Ihre Beständigkeit spricht jedoch gegen diese Auffassung. Während das Xanthion nämlich unter der Einwirkung von Phenylhydrazin¹⁾ oder von alkoholischer Natronlauge²⁾ seinen Schwefel leicht abspaltet, blieb unsere Substanz unverändert, als sie fünf Stunden in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin oder eine Stunde mit etwa normaler wässrig-alkoholischer Kalilauge gekocht wurde. Auch einstündiges Kochen mit Anilin liess sie völlig unverändert.

1,3-Diphenyl-thiophthalan,



1 gr Phenyl-mesothioanthracen-dihydrid wird, in 20 cm³ Eisessig gelöst, mit 10 gr geraspelttem Zink versetzt und unter allmählichem Zusatz von 5 cm³ rauchender Salzsäure bis zur fast vollständigen Entfärbung der Lösung (etwa 1 bis 1½ Stunden lang) unter Rückfluss gekocht. Aus der filtrierten Lösung fällt auf Wasserzusatz ein weisser,

¹⁾ Graebe und Röder, B. **32**, 1690 (1899).

²⁾ R. Meyer und Szanecki, B. **33**, 2580 (1900).

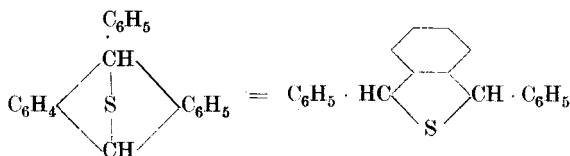
krystallinischer Niederschlag, der sich, gleich der Lösung selbst, beim Stehen an der Luft grünlich-gelb färbt. Wird er aber ohne Verzug dreimal aus abs. Alkohol umkrystallisiert, so gelangt man zu farblosen, seidenglänzenden Nadeln (0,3 gr) vom Smp. 106,5—107,5°, deren Molekel der Analyse nach zwei Wasserstoffatome mehr als die des Ausgangsmaterials enthält.

0,1483 gr Subst. gaben 0,4512 gr CO₂ und 0,0788 gr H₂O

0,1687 gr Subst. gaben 0,1390 gr BaSO₄

C ₂₀ H ₁₆ S	Ber. C 83,28	H 5,59	S 11,13 %
Gef. „	82,98	„ 5,94	„ 11,37 %

Wäre das gelbe Produkt ein Thioketon, so wäre entweder die völlige Eliminierung des Schwefels oder die Bildung eines Mercaptans zu erwarten gewesen. Mercaptancharakter besitzt die Verbindung jedoch nicht; sie wird durch eine alkoholische Jodlösung¹⁾ nicht oxydiert und gibt auch mit Ferrichlorid keine Reaktion. Wir glauben, dass sie aus dem Phenyl-mesothioanthracen-dihydrid durch Aufspaltung des Mittelringes entstanden ist:



Demnach ist die Verbindung als ein diphenyliertes o-Xylylensulfid oder Diphenyl-thiophthalan zu betrachten²⁾. Diese Auffassung beruht auf dem Ergebnis der weiteren Reduktion des Phenyl-mesothioanthracen-dihydrids.

Kocht man nämlich eine Lösung von 1 gr desselben in 20 cm³ Eisessig mit 10 gr Zinkstaub und zwar der Sorte „Extrafein“³⁾ von *Kahlbaum* unter allmählichem Zusatz von 6 bis 8 cm³ rauchender Salzsäure am Rückflusskühler 3½ bis 4 Stunden lang, so entweicht Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge. Aus der jetzt völlig entfärbten, filtrierten Lösung fällt auf Wasserzusatz ein farbloses Produkt aus, das nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol + Wasser feine, weisse Prismen (0,25 gr) bildet und aus dem gelben Ausgangsprodukt unter

¹⁾ Vergl. *Klason und Carlson*, B. **39**, 739 (1906).

²⁾ Zur Nomenklatur vergl. *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch II, **3**, S. 143; zur Bezifferung ebenda, S. 35.

³⁾ Diese Sorte hat sich auch bei anderer Gelegenheit viel wirksamer gezeigt als der gewöhnliche Zinkstaub.

Abspaltung des Schwefels und Aufnahme von vier Wasserstoffatomen entstanden ist. (Die Isolierung dieses Produktes glückt allerdings nicht immer.)

0,1550 gr Subst. gaben 0,5268 gr CO₂ und 0,0984 gr H₂O

C ₂₀ H ₁₈	Ber. C 92,98	H 7,02 %
	Gef. „ 92,70	„ 7,10 %

Diese Verbindung konnte identifiziert werden mit dem bereits von Zincke¹⁾, Radziewanowski²⁾ und Kohler³⁾ dargestellten o-Dibenzylbenzol, für das die Autoren den Smp. 78° angeben, welchen auch unser Produkt aufweist.

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei weiterer Reduktion des Diphenyl-thiophthalans mit „extrafeinem“ Zinkstaub (wie oben), was die für dieses angenommene Konstitution beweist.

Wäre die Reduktion des Phenyl-mesothioanthracen-dihydrids unter Aufspaltung nicht an dem Kohlenstoffatom 9, sondern an 10 erfolgt, so hätte sie zum Diphenyl-o-tolylmethan führen müssen, das bekannt⁴⁾ (Smp. 83°) und mit dem Reaktionsprodukt nicht identisch ist.

In Übereinstimmung mit unserer Auffassung des Reduktionsverlaufes steht auch das Ergebnis der Oxydation: Eine warme Lösung von 0,8 gr Phenyl-mesothioanthracen-dihydrid in 15 cm³ Eisessig wird mit 1,5 gr 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) versetzt und bis zum Eintritt einer Reaktion erwärmt, worauf man die Flamme entfernt. Die anfangs gelbe, grün fluoreszierende Lösung färbt sich dabei unter starker Gasentwicklung zunächst dunkelbraun, wird aber bei fortschreitender Reaktion wieder heller. Sollte nach Zugabe eines weiteren Grammes Perhydrol beim Erwärmen noch Reaktion eintreten, so wäre abermals ein wenig (0,5 gr) Perhydrol zuzufügen und aufzukochen. Schliesslich wird das Reaktionsgemisch 5 Minuten lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit Wasser versetzt. Der hierbei ausfallende krümelige Niederschlag (0,6 gr) ist orangebraun, kann aber durch wiederholtes Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Tierkohle entfärbt werden, wenn auch nur unter erheblichen Verlusten. Man erhält so farblose, mikroskopische, vierseitige Prismen vom Smp. 146—148°.

¹⁾ B. **6**, 119ff. (1873); **9**, 31 (1876).

²⁾ B. **27**, 3237 (1894).

³⁾ Am. **40**, 227 (1908).

⁴⁾ Bistrzycki und Gyr, B. **37**, 1249 (1904).

Sie sind identisch mit dem o-Dibenzoylbenzol $C_6H_4(CO \cdot C_6H_5)_2$, das zuerst *Zincke*¹⁾ mit dem Smp. 145—146° durch Oxydation von o-Dibenzylbenzol erhalten hat.

0,1589 gr Subst. gaben 0,4873 gr CO_2 und 0,0715 gr H_2O .

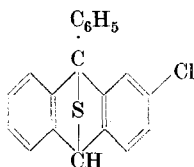
$C_{20}H_{14}O_2$	Ber. C	83,89	H	4,93 %
	Gef. „	83,64	„	5,03 %

Neuerdings ist das gleiche Produkt mit dem Smp. 148° von *Simonis* und *Remmert*²⁾ durch Oxydation von 9,10-Diphenylantracen erhalten worden, indem der Mesoring an den Kohlenstoffatomen 9 und 10 gesprengt wurde, ähnlich wie wir es oben für die Reduktion des Phenylmesothioanthracen-dihydrids angenommen haben, und wie es offenbar für die Oxydation des letzteren zutrifft. Durch die Bindung der Kohlenstoffatome 9 und 10 an eine, beziehungsweise zwei Phenylgruppen ist demnach die Festigkeit des Mesorings gelockert worden.

Wir konnten die Identität unseres Präparates mit dem o-Dibenzoylbenzol von *Simonis* und *Remmert* durch einen direkten Vergleich sowie durch den Smp. der Mischung sicherstellen, nachdem Herr Prof. Dr. *Simonis* die Güte gehabt hatte, uns eine Probe seines Präparates zu übersenden.

Fast alle der früher beschriebenen cyclischen Ätherester der Thio-benzilsäure geben unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure gelbe Produkte, die dem Benzaldehydderivat analog konstituiert sein dürften. Rein dargestellt wurde bisher nur noch das

9-Phenyl-mesothio-2-chlor-anthracen-9,10-dihydrid,



aus dem 2-(p-Chlorphenyl)-4,4-diphenyl-1,3-oxthiophanon-5 (dem Ätherester aus p-Chlorbenzaldehyd)³⁾ und zwar in ganz analoger Weise, wie das eingangs beschriebene (chlorfreie) Benzaldehydderivat. Das gelbe Rohprodukt (0,4 gr) wurde zur Reinigung einmal aus Aceton + Wasser, sodann noch dreimal in der Weise krystallisiert, dass

¹⁾ B. **9**, 32 (1876).

²⁾ B. **48**, 208 (1915).

³⁾ *Bistrzycki* und *Brenken*, Helv. **3**, 458 (1920).

man die Verbindung in Aceton löste, Alkohol bis zur beginnenden Ausfällung und dann noch etwas Wasser hinzusetzte. Mikroskopische, zu dichten, konzentrischen Büscheln vereinigte, gelbe Prismen; sie erweichen von 120° an und schmelzen von 124–126°. In der Siedehitze leicht löslich in Benzol, Chloroform oder Ligoïn, ziemlich leicht in Aceton oder Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Alle diese Lösungen fluorescieren grün. Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung mit brauner, schwach grünschimmernder Farbe auf, die beim Erwärmen in ein tiefes Violettbraun übergeht.

0,1497 gr Subst. gaben 0,4103 gr CO₂ und 0,0601 gr H₂O

0,1496 gr Subst. gaben 0,1108 gr BaSO₄

0,1498 gr Subst. gaben 0,0667 gr AgCl

C ₂₀ H ₁₃ SCl	Ber. C 74,85	H 4,09	S 10,00	Cl 11,06 %
	Gef. „ 74,75	„ 4,49	„ 10,17	„ 11,01 %

Die Stellung des Chloratoms ergibt sich aus dem für das Benzaldehydderivat oben angenommenen Schema der Bildungsweise.

Auch in diesem Falle wurde die Menge des Kohlenoxyds quantitativ bestimmt, die bei der Darstellung des Chlorproduktes abgespalten wurde. Sie erwies sich als semimolekular, was ungefähr der erhaltenen Ausbeute an dem chlorierten Körper entspricht.

0,2643 gr Subst. gaben 9,6 gr feuchtes CO (22,5°, 714 mm)

C₂₁H₁₃SCl – CO Ber. CO 7,63 % Gef. CO 3,85 %

Freiburg i. Uechtland, I. Chem. Lab. d. Universität.

Über Stilben-o-o'-dicarbonsäure

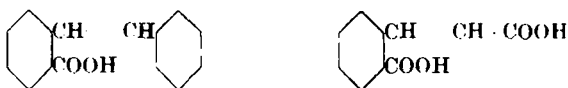
von

Paul Ruggli und R. Ernest Meyer.

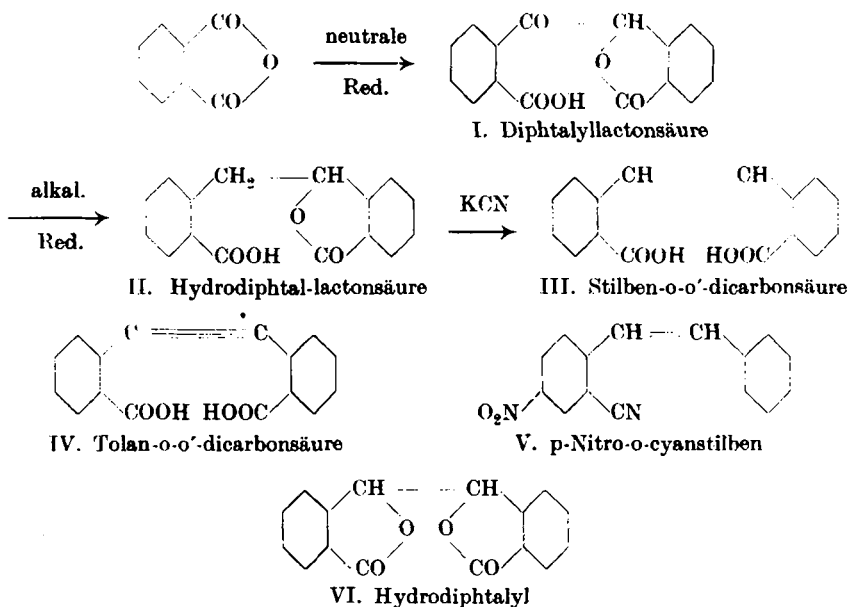
(28. XI. 21.)

Die vorliegende Arbeit behandelt eine Reihe von Derivaten der Stilben-o-o'-dicarbonsäure (Formel III), deren Studium wir von dem Gesichtspunkt aus unternahmen, zu prüfen, ob man ihre Äthylendoppelbindung in eine Acetylenbindung verwandeln kann, d. h. ob sich die noch unbekannte Tolan-o-o'-dicarbonsäure (IV) aus ihr gewinnen lässt. Verbindungen mit Carboxyl in Orthostellung zur Acetylengruppe sind unseres Wissens noch nicht bekannt; ihre Darstellung würde wegen der zu erwartenden Umlagerungen wie auch in anderer präparativer Hinsicht Interesse verdienen. Als Ausgangsmaterial für orthocarboxylierte

Acetylderivate des Typus $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{R}$ kommen neben der Stilbendicarbonsäure noch die beiden Säuren



Stilben-o-monocarbonsäure und Zimt-o-carbonsäure sowie ähnliche Verbindungen in Betracht, doch haben wir, abgesehen von einigen Versuchen mit p-Nitro-o-cyanstilben (V) uns zunächst nur mit der Stilben-o-o'-dicarbonsäure beschäftigt, welche nach der im experimentellen Teil beschriebenen Darstellungsmethode eine der leichtest zugänglichen o-o'-Verbindungen der Stilbenreihe geworden ist. Sie entsteht durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Hydrodiphtallactonsäure¹⁾ (Formel II), welche wir in sehr guter Ausbeute durch alkalische Zinkstaubreduktion von Diphtalyl-lactonsäure (I) erhielten²⁾; letztere wird nach A. Reissert³⁾ durch neutrale Zinkstaubreduktion des Phtalsäureanhydrids gewonnen.



Bei der Reduktion der Diphtalyl-lactonsäure entsteht in geringer Menge als Nebenprodukt Hydrodiphtalyl (Formel VI), da die Ketongruppe der Diphtalyl-lactonsäure

¹⁾ Hasselbach, A. **243**, 258 (1888); siehe auch Gabriel und Posner, B. **27**, 2503 (1894).

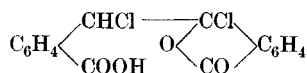
²⁾ Graebe und Schmalzigaug reduzierten Diphtalyl zu Hydro-diphtallactonsäure, A. **228**, 139 (1885).

³⁾ B. **46**, 1487 (1913).

bei der Reduktion die Stufe eines sekundären Alkohols durchläuft und dieser grosse Neigung zum Ringschluss mit der Carboxylgruppe besitzt; nur der alkalischen Reaktion ist es zu danken, dass diese Nebenreaktion hier keinen grösseren Umfang annimmt.

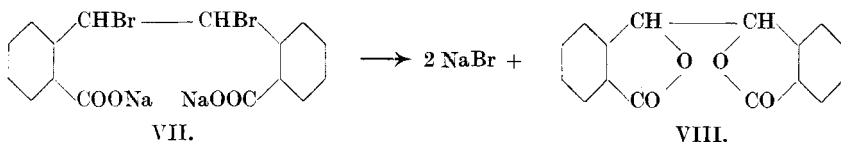
Die übliche Methode zur Einführung einer Acetylenbindung besteht bekanntlich in der Addition von Halogen an die Äthylenbindung und darauffolgender Abspaltung von zwei Molekeln Halogenwasserstoff; die praktische Ausführung ergab aber bei der Stilben-o-o'-dicarbonsäure eine Reihe von Ausweichreaktionen, welche in den meisten Fällen zu ringförmigen Verbindungen von lactonartiger Struktur führten. Hinsichtlich der Beziehungen zwischen offenen und lactoiden Formen möchten wir neben älteren hier zitierten Arbeiten namentlich auf die neuere Untersuchung von *A. Hantzsch* und *A. Schwiete*¹⁾ über Benzil-o-carbonsäuren hinweisen.

Die Chlorierung der freien Stilben-o-o'-dicarbonsäure²⁾ verläuft nicht einheitlich; wegen der Schwerlöslichkeit der Säure wurde die Reaktion in chloroformischer Suspension im Sonnenlicht ausgeführt, wobei ziemlich rasche Einwirkung erfolgte. In Tetrachlorkohlenstoff fand keinerlei Veränderung statt; diese hier und anderwärts³⁾ beobachtete Tatsache ist wohl der Grund, weshalb das Chloroform auch heute noch dem sonst wegen seiner Halogenbeständigkeit günstiger erscheinenden Tetrachlorkohlenstoff bei Chlorierungen vorgezogen wird. In Chloroform entstand neben reichlichen Mengen Harz ein Gemisch verschiedener Substanzen, unter denen ein leicht in Diphtalyl übergehendes Dichlorid analysiert wurde, dem möglicherweise die Formel



zukommt.

Sehr leicht wird das Natriumsalz der Stilbendicarbonsäure in wässriger Lösung bromiert, doch ist die Neigung des primär wohl entstehenden Dibromids (Formel VII) zur Bildung eines stabilen Fünfringes so gross, dass es spontan Natriumbromid abspaltet und in das entsprechende Dilacton, das Hydrodiphtalyl (VIII) übergeht.

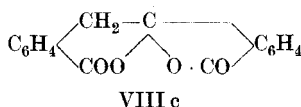
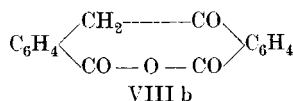
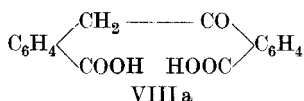


¹⁾ B. 49, 213 (1916).

²⁾ Mit Herrn *Paul Hubert* bearbeitet.

³⁾ Auch o-o'-Dinitrotolan z. B. wird in Tetrachlorkohlenstoff von Chlor selbst bei 100° nur wenig angegriffen, während in Chloroform schon bei 0° rasche Reaktion eintritt.

Hydrodiphtalyl tritt bei zahlreichen in dieser Gruppe von Orthoverbindungen beobachteten Reaktionen als Haupt- oder Nebenprodukt auf, wo irgend die Möglichkeit zu seiner Bildung gegeben ist. Seine Entstehung als Nebenprodukt bei der Reduktion von Diphtalylactonsäure (und Diphtalyl) zu Hydrodiphtal-lactonsäure wurde schon erwähnt. Ferner beobachtete *Ephraim*¹⁾, dass bei dem Versuch, Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure (VIIIa) mit Alkohol und Chlorwasserstoff oder über das Silbersalz mit Methyljodid zu verestern, sich statt des Esters ein inneres Anhydrid vom Smp. 260° bildet, für welches damals die Formel VIIIb in Betracht gezogen wurde; dasselbe Produkt erhielten *Gabriel* und *Leupold*²⁾ durch Erhitzen von Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure und zogen dafür neben der Säureanhydridformel noch die Formel VIIIc in Betracht; die Produkte beider Provenienz konnten wir als Hydrodiphtalyl



erweisen. Weiterhin ist auch das von *Ephraim* bei der Darstellung von Desoxybenzoïn-dicarbonsäure erhaltene Nebenprodukt³⁾ C₁₆H₁₀O₄ gleichfalls Hydrodiphtalyl, denn der Autor erhielt daraus durch Kalilauge eine Säure C₁₅H₁₂O₅, deren Smp. ca. 196° der Desoxybenzoïn-dicarbonsäure als „erster Schmelzpunkt“ zukommt. In *Richter's* Lexikon der Kohlenstoffverbindungen⁴⁾ sind also unter C₁₆H₁₀O₄ die Nummern 12 und 20 mit unter Hydrodiphtalyl zu registrieren, ebenso unter C₁₆H₁₂O₅ No. 34 mit unter Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure einzureihen.

Endlich konnten wir noch das schwerlösliche Nebenprodukt, welches bei der Darstellung von Phtalid durch Reduktion von Phtalimid nach *A. Reissert*⁵⁾ entsteht und bereits vom Autor als wahrscheinlich in die Reihe der Diphtalylverbindungen gehörig betrachtet wurde, als Hydrodiphtalyl nachweisen.

In der Hoffnung, den Ringschluss durch Verschliessung der Carboxylgruppen vermeiden zu können, untersuchten wir den Dimethylester der Stilbendicarbonsäure (IX), welcher sich leicht durch Einwirkung von Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure erhalten lässt. Derselbe addiert äusserst leicht Chlor, doch ist die Neigung zum Ringschluss auch hier so gross, dass das zu erwartende Dichlorid (X) selbst beim Arbeiten unter Eiskühlung spontan Methylchlorid abspaltet und in sein Monolacton, den Methylester einer Chlorhydrodiphtal-lactonsäure (XI) übergeht.

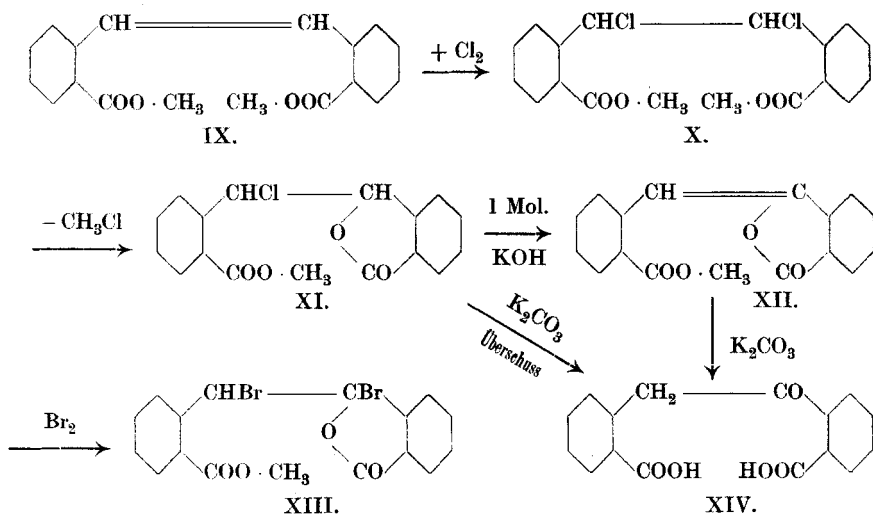
¹⁾ B. 24, 2823 (1891).

²⁾ B. 31, 2653 (1898).

³⁾ B. 24, 2827 (1891).

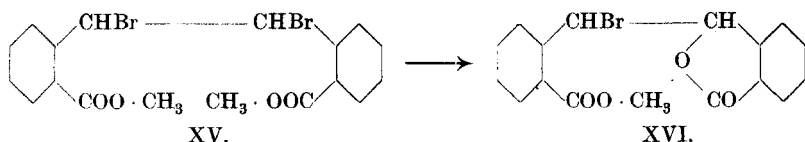
⁴⁾ III. Auflage.

⁵⁾ B. 46, 1489 (1913).



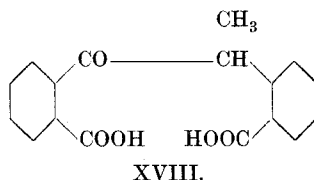
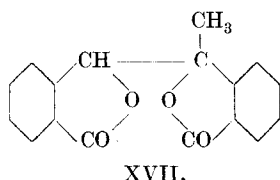
Aus dem Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-ester (XI) haben wir durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit einer Molekel Kaliumhydroxyd¹⁾ den Benzalphtalid-o-carbonsäure-methylester (XII) erhalten, welcher noch durch sein Dibromid (XIII) weiter charakterisiert wurde. Lässt man überschüssiges Alkali, am besten in Form von Kaliumcarbonat, auf Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-ester (XI) oder Benzalphtalid-o-carbonsäure-ester (XII) einwirken, so erhält man unter Verseifung und Aufspaltung des Lactonringes Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure (XIV), welche zweckmässig auf diese Weise dargestellt werden kann.

Addiert man zu Stilbendicarbonsäure-ester an Stelle von Chlor das schwerere Brom, so lässt sich aus dem Methylester (schlechter aus dem Äthylester) wenigstens in einer Ausbeute von 50 bis 70 % das normale Dibromid des Esters (Formel XV) in krystallisierter Form erhalten. Der Rest der Substanz geht auch hier unter Abspaltung von Methylbromid durch Lactonbildung verloren, indem sich der Ester einer Bromhydrodiphtal-lactonsäure (XVI) bildet.



¹⁾ Erhitzt man dagegen mit Pyridin auf 160°, so entsteht ein hochschmelzender, weiter unten näher besprochener Körper der gleichen Formel $C_{17}H_{12}O_4$. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff durch Kali oder Pyridin führt also zu verschiedenen Produkten.

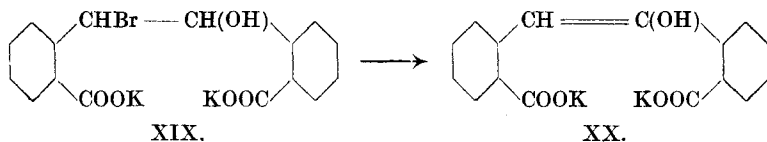
Erhitzt man letzteren wenig über den Smp. (133°), so findet Gasentwicklung statt, die aber nicht aus Methylbromid, sondern aus Bromwasserstoff besteht. Wir erwarteten daher, den Ester der Benzalptalido-o-carbonsäure (Formel XII) zu erhalten, den wir vorher auf anderem Wege dargestellt hatten. Die Substanz¹⁾ hat zwar die Formel $C_{17}H_{12}O_4$, ist aber schwer löslich und hochschmelzend (300—305°) und zeigt gegenüber Permanganat oder Brom keinen ungesättigten Charakter. Der Gedanke einer Polymerie lag daher nahe, doch gab die unter äusserster Ausnutzung der Löslichkeit in kochendem Pyridin ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung eher auf einfache Molekulargrösse stimmende Zahlen. Mit diesen Eigenschaften liesse sich die Formel eines Methyl-hydrodiphtalyls (XVII) vereinigen; ein solches sollte bei der Aufspaltung mit Alkali wahrscheinlich eine Methyldeoxybenzoindicarbonsäure (XVIII) geben. Wir erhielten bei diesem Versuch eine Säure vom Smp. 275—277°, deren Analyse auf gewöhnliche Desoxybenzoindicarbonsäure (XIV) stimmt, von welcher sie sich aber durch den Smp. unterscheidet.



Es wurde nun weiter das Verhalten des normalen Stilbendicarbonsäureester-dibromides (XV) gegen Alkalien und Amine untersucht, um womöglich durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu einer Acetylenverbindung zu gelangen. Beim Kochen mit einer, zwei oder vier Molekeln alkoholischem Kali wurden im wesentlichen zuerst die Estergruppen verseift und es entstanden Kaliumsalze noch bromhaltiger Säuren, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkohol der weiteren Einwirkung entzogen wurden. Es musste daher in wässrigem Alkohol gearbeitet werden, und die Reaktion verlief am einheitlichsten bei längerem Kochen mit überschüssigem Kaliumcarbonat. Es wurde in der Tat eine bromfreie Säure erhalten, doch war diese nicht die Tolandicarbonsäure (IV), sondern die um eine Molekel Wasser reichere Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure (XIV). Ihre Bildung ist offenbar so zu erklären, dass ein Bromatom durch Hydroxyl ersetzt wurde und das so entstehende Bromhydrin

¹⁾ Sie ist identisch mit dem aus Chlorhydrodiphtal-lactonsäureester und Pyridin erhaltenen Produkt.

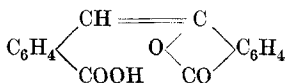
(XIX) durch Abspaltung von Bromwasserstoff entweder direkt oder über eine äthylenoxydartige Zwischenstufe in die Enolform (XX) der Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure übergang.



Es sei in diesem Zusammenhang an die systematischen Versuche von *Lossen*¹⁾ erinnert, welcher durch Einwirkung von Alkalien auf Substanzen mit der Gruppe CHBr—CHBr je nach den Bedingungen Ersatz von Brom durch Hydroxyl oder Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von Acetylderivaten beobachtete.

Die Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure ist schon von verschiedenen Autoren, zum Teil ohne gegenseitige Kenntnis ihrer Arbeiten, erhalten worden; da jedoch ihr Smp. verschieden angegeben wird, haben wir die meisten Angaben über diese Säure nachgeprüft. Wahrscheinlich isolierte als erster *Ador*²⁾ die Säure aus einem Gemisch von Nebenprodukten, die er bei der Darstellung von Diphtalyl aus Phtalsäurechlorid durch Erhitzen mit Silberpulver erhielt.

Dann erhielt sie *Hasselbach*³⁾ durch Erhitzen von Hydrodiphtalyl mit Kalilauge und nannte sie als Anhydrid der zuerst entstehenden, aber nur in Salzen beständigen Dioxydibenzylidicarbonsäure „Dehydro-dioxydibenzyl-diorthocarbonsäure“. Durch Erhitzen der Säure erhielt er wieder Hydrodiphtalyl. Später stellte *Ephraim*⁴⁾ die gleiche Säure aus Phenylessig-o-carbonsäure durch Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid her und gab ihr den endgültigen Namen Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure. Als Smp. wurde 238—239° angegeben, doch stellten *Gabriel* und *Leupold*⁵⁾ später fest, dass dieser Smp. einer bereits umgewandelten Verbindung angehört. Eine auf 240° erhitzte Probe Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure erwiesen die letztgenannten Autoren als ein Gemisch von Hydrodiphtalyl und einer einbasischen ungesättigten Säure, der Benzalptalid-o-carbonsäure



Sie erhielten durch Kochen von Hydrodiphtalyl und ebenso von Benzalptalid-o-carbonsäure mit Lauge wiederum Desoxybenzoïn-dicarbonsäure; dieselbe sinterte schon unterhalb 180°, erstarrte wieder, sinterte von neuem oberhalb 210° und schmolz gegen 230° zu einer gelben Flüssigkeit, in welcher erst gegen 240° die letzten Krystalle verschwanden. Trotz dieser Mitteilung wurde in den Handbüchern der Smp. 238° beibehalten. — Erwähnt sei noch, dass *Ephraim* die Ketongruppe der Desoxybenzoïn-dicarbonsäure mit Natriumamalgam zur sekundären Alkoholgruppe reduzierte, wobei sich sofort eine

¹⁾ A. 272, 127 (1892); 292, 295 (1896); 342, 112 (1905).

²⁾ A. 164, 253 (1872).

⁴⁾ B. 24, 2821 (1891).

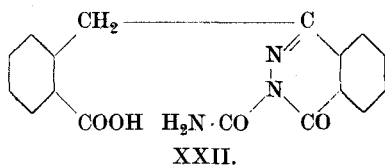
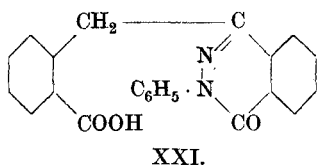
³⁾ A. 243, 266 (1888).

⁵⁾ B. 31, 2653 (1898).

Lactonsäure bildet; dieselbe wurde damals Toluylenhydrat-o-carbonsäure genannt und ist mit Hydrodiphtal-lactonsäure identisch. Zur Charakterisierung unserer verschiedenen Präparate haben wir auch das Oximidolacton vom Smp. 230° benutzt, welches von *Ephraim* durch Einwirkung von Hydroxylamin erhalten worden war.

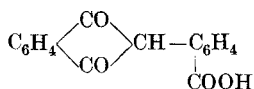
Die nach unserem Verfahren dargestellte Desoxybenzoïn-dicarbonsäure ist sehr rein; wir konnten mit unserem Präparat die Angaben von *Gabriel* und *Leupold* über die Umwandlung der Säure beim Erhitzen und über den Smp. im wesentlichen bestätigen; in dem auf 160° vorgewärmten Apparat begann die Säure bei 180° an den Wandungen zu sintern und schmolz bei 193° unter deutlicher Zersetzung; bei weiterem Erhitzen wurde die Probe sofort wieder fest, begann oberhalb 216° von neuem zu sintern, schmolz zum Teil bei 222° und vollständig bei 245°. Der unscharfe, etwas wechselnde Smp. rührt daher, dass beim Erhitzen zwei verschiedene Körper, Hydrodiphtalyl und Benzalptalid-o-carbonsäure, entstehen. Einige Zeit auf 180° erhitzt, geht die Säure in Hydrodiphtalyl über, was wir durch die Mischprobe bestätigten.

Endlich haben wir die Säure noch durch Darstellung zweier Phthalazone gekennzeichnet; bei Einwirkung von Phenylhydrazin geht sie in 1-Benzyl-o-carbonsäure-3-phenylphthalazon (XXI), bei Einwirkung von Semicarbazid in 1-Benzyl-o-carbonsäure-3-carbamidphthalazon (XXII) über.



Lässt man auf das Dibromid des Stilbendicarbonsäure-esters (XV) vier Molekeln Natriumäthylat unter den verschiedensten Bedingungen von Konzentration und Temperatur einwirken, so erhält man Alkalisalze eines Säuregemisches, dessen Trennung sich als recht umständlich erwies, zumal mehrere der in Betracht kommenden Substanzen infolge ihrer Neigung zur Laktonbildung keinen scharfen Smp. besitzen und daher nur durch Analyse und ihre übrigen Eigenschaften charakterisiert werden konnten. Aus dem genannten Grunde wurde auch bei der Aufarbeitung jede Erwärmung möglichst vermieden, soweit wenigstens die freien Säuren in Betracht kamen. Durch fraktionierte Fällung mit Säure, durch teilweise Lösung in Äther und durch Krystallisation der Bariumsalze wurden mehrere anscheinend einheitliche Präparate erhalten. Eines derselben gab auf Desoxybenzoïn-dicarbonsäure stimmende Zahlen; bei einer in Äther schwerlöslichen kleinen Fraktion wurden für Tolandicarbonsäure stimmende Analysenzahlen gefunden, doch reichte die Menge nicht zur weiteren Untersuchung aus; von dem isomeren Monolacton (Benzalptalid-o-carbonsäure) und Dilacton

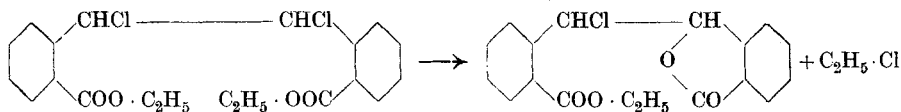
(Hydrodiphtalyl) war sie nach ihren Eigenschaften sicher verschieden, doch könnte noch eine Indandionformel



in Betracht kommen.

Um die Einwirkung tertiärer Amine auf das Dibromid des Stilbendicarbonsäure-esters (XV) zu untersuchen, liessen wir Pyridin und Triäthylamin einwirken. Pyridin spaltet nicht Bromwasserstoff, sondern Brom ab unter Rückbildung des Stilbendicarbonsäure-esters; wasserfreies Triäthylamin, das als starke aliphatische Base zuweilen bessere Resultate gibt, wirkt erst gegen 170° und dann in gleicher Weise wie Pyridin. Diese Beobachtung erklärt sich durch die von *P. Pfeiffer*¹⁾ gefundene Regel, dass von den beiden stereoisomeren Stilbendibromiden nur das tiefer schmelzende (β -)Dibromid Bromwasserstoff abspaltet, während das höher schmelzende (α -)Dibromid bei Einwirkung von Pyridin oder oft auch durch Alkali unter Abspaltung von Brom wieder in das betreffende Stilben zurückverwandelt wird. Da nun sehr oft, auch in dem von uns untersuchten Fall, nur ein Dibromid (wohl das höherschmelzende) erhältlich ist, so versprach eine weitere Untersuchung der Bromide keinen Erfolg.

Wir kehrten daher zu den Dichloriden zurück und suchten die beim Methyl ester beobachtete unerwünschte Ringschliessung (Formel X \rightarrow XI) durch Verwendung schwererer Estergruppen zu vermeiden. Der Äthylester geht bei Einwirkung von Chlor unter analoger Abspaltung von Äthylchlorid in Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-äthylester über:

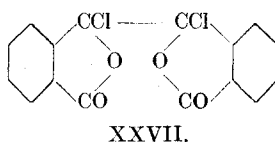
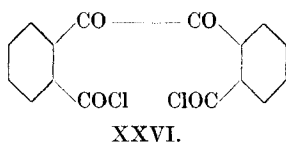
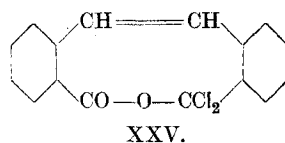
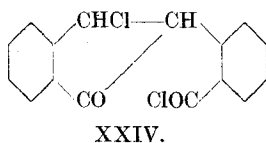
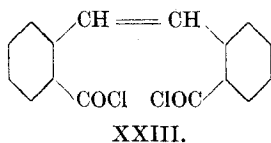


Vom Amylester konnten wir bei der Chlorierung auch unter guter Kühlung nur ein helles Harz erhalten; der auftretende Geruch nach flüchtigen Amylverbindungen weist auch hier auf Abspaltung von Amylchlorid hin. Auch aus dem Phenylester wurden bei zahlreichen Versuchen keine krystallisierten Chloride erhalten.

In der Hoffnung, bei andern Derivaten fassbare Chloradditionsprodukte zu erhalten, stellten wir mit Hilfe von Thionylchlorid das

¹⁾ B. 45, 1810 (1912).

krystallisierte Säurechlorid (XXIII) und aus diesem das Amid, Anilid und Methylanilid dar, erhielten aber aus den Stickstoffverbindungen nur harzige Chlorierungsprodukte. Da in den letzteren Fällen die leichte Substituierbarkeit der Anilidgruppe störend sein konnte, untersuchten wir noch das p-Brommethylanilid, aber mit gleichem Ergebnis.



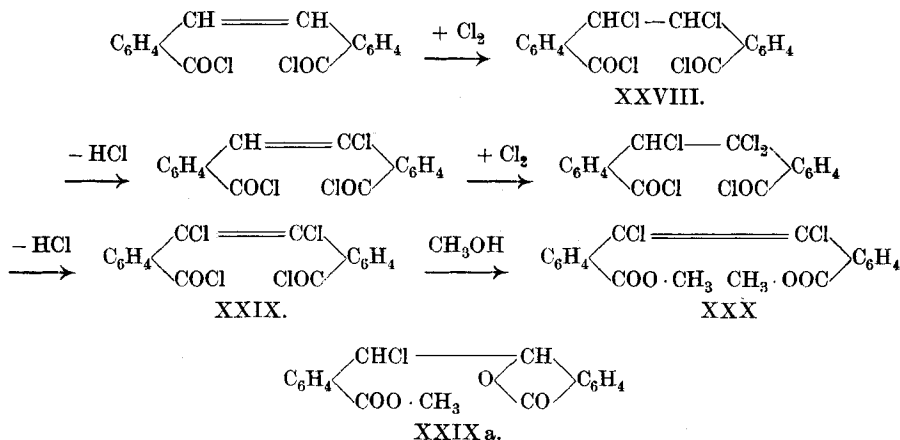
Da das Säurechlorid von kaltem wässrigem Alkali nur sehr langsam angegriffen wird, haben wir ausser der offenen Formel (XXIII) noch die cyclische Formel (XXIV) in Betracht gezogen, mit Rücksicht auf die Tatsache, dass es *A. Hantzsch* und *A. Schwiete*¹⁾ gelang, von der Benzil-o-o'-dicarbonsäure ein offenes reaktionsfähiges Säurechlorid (XXVI) und ein lactoides reaktionsträges Chlorid (XXVII) zu isolieren. Letzteres unterscheidet sich, wie die genannten Autoren feststellten, von der offenen Form z. B. dadurch, dass es aus Alkohol unverändert umkrystallisierbar ist. Unser Säurechlorid geht nun aber schon bei raschestem Umkrystallisieren aus Methylalkohol sofort vollständig in den Dimethylester der Stilbendicarbonsäure über, weshalb wir ihm die offene Formel XXIII erteilen. Eine ringförmige Verbindung der Formel XXIV sollte hierbei den Monomethylester einer Phenylchlorindanon-carbonsäure ergeben, dessen Ring beständig sein müsste, da er kein eigentliches Lacton ist. Eine weitere Ringformel XXV, welche an die von *E. Ott*²⁾ studierten ringförmigen Chloride halogenierter Maleinsäuren erinnert, ist im vorliegenden Fall schon durch ihren grossen Ring unwahrscheinlich, zumal es sich wohl um eine Transform handelt.

Wir liessen nun auf das Säurechlorid Chlor einwirken, weil hier keine Gefahr einer Lactonisierung vorliegt, wenigstens solange die Säure-

¹⁾ B. 49, 217, 223 (1916).

²⁾ A. 392, 245 (1912).

chloridgruppe erhalten bleibt. In der Tat weist das Ergebnis auf folgenden Reaktionsverlauf hin¹⁾:



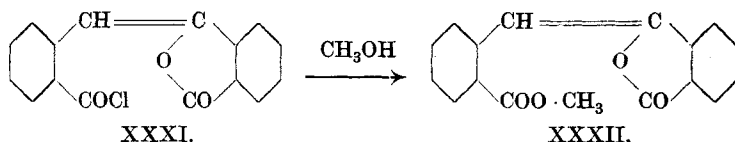
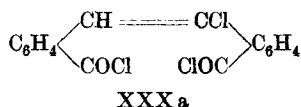
Bei der Chlorierung in der Wärme konnten wir das Endprodukt (XXIX) nach Umsetzung mit Methylalkohol als Ester der Dichlorstilben-o-o'-dicarbonsäure (XXX) fassen, dessen Konstitution daraus hervorgeht, dass das an der Äthylenbindung haftende Chlor im Gegensatz zu den in dieser Arbeit beschriebenen Additionsprodukten nicht reaktionsfähig ist. Wir gedenken die Einwirkung von Zinkstaub und ähnlichen Mitteln auf diese Verbindung zu untersuchen. In der Kälte erhielten wir ein anderes Produkt, welches jedenfalls einer früheren Reaktionsstufe (XXVIII) entspricht, da es bei Umsetzung mit Methylalkohol in Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester (XXIX a) übergeht, welcher auch durch Chloraddition an Stilbendicarbonsäure-ester unter Abspaltung von Methylchlorid erhalten wurde.

Endlich haben wir noch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure untersucht. Desoxybenzoïn wird durch Phosphorpentachlorid bekanntlich in Monochlorstilben²⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{C}_6\text{H}_5$ übergeführt, indem es entweder von vornherein als Enol reagiert oder indem sich zuerst ein Dichlorid $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ bildet, welches Chlorwasserstoff abspaltet. Bei analogem Reaktionsverlauf war aus Desoxybenzoïn-dicarbonsäure das Säure-

¹⁾ Wir gingen dabei in Erinnerung an die Tatsache vor, dass z. B. Bernsteinsäure-anhydrid bei durchgreifender Bromierung in Dibrommaleïnsäure-anhydrid $\begin{array}{c} \text{BrC} - \text{CO} \\ \text{BrC} - \text{CO} \end{array} \text{O}$ übergeht; allerdings ist hier jedenfalls ein Einfluss des Ringes anzunehmen.

²⁾ Zinin, A. 149, 376 (1869).

chlorid der Chlorstilben-o-o'-dicarbonsäure (XXX a) zu erwarten, in welchem auch nach Verwandlung der Säurechloridgruppen in Estergruppen keine Lactonisierung mehr zu erwarten war, da das mittlere Chlor an einer Doppelbindung steht. Der Versuch zeigte aber, dass die eine der wohl zunächst gebildeten Säurechloridgruppen mit der Mittelgruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ beziehungsweise $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$ einen Lactonring schliesst, bevor die letztere Zeit hat, ihrerseits mit Phosphorpentachlorid zu reagieren, so dass ein Monolacton (XXXI) entsteht, welches wir in Form seines Methylesters (XXXII) d. h. als Benzalptalid-o-carbonsäure-ester isolierten.



Dieser Ester stimmte in jeder Hinsicht mit dem oben von uns auf anderem Wege erhaltenen Benzalptalid-o-carbonsäure-ester überein, auch die Dibromide wurden identifiziert. Zum Schlusse verweisen wir hinsichtlich einer Reihe weiterer Substanzen, die hier nicht mehr besprochen werden sollen, auf den experimentellen Teil.

Ob die Stilben- oder Desöxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure sich zur direkten Einführung der dreifachen Bindung eignen, erscheint nach unseren Versuchen zweifelhaft, doch soll die Frage auf ganz anderem Wege weiter verfolgt werden. Auch die Stilben monocarbonsäure dürfte zu Versuchen in dieser Richtung besser geeignet sein, da sie bei weitem nicht so leicht lactonisiert wird. Schon *Gabriel* und *Posner*¹⁾ haben auf die Verschiedenheit einiger o-Carbonsäuren in dieser Hinsicht aufmerksam gemacht; so geht die Zimt-o-carbonsäure beim Schmelzen sofort in ein Lacton über, die Stilben-o-o'-dicarbonsäure erst bei längerem Erwärmen über den Smp.; die Stilben-o-monocarbonsäure dagegen ist sogar grösstenteils unzersetzt (d. h. ohne Lactonisierung) destillierbar. Diese Unterschiede werden wohl mit einer räumlich grösseren oder geringeren Entfernung des Carboxyls von der Äthylengruppe zusammenhängen.

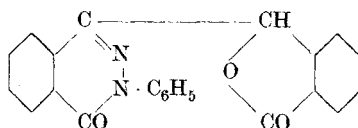
¹⁾ B. 27, 2506 (1894).

Experimentelles.

Diphtalyl-lactonsäure (I).

Die Darstellung erfolgt nach *Reissert*¹⁾ durch Reduktion von Phtalsäure-anhydrid mit Zinkstaub in neutraler wässrig-alkoholischer²⁾ Lösung in Gegenwart von Calciumchlorid. Man kann auf diese Weise 1 kg Phtalsäure-anhydrid in einem Tag verarbeiten; nur ist im Interesse der Ausbeute darauf zu achten, dass das Anhydrid keine oder möglichst wenig freie Phtalsäure enthält. — Ein Versuch, die Diphtalyl-lactonsäure zu verestern, ergab hauptsächlich Diphtalyl; wir haben sie daher durch ihr Phtalazon näher charakterisiert.

Phtalazon aus Diphtalyl-lactonsäure (1-Phtalido-3-phenylphtalazon).



2 gr durch Umfällen aus alkalischer Lösung mit Säure gereinigte Diphtalyl-lactonsäure werden mit 3 gr Phenylhydrazin in 50 cm³ Alkohol zwei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die Säure löst sich langsam auf und beim Stehen über Nacht krystallisiert eine geringe Menge des Phtalazons in feinen Nadelchen. Das Reaktionsprodukt wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure vollständig gefällt und zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mehrere Male mit verdünnter Salzsäure, dann zur Entfernung unangegriffener Diphtalyl-lactonsäure mit Ammoniak gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Weisse, seidenglanzende, verfilzte Nadeln vom Smp. 207°.

0,2022 gr Subst. gaben 0,5512 gr CO₂ und 0,0738 gr H₂O

0,1258 gr Subst. gaben 9,8 cm³ N₂ (27°, 714 mm)

C ₂₂ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. C 74,56	H 3,98	N 7,93 %
	Gef. „ 74,37	„ 4,08	„ 8,02 %

Hydrodiphtal-lactonsäure³⁾ (II).

Nachdem die Diphtalyl-lactonsäure bequem zugänglich geworden ist⁴⁾, stellt diese das beste Ausgangsmaterial für Hydrodiphtal-lacton-

¹⁾ B. **46**, 1487 (1913). Vergl. auch *Ador*, A. **164**, 233 (1872); *Graebe und Schmalzigaug*, A. **228**, 134 (1885).

²⁾ Wir beobachteten während der Reaktion Geruch nach Acetaldehyd.

³⁾ *Wislicenus*, B. **17**, 2181 (1884); *Graebe und Schmalzigaug*, A. **228**, 138 (1885); *Hasselbach*, A. **243**, 253 (1888); *Ephraim*, B. **24**, 2825 (1891); *Gabriel und Posner*, B. **27**, 2502 (1894); *Graebe und Trümpy*, B. **31**, 376 (1898).

⁴⁾ *Reissert*, B. **46**, 1487 (1913).

säure dar. In einem mit Bunsenventil verschlossenen Literkolben löst man 25 gr Diphtalyl-lactonsäure in 500 cm³ 6-proz. Natronlauge und gibt zu der gelben Lösung 40 gr Zinkstaub hinzu. Unter oftmaligem Umschwenken erhitzt man acht Stunden auf dem kräftig siedenden Wasserbad. Nach beendeter Reaktion wird die nunmehr farblose Lösung durch ein Filter von Baumwollstoff abgesaugt und sofort (wegen der Oxydierbarkeit in alkalischer Lösung) unter Rühren mit mässig verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Hydrodiphtal-lactonsäure in farblosen Krystallen ausfällt. Die abfiltrierte Säure wird nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst, wobei meist etwas Hydrodiphtalyl ungelöst zurückbleibt. Die hiervon getrennte Lösung gibt bei vorsichtigem Ansäuern eine Hydrodiphtal-lactonsäure, die zuweilen infolge Aufspaltung des Lactonringes etwas Stilbendicarbonsäure enthält, was bei beabsichtigter Darstellung der letzteren eher günstig ist. Nach Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, in welchem die Stilbendicarbonsäure schwer löslich ist, zeigt die Hydrodiphtal-lactonsäure den Smp. 198,5°. Ausbeute 20 gr = 85% der Theorie.

Hydrodiphtal-lactonsäure-methylester.

5 gr Hydrodiphtal-lactonsäure werden in 100 cm³ Methylalkohol unter Zusatz von 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure acht Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Aus der filtrierten Lösung krystallisiert über Nacht der Ester fast vollständig aus. Nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet er farblose spröde Nadeln von Smp. 115°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in Methyl- oder Äthylalkohol und Petroläther, schwerer in Äther.

0,2072 gr Subst. gaben 0,5499 gr CO₂ und 0,1003 gr H₂O

C ₁₇ H ₁₄ O ₄	Ber. C 72,32	H 5,00 %
	Gef. „ 72,40	„ 5,41 %

Derselbe Ester wird erhalten, wenn man Hydrodiphtal-lactonsäure durch Erwärmen mit Thionylchlorid in das schön krystallisierende Säurechlorid überführt und dieses mit Methylalkohol umsetzt.

Hydrodiphtal-lactonsäure-äthylester

wurde analog aus dem Säurechlorid und Äthylalkohol dargestellt; er zeigt den Smp. 76°.

0,2033 gr Subst. ergaben 0,5419 gr CO₂ und 0,1022 gr H₂O

C ₁₈ H ₁₆ O ₄	Ber. C 72,95	H 5,45 %
	Gef. „ 72,70	„ 5,62 %

Hydrodiphtal-lactonsäure-amid

wurde aus dem Säurechlorid und wässrigem Ammoniak als schwerlöslicher Niederschlag erhalten. Aus viel Alkohol krystallisiert es bei langsamem Erkalten in körnigen Krystallen, bei raschem Abkühlen in feinsten Nadelchen; Smp. 227—228°.

0,2306 gr Subst. gaben 10,91 cm³ N₂ (20°, 738 mm)

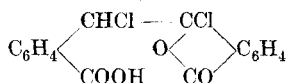
C₁₆H₁₃O₃N Ber. N 5,26 % Gef. 5,23 %

Stilben-o-o'-dicarbonsäure (III).

Dieselbe wird durch Aufspaltung des Lactonringes der Hydrodiphtal-lactonsäure gewonnen, nach *Hasselbach*¹⁾ mit Kaliumcyanid, nach *Gabriel und Posner*²⁾ mit Kalilauge. Wir haben die erstere Methode vorgezogen; da aber bei der optimalen Temperatur kein eigentliches Schmelzen, sondern nur ein Zusammensintern der Masse stattfindet, haben wir zur Erzielung einer möglichst grossen Heizfläche folgende Ausführungsform gebraucht: 50 gr auf dem Wasserbad gut getrocknete und fein gepulverte Hydrodiphtal-lactonsäure werden mit 120 gr gepulvertem Kaliumcyanid gut vermischt und in eine Reihe von Reagenzgläsern gebracht, so dass diese knapp zur Hälfte gefüllt sind. Man bindet sie zu einem Paket zusammen und hängt sie in das Ölbad, wo sie vier Stunden auf 215—230° erwärmt werden. Nach Entfernung des anhaftenden Öles wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure die rohe Säure gefällt, wieder in etwa 3-proz. Natronlauge gelöst, eine Viertelstunde mit Tierkohle geschüttelt, filtriert, nochmals mit verdünnter Säure ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Der Smp. liegt, rasch bestimmt, bei 263—265°; die Ausbeute beträgt in dieser Ausführungsform 83% der Theorie.

Chlorierung der freien Stilbendicarbonsäure. (Bearbeitet von P. Hubert.)

4 gr Säure wurden in 100 cm³ Chloroform suspendiert, und in diese Mischung wird $\frac{3}{4}$ Stunden Chlor eingeleitet; nach halbtägigem Stehen im Sonnenlicht wurde vom Ungelösten abfiltriert. Die Lösung ergab nach Verdunsten und Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln neben Harz eine geringe Menge eines leicht löslichen, bei 177° (ins Bad eingetaucht) schmelzenden Dichlors, für welches die Formel



¹⁾ A. 243, 258 (1888).

²⁾ B. 27, 2503 (1894).

wahrscheinlich ist, da es beim Smp. unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in Diphtalyl übergeht (Smp. 331°, Mischprobe).

0,1188 gr Subst. gaben 0,1009 gr AgCl
 $C_{16}H_{10}O_4Cl_2$ Ber. Cl 21,07 % Gef. Cl 21,01 %

Der bei der Chlorierung ungelöst gebliebene Anteil (1,8 gr) war ein Gemisch mehrerer Körper; die Aufarbeitung ergab neben etwas unveränderter Stilbendicarbonsäure und 0,2 gr des oben genannten Dichlorids noch ein schwer lösliches Dichlorderivat vom Smp. ca. 280° und ein Monochlorderivat vom Smp. 253°, die aber nach der Analyse noch nicht rein waren.

Bromierung des stilbendicarbonsauren Natriums; Hydrodiphtalyl (VI).

Eine Mol. Stilben-o-o'-dicarbonsäure wird in der für zwei Mol. berechneten Menge Natronlauge gelöst und die eventuell filtrierte Lösung mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Sofort fällt ein schmutzig gelber Niederschlag aus, welcher aus viel kochendem Alkohol umkrystallisiert reines Hydrodiphtalyl ergibt; ungelöst bleiben hierbei geringe Mengen eines noch höher schmelzenden Körpers. Von den verschiedenen Literaturangaben über den Smp. des Hydrodiphtalyls können wir als die genaueste die Angabe von *Gabriel und Leupold*¹⁾ bestätigen, dass dasselbe gegen 240° zu sintern beginnt und vollständig bei 255° bis 257° schmilzt.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diäthylester und -monoäthylester.

1. Der Diäthylester wurde von *Hasselbach*²⁾ aus dem Disilbersalz durch Erhitzen „mit einer zur völligen Umsetzung nicht ganz ausreichenden Menge Jodäthyl“ dargestellt. Unter diesen Umständen erhält man aber, wie zu erwarten, ein Gemisch von Di- und Monoäthylester; dasselbe lässt sich übrigens leicht trennen durch Auskochen mit wenig Petroläther (Sdp. 70–80°), worin der Monoäthylester schwerer löslich ist. Letzterer schmilzt, wiederholt aus alkoholhaltigem Petroläther umkrystallisiert, bei 138–139°.

0,1114 gr Subst. gaben 0,2964 gr CO₂ und 0,0557 gr H₂O

$C_{18}H_{16}O_4$ Ber. C 72,97 H 5,41 %
 Gef. „ 72,56 „ 5,60 %

Aus dem Petroläther krystallisiert der Diäthylester.

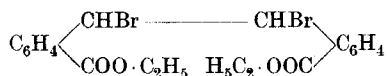
2. Das weiter unten beschriebene Säurechlorid wird kurz mit Äthylalkohol gekocht; beim Stehen krystallisiert der Diäthylester, Smp. 79–80°.

3. Am einfachsten stellt man den Diäthylester dar, indem man 10 gr Stilbendicarbonsäure mit 120 cm³ absolutem Alkohol und 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure sechs Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei langsam Lösung eintritt. Über Nacht krystallisiert der Ester aus; die Abscheidung wird durch Eiskühlung vervollständigt. Durch Umkrystallisieren aus 50 cm³ Alkohol erhält man 9,5 gr reinen Diäthylester vom Smp. 79–80°. Aus der ursprünglichen Mutterlauge lässt sich mit Wasser noch ein Nebenprodukt von sauren Eigenschaften fällen.

¹⁾ B. 31, 2646 (1898).

²⁾ A. 243, 259, 262 (1888).

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diäthylester-dibromid.

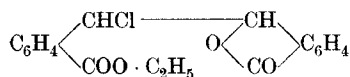


Eine mit Eis gekühlte Lösung von 1,2 gr Brom in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wird zu einer Lösung von 2,43 gr Stilbendicarbonsäure-ester in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung und Umschwenken in dünnem Strahl hinzugegeben. Das Brom verschwindet fast sofort, und es scheidet sich ein Öl an den Wänden ab, welches beim Reiben zu farblosen Krystallen erstarrt. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt; die Ausbeute beträgt nur 1,75 gr. Die Mutterlauge hinterlässt eine gelbe honigartige Masse, welche beim Verreiben mit Äther nur noch wenige Krystalle gibt. Das Dibromid zeigt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 162°.

0,1633 gr Subst. gaben 0,1260 gr AgBr
 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$ Ber. Br 33,02 % Gef. 32,83 %

Wenige Grad über dem Smp. erfolgt Gasentwicklung (Äthylbromid), worauf die Masse wieder fest wird.

Äthylester der Chlorhydrodiphtallactonsäure.



5 gr Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diäthylester werden mit 15 cm³ Schwefelkohlenstoff übergossen, und dazu wird 30 Minuten lang ein ziemlich rascher Chlorstrom eingeleitet, wobei Lösung und geringe Erwärmung eintritt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdunstet und hinterlässt eine Krystallmasse, welche durch Waschen mit wenig Äther vom anhaftenden Öl befreit wird. 1,8 gr; aus 30 cm³ Alkohol umkrystallisiert farblose glänzende Stäbchen vom Smp. 143°. Mässig löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

0,1596 gr Subst. gaben 0,3815 gr CO₂ und 0,0652 gr H₂O
 0,1299 gr Subst. gaben 0,0560 gr AgCl
 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Cl}$ Ber. C 65,34 H 4,57 Cl 10,72 %
 Gef. „ 65,20 „ 4,57 „ 10,66 %

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-dimethylester (IX).

20 gr Stilbendicarbonsäure werden mit 350 cm³ absolutem Methanol und 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden am Rück-

flussskühler gekocht, wobei sich die Säure innerhalb der ersten Stunde auflöst. Beim Stehen über Nacht krystallisiert der Ester fast quantitativ aus. Er wird abgesaugt und aus 250 cm³ Methylalkohol umkrystallisiert. Lange farblose Nadeln vom Smp. 101—102°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, heissem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, etwas schwerer in kaltem Äther oder warmem Petroläther.

20,285 mgr Subst. gaben 54,135 mgr CO₂ und 10,620 mgr H₂O

C₁₈H₁₆O₄ Ber. C 72,94 H 5,45 %

Gef. „ 72,79 „ 5,86 %

Chlorierung des Stilbendicarbonsäure-dimethylesters; Methylester der Chlorhydrodiphtal-lactonsäure (XI).

10 gr Stilbendicarbonsäure-dimethylester werden mit 20 cm³ Chloroform übergossen; dazu wird acht Minuten rasch, dann noch zehn Minuten langsam Chlor eingeleitet, wobei Selbsterwärmung auftritt. (Bei kürzerem Einleiten entstehen schwer krystallisierende Gemische.) Beim Verdunsten findet meist von selbst Krystallisation statt, andernfalls tritt dieselbe beim Anreiben mit etwas Äther ein. Die mit wenig Äther gewaschenen Krystalle (8,1 gr; in der Mutterlauge sind noch geringe Mengen anderer krystallisierbarer Substanzen) werden aus 180 cm³ Methylalkohol oder aus Benzol-Petroläther unter Reiben mit dem Glasstab umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren lag der Smp. konstant bei 136,5—137,5°. Dicke glasglänzende, gut ausgebildete Krystalle.

0,2006 gr Subst. gaben 0,4754 gr CO₂ und 0,0718 gr H₂O

20,190 mgr Subst. gaben 47,485 mgr CO₂ und 7,570 mgr H₂O

19,740 mgr Subst. gaben 46,795 mgr CO₂ und 8,075 mgr H₂O

0,1217 gr Subst. gaben 0,0538 gr AgCl

C₁₇H₁₃O₄Cl Ber. C 64,45

H 4,14

Cl 11,20 %

Gef. „ 64,65; 64,14; 64,65 „ 4,01; 4,20; 4,58; „ 10,94 %

(Die um CH₂ reichere Formel CH₃ · OOC · C₆H₄ · CCl = CH · C₆H₄ · COO · CH₃ würde erfordern C65,34; H4,57; Cl10,76). Gegen neutrales Permanganat in Aceton und gegen Soda-Permanganat in wässrigem Alkohol ist die Substanz in der Kälte beständig.

Eine Chlorierung des Stilbendicarbonsäure-esters unter Kühlung mit Eis-Kochsalz ergab dieselbe Substanz.

Beim Erhitzen des Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-esters mit Pyridin auf 160° (zwei Stunden) entsteht die weiter unten beschriebene hochschmelzende (300—305°) Verbindung C₁₇H₁₂O₄.

*Benzalptalid-o-carbonsäure-methylester*¹⁾ (XII).

3,17 gr ($\frac{1}{100}$ Mol.) Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester (vergleiche oben) wird in 100 cm³ heissem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,56 gr ($\frac{1}{100}$ Mol.) Kaliumhydroxyd in 10 cm³ Methylalkohol versetzt, worauf man gut umschwenkt. Unter Rotfärbung tritt sofort neutrale Reaktion ein. Man lässt teilweise verdunsten und setzt zur völligen Ausscheidung des Reaktionsproduktes vorsichtig Wasser hinzu. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert stark glänzende farblose Nadeln von konstantem Smp. $123\frac{1}{2}$ —125°; halogenfrei. (Die Mutterlaugen enthalten noch einen leichter löslichen Körper vom Smp. ca. 114—117°.)

21,555 mgr Subst. gaben 57,295 mgr CO₂ und 8,690 mgr H₂O

C ₁₇ H ₁₂ O ₄	Ber. C 72,83	H 4,32 %
	Gef. „ 72,50	„ 4,51 %

Dibromid des Benzalptalid-o-carbonsäure-methylesters; (Dibrom-hydrodiphtal-lactonsäure-methylester) (XIII).

2,8 gr Benzalptalid-o-carbonsäure-methylester werden in 15 cm³ Chloroform kalt gelöst und etwa 5 gr Brom (grosser Überschuss) in 5 cm³ Chloroform unter Umschwenken rasch zugetropft, wobei geringe Selbsterwärmung eintritt. Man lässt, da die Reaktion langsam verläuft, etwa acht Stunden verschlossen stehen, wobei Belichtung günstig ist. Bei der Verdunstung hinterbleiben harte Krystalle, welche mit Äther gewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert werden. Dicke Krystalle, welche rasch erhitzt bei 221—222° schmelzen.

0,1606 gr Subst. gaben 0,1372 gr AgBr
C ₁₇ H ₁₂ O ₄ Br ₂ Ber. Br 36,33 % Gef. 36,35 %

Dibromid des Stilben-o-o'-dicarbonsäure-dimethylesters (XV).

Man löst unter schwachem Erwärmen 6,8 gr Stilbendicarbonsäure-dimethylester in 90 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und lässt auf etwa 40° erkalten, so dass der Ester nicht auskrystallisiert. Dann gibt man auf einmal eine Lösung von 4 gr Brom in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff hinzu und reibt die Gefässwände mit dem Glasstab, wodurch das Dibromid rasch zu krystallisieren beginnt. Unter öfterem Umrühren lässt man vier bis fünf Stunden, jedoch nicht länger, stehen und saugt ab. Die Verarbeitung der Mutterlauge ist beim nächsten Präparat beschrieben. Das Rohprodukt, 5,3 bis 7 gr, krystallisiert man rasch aus heissem Eisessig um (1 gr : 20 cm³).

¹⁾ Die freie Säure wurde von Gabriel und Leupold erhalten. B. 31, 2653 (1898).

Farblose dicke Krystalle, welche bei 198° unter Gasentwicklung (wohl Methylbromid) schmelzen; leicht löslich in Chloroform, noch gut löslich in heissem Benzol, Toluol und Eisessig, wenig löslich in Alkohol.

0,1744 gr Subst. gaben 0,3026 gr CO_2 und 0,0568 gr H_2O

0,1469 gr Subst. gaben 0,1220 gr AgBr

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$	Ber. C 47,36	H 3,54	Br 35,06 %
	Gef. „ 47,32	„ 3,64	„ 35,34 %

Methylester der Bromhydrodiphtal-lactonsäure (XVI).

Die bei der Darstellung des oben genannten Ester-dibromids verbleibende Tetrachlorkohlenstoff-mutterlauge wird grösstenteils abdestilliert und der Rückstand in eine Schale gegossen, wo er zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Nach völligem Trocknen auf Ton verrührt man die feingepulverte Masse rasch mit kaltem Chloroform, 1 cm^3 für je ein Gramm, und lässt die filtrierte Lösung (Aufarbeitung des ungelösten Restes siehe nächstes Präparat) ruhig an einem kühlen Ort verdunsten. Es scheiden sich grosse farblose Krystalle aus, welche durch nochmalige Krystallisation aus kaltem verdunstendem Chloroform rein erhalten werden. Kleine Krystalle für die Analyse erhält man besser aus verdunstendem Benzol und Aufbewahren im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Dieselben schmelzen bei 133° und schäumen wenig oberhalb des Smp. auf, worauf sie wieder fest werden und erst bei ca. 300° wieder schmelzen. (Vergleiche nächstes Präparat.)

Der 133° -Körper ist leicht löslich in kaltem Chloroform, noch gut löslich in Benzol, schwerer in Alkohol. Bei längerem Kochen mit Alkohol geht er jedoch zum Teil in den 300° -Körper über, indem er Bromwasserstoff abspaltet.

0,1538 gr Subst. gaben 0,3186 gr CO_2 und 0,0518 gr H_2O

0,1442 gr Subst. gaben 0,0760 gr AgBr

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$	Ber. C 56,49	H 3,63	Br 22,15 %
	Gef. „ 56,51	„ 3,77	„ 22,43 %

Die Substanz bildet mit einer Molekel Benzol ein Additionsprodukt vom Smp. 86° , welches leicht verwittert und im Vakuum rasch das Krystallbenzol verliert.

0,0600 gr frische, mit Filtrierpapier abgepresste Krystalle verloren im Vakuum 0,0106 gr entsprechend 17,67 % Benzol; für 1 Molekel Krystallbenzol berechnet 17,77 %.

Beim Kochen mit alkoholisch-wässrigem Kaliumcarbonat entsteht Desoxybenzoin-dicarbonsäure (vergl. diese).

Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$, Schmelzpunkt $300-305^{\circ}$.

1. Der beim Aufnehmen des vorgenannten Körpers in kaltem Chloroform ungelöste Rückstand ist ein Gemisch, welches neben geringen Resten des Bromhydrodiphtal-

lactonsäure-methylesters (Smp. 133°) und des Stilbendicarbonsäure-ester-dibromids (Smp. 198°) eine schwer lösliche hochschmelzende Substanz enthält. Diese bleibt beim Ausziehen mit wenig heissem Benzol, in welchem die vorher genannten Substanzen löslich sind, ungelöst zurück, ist bromfrei und zeigt den Smp. 300—305°.

2. Dieselbe Substanz wird präparativ günstiger erhalten, wenn man den Methyl-ester der Bromhydrodiphtal-lactonsäure vom Smp. 133° (vergl. voriges Präparat) wenig über seinen Smp. auf etwa 140° erhitzt, wobei er unter Gasentwicklung in den 300°-Körper übergeht. Dass hierbei Bromwasserstoff und nicht Methylbromid abgespalten wird, geht daraus hervor, dass das entwickelte Gas, in Wasser geleitet, diesem stark saure Reaktion verleiht und mit kalter Silbernitratlösung sofort einen reichlichen Niederschlag von Silberbromid gibt.

3. 1 gr Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester wird mit 8 cm³ Pyridin zwei Stunden lang auf 160° erhitzt. (Bei 140° ist die Einwirkung nur gering.) Unter dem Pyridin befindet sich dann ein Öl, das beim Schütteln erstarrt (0,6 gr) und aus Eisessig krystallisiert wenig über 300° schmilzt. Es wurde durch Mischprobe mit den nach 1. und 2. erhaltenen Präparaten identifiziert.

Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton (1 gr in 430 cm³), etwas besser in Chloroform oder heissem Eisessig, löslich in Pyridin. 1 gr wird aus 120 cm³ Eisessig gewöhnlich in feinen, glitzernden Kryställchen, bei langsamer Abkühlung verdünnter Lösungen in büschel- oder federförmigen Gebilden erhalten. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz farblos gelöst und fällt beim Eingiessen in Wasser wieder aus.

0,1288 gr Subst. gaben 0,3446 gr CO₂ und 0,0492 gr H₂O

0,1048 gr Subst. gaben 0,2794 gr CO₂ und 0,0409 gr H₂O

C₁₇H₁₂O₄ Ber. C 72,83 H 4,32 %
Gef. „ 72,97; 72,71; „ 4,27; 4,37 %

0,2852 gr Subst. gaben in 19,3 gr Pyridin eine Siedepunktserhöhung von 0,18°

0,4670 gr Subst. gaben in 19,3 gr Pyridin eine Siedepunktserhöhung von 0,26°

C₁₇H₁₂O₄ Mol.-Gew. ber. 280 Gef. 242,275

Die Lösung in Pyridin entfärbt Kaliumpermanganat nicht. Nach Verreiben mit Brom im Überschuss und Verdunsten des letzteren zeigt sich keine Gewichtszunahme. Eine aliphatische Doppelbindung ist also nicht vorhanden, während z. B. das möglicherweise ähnlich gebaute Diphtalyl infolge seiner Doppelbindung unter diesen Bedingungen Brom addiert und Permanganat entfärbt.

Einwirkung von Kaliumcarbonat. 1 gr Substanz mit 1 gr Kaliumcarbonat in wässrigem Alkohol längere Zeit bis zur völligen Lösung erhitzt, gibt beim Füllen mit verdünnter Schwefelsäure eine Säure, welche nach zweimaligem Umfällen aus verdünntem Ammoniak mit Säure und Auswaschen analysiert wurde.

0,1184 gr Subst. gaben 0,2956 gr CO₂ und 0,0452 gr H₂O

0,1354 gr Subst. gaben 0,3351 gr CO₂ und 0,0526 gr H₂O

C₁₆H₁₂O₅ Ber. C 67,58 H 4,26 %
Gef. „ 68,09; 67,50 „ 4,27; 4,34 %

Von der Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure HOOC · C₆H₄—CO—CH₂ · C₆H₄ · COOH, auf welche die Analyse stimmt, unterscheidet sie sich durch den höheren Smp.; derselbe liegt scharf bei 275—277°. Es handelt sich also um eine isomere Verbindung.

Einwirkung von Basen auf das Dibromid des Stilbendicarbonsäure-dimethylesters.

Pyridin: 2 gr Dibromid wurden mit 10 cm³ Pyridin anderthalb Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; beim Eingiessen in Wasser fiel ein bromfreier Niederschlag aus, welcher sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch Smp. und Eigenschaften als Stilbendicarbonsäure-dimethylester erwies.

Triäthylamin. Da bei 100° keine Einwirkung erfolgte, wurden 2 gr Dibromid mit 2 gr wasserfreiem Triäthylamin in 10 cm³ Toluol im Einschmelzrohr 30 Minuten auf 170° erhitzt. Nach Erkalten liessen sich 1,2 gr Triäthylaminbromhydrat abfiltrieren (bei völligem Umsatz berechnet 1,6 gr). Aus der eingedampften Toluollösung wurden 0,9 gr bromfreier Stilbendicarbonsäure-ester isoliert; der Rest war verharzt.

Natriumäthylat unter Ausschluss von Wasser sowie alkoholisches Kali wirkten in der Kälte oder Wärme, verdünnt oder konzentriert¹⁾, in ähnlicher Weise ein. Vier Molekeln Alkali ergaben Natriumsalze eines Säuregemisches; dieselben wurden in Wasser gelöst und die zugehörigen Säuren teils insgesamt, teils fraktioniert gefällt, doch wurde hierdurch keine genügende Trennung erzielt. Stufenweise Extraktion mit Äther ergab drei lösliche Fraktionen, während Stilbendicarbonsäure (durch Abspaltung von Brom entstanden) ungelöst zurückblieb (0,2 gr aus 3 gr Dibromid). Von den in Äther löslichen Fraktionen konnte die leichtest lösliche (Smp. 135° unter Zersetzung) nicht rein erhalten werden. Die Mittelfraktion, welche das Hauptprodukt ausmachte, zeigte unscharfe, stets etwas verschiedene Smp. gegen 200° und gab Analysenzahlen, welche auf Desoxybenzoïn-dicarbonsäure stimmen. Gefundene Mittelwerte C 67,05; H 4,21%; Ber. für C₁₆H₁₂O₅ C 67,58; H 4,26%. Ein anderes Mal wurde das ganze Säuregemisch in das Bariumsalz verwandelt, welches zweimal umkrystallisiert gleichfalls auf desoxybenzoïndicarbonsaures Barium stimmende Werte ergab. Gef. Ba 32,77%. Ber. für C₁₆H₁₀O₅Ba 32,70%. — Die in Äther am schwersten lösliche Säurefraktion, 0,1 gr aus 3 gr Dibromid, zeigte den Smp. 250°²⁾ und gab auf Tolandicarbonsäure oder ein Isomeres stimmende Analysenzahlen.

0,0928 gr Subst. gaben 0,2441 gr CO₂ und 0,0323 gr H₂O

C₁₆H₁₀O₄ Ber. C 72,15 H 3,79%

Gef. „ 71,75 „ 3,89%

Die isomere Lactonsäure (Benzalptalid-o-carbonsäure³⁾ und das Dilacton (Hydrodiphtalyl) sind bekannt und zeigen andere Eigenschaften; insbesondere ist das Hydrodiphtalyl, welches den gleichen Smp. (250°) zeigt, nicht löslich in kaltem Alkali.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diamylester.

1) 1 gr Stilbendicarbonsäure wird mit 15 cm³ Amylalkohol und 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die ölige Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum Alkohol und einigen Tropfen Wasser versetzt, worauf der Ester auskrystallisiert.

¹⁾ Nach Lossen (A. 292, 295 (1896); 342, 112 (1905)) begünstigt höhere Konzentration die Bildung ungesättigter Verbindungen.

²⁾ Vor dem Schmelzen dunkelrote Färbung und teilweise Sublimation.

³⁾ Gabriel und Leupold, B. 31, 2653 (1898).

2) 6 gr des unten beschriebenen Säurechlorids werden mit 18 cm³ Amylalkohol 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert und spült mit 20 cm³ Äthylalkohol nach. Beim Abkühlen krystallisieren 5 gr Amylester aus; beim Verdunsten der Mutterlauge wird noch ein weiteres Gramm gewonnen, der Rest ist Harz.

Die Substanz wird gereinigt durch Lösen in wenig Alkohol bei einer Temperatur von 50° und tropfenweisem Zusatz von warmem Wasser bis zur Krystallisation. Weisse verfilzte Nadelchen; der Smp. 60—62° unseres Präparates war unscharf, was wohl auf die Verwendung von gewöhnlichem Handelsamylalkohol zurückzuführen ist. Leicht löslich in Alkoholen, sehr leicht in Chloroform.

0,1346 gr Subst. gaben 0,3760 gr CO₂ und 0,0950 H₂O

C ₂₆ H ₃₂ O ₄	Ber. C 76,43	H 7,90 %
	Gef. „ 76,21	„ 7,90 %

Chlorierung: In eine Lösung von 2 gr Amylester in 10 cm³ Chloroform wurde in der Kälte Chlor eingeleitet. Sehr bald trat der charakteristische Geruch flüchtiger Amylverbindungen auf; bei der Verdunstung hinterblieb ein farbloses Harz, das schliesslich glasig erstarrte und sehr chlorreich war. Gef. 47 % Cl; ber. für ein Dichlorid 14,8 %.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diphenylester.

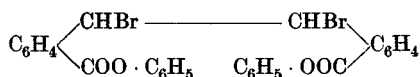
5 gr des weiter unten beschriebenen Säurechlorids der Stilben-dicarbonsäure werden mit 25 cm³ Benzol übergossen und unter Zusatz von 10 gr Phenol dreissig Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das Säurechlorid löst sich unter Chlorwasserstoffentwicklung; beim Erkalten fällt der Ester fast vollständig aus. Nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge wird er aus Eisessig umkrystallisiert. In ganz reinem Zustande bildet der Phenylester stark glitzernde glashelle längliche Prismen vom Smp. 206°. Leicht löslich in Chloroform und Acetylentetrachlorid, noch gut löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in Eisessig, schwerlöslich in Alkohol.

0,1624 gr Subst. gaben 0,4753 gr CO₂ und 0,0698 gr H₂O

C ₂₈ H ₂₂ O ₄	Ber. C 79,96	H 4,80 %
	Gef. „ 79,81	„ 4,81 %

Chlorierungsversuche mit überschüssigen oder berechneten Mengen Chlor ergaben unter den verschiedensten Bedingungen nur helle, harzige Substanzen und verliefen stets unter starker Chlorwasserstoffentwicklung, auch in Tetrachlorkohlenstoff. Eine Behandlung mit Pyridin ergab völlige Zersetzung.

Dibromid des Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diphenylesters.



1 gr feingepulverter Phenylester wird mit 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff übergossen und nach Zusatz von 0,4 gr Brom (kein Überschuss!) einen Tag verschlossen stehen gelassen. Das Dibromid beginnt zu krystallisieren; es wird durch Zusatz von Petroläther vollständig abgeschieden und aus Eisessig (150 cm³ auf 1 gr) umkrystallisiert. Farblose körnige Kryställchen, die bei 222° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

0,3102 gr Subst. gaben 0,2022 gr AgBr
 $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$ Ber. Br 27,57 Gef. 27,74 %

Einwirkung von Pyridin: Das Brom ist hier weniger reaktionsfähig als in dem analogen Dibromid des Methylesters. Nach dreistündigem Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad war der kleinere Teil durch Bromabspaltung in Stilbendicarbonsäurediphenylester zurückverwandelt, der grössere Teil war nicht angegriffen worden.

Säurechlorid der Stilben-o-o'-dicarbonsäure (XXIII).

10 gr Stilbendicarbonsäure werden in einem Kolben, welcher mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehen ist, mit der sechs- bis achtfachen Menge Thionylchlorid übergossen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad hat sich die Säure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff gelöst. Man erwärmt noch weitere drei Stunden zur Vervollständigung der Reaktion und destilliert das überschüssige Thionylchlorid auf dem Wasserbad ab, wobei man längeres trockenes Erhitzen vermeidet. Das zurückbleibende feste Säurechlorid wird rasch zerkleinert und im Vakuum vollständig vom anhaftenden Thionylchlorid befreit. Um das Produkt völlig rein zu erhalten, kann man es aus siedendem Benzol umkrystallisieren.

Feine gelbliche Nadeln vom Smp. 159°; leicht löslich in heissem Benzol, Toluol, Aceton, schwerer in Petroläther, schwerlöslich in Äther.

Mit Alkohol erwärmt bildet das Säurechlorid sofort den Ester; beim Erwärmen mit 2-n. Ammoniak wird es nicht gelöst, sondern geht in das Amid über. Durch kaltes Wasser wird das Säurechlorid sehr langsam zerlegt, ebenso von kalter Natronlauge, rasch von warmer Natronlauge; beim Ansäuern fällt Stilbendicarbonsäure aus.

0,0994 gr Subst. gaben 0,0934 gr AgCl
 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ Ber. Cl 23,25 % Gef. Cl 23,23 %

Chlorierung des Säurechlorids der Stilben-o-o'-dicarbonsäure. Dimethylester der μ - μ' -Dichlorstilben-o-o'-dicarbonsäure (analog XXIX).

3 gr durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigtes Säurechlorid der Stilben-o-o'-dicarbonsäure werden in 35 cm³ Chloroform kochend warm gelöst. Man entfernt die Flamme und leitet in die warme Lösung an einem schattigen Ort während 15 Minuten einen kräftigen Chlorstrom ein. Es tritt eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein; die Temperatur bleibt einige Zeit durch die Reaktionswärme hoch und nimmt gegen Ende der Viertelstunde ab. Man dunstet rasch im Vakuum ein, wobei das Säurechlorid der Dichlorstilbendicarbonsäure auskrystallisiert. Man nimmt es in 150—200 cm³ heissem Methylalkohol auf und filtriert; beim Erkalten erhält man die farblosen Krystalle des Dimethylesters der μ - μ' -Dichlorstilben-o-o'-dicarbonsäure. Smp. 183°; leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol. Nach halbstündigem Erwärmen mit Pyridin und Eingiessen in Wasser waren keine Chlorionen nachweisbar, was mit obiger Formel übereinstimmt.

0,1655 gr Subst. gaben 0,3579 gr CO₂ und 0,0602 gr H₂O

0,1614 gr Subst. gaben 0,1272 gr AgCl

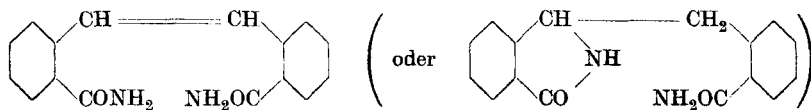
C₁₈H₁₄O₄Cl₂ Ber. C 59,18 H 3,87 Cl 19,43 %

Gef. „ 58,98 „ 4,07 „ 19,48 %

Die Ausbeute beträgt 2 gr und kann bei Änderung des Verfahrens (Sonnenlicht, längeres Erwärmen, unreines Material) auf Null zurückgehen, indem sich nur Harze bilden. In der Mutterlauge findet sich regelmässig ein wenig Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester.

Versuch in der Kälte: Leitet man unter Vermeidung von Erwärmung eine Stunde langsam unter sonst gleichen Bedingungen Chlor ein, so ergibt die analoge Aufarbeitung mit Methylalkohol als Hauptprodukt Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester (XI).

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-diamid.



Durch Erwärmen des Säurechlorids¹⁾ mit etwa 10-proz. Ammoniak entsteht das Säureamid. Es ist sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas löslich in

¹⁾ Der Methylester blieb bei tagelangem Schütteln mit gesättigtem wässrigen Ammoniak und Glaskugeln sowie bei einstündigem Erwärmen mit methylalkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° unverändert.

heissem Eisessig und Pyridin; aus Eisessig wurde es in farblosen, schillernden Kryställchen vom Smp. 319° erhalten.

20,220 mgr Subst. gaben 53,615 mgr CO₂ und 10,190 mgr H₂O

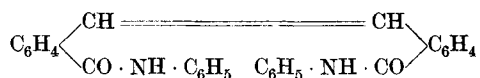
11,015 mgr Subst. gaben 1,12 cm³ N₂ (14°, 717 mm)

C₁₆H₁₄O₂N₂ Ber. C 72,13 H 5,30 N 10,55 %

Gef. „ 72,31 „ 5,63 „ 11,20 %

Die Substanz entfärbt Permanganat in kaltem Pyridin sehr langsam, in etwa 5–10 Minuten, im Gegensatz zu dem rasch entfärbenden Anilid (nächstes Präparat), doch ist der Unterschied wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Amids in kaltem Pyridin nicht beweisend für seine Konstitution. Nach zweistündigem Kochen mit Chlorwasserstoff-Eisessig oder dreistündigem Kochen mit wässriger Lauge blieb es unverändert.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-dianilid.



5 gr Säurechlorid werden in Benzol¹⁾ gelöst und 10 gr Anilin zugegeben, worauf sofort ein gallertartiger Niederschlag ausfällt. Nach einigem Stehen wird abgesaugt²⁾ und mit Äther gewaschen. Aus heissem Pyridin umkrystallisiert, zeigt die Substanz den Smp. 299°. Schwer löslich in Alkohol und den meisten andern Lösungsmitteln, etwas besser in hochsiedendem Petroleum, löslich in heissem Pyridin und Anilin.

0,1191 gr Subst. gaben 0,3483 gr CO₂ und 0,0572 gr H₂O

0,1376 gr Subst. gaben 0,4058 gr CO₂ und 0,0656 gr H₂O

0,0914 gr Subst. gaben 5,50 cm³ N₂ (16°, 743 mm)

C₂₈H₂₂O₂N₂ Ber. C 80,32 H 5,30 N 6,71 %

Gef. „ 79,78; 80,45 „ 5,37; 5,34 „ 6,83 %

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

Kaliumpermanganat in kaltem Pyridin wird rasch entfärbt. Nach zweistündigem Kochen mit Chlorwasserstoff-Eisessig krystallisiert das Anilid unverändert wieder aus; auch gegen wässrige Natronlauge ist es sehr beständig. Behandlung mit Chlor in kaltem Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff gibt ein Harz, welches zwar fest erhalten werden kann (Smp. ungefähr 78°), aber beim Umlösen wieder verharzt.

Verbindung C₁₆H₉O₂Cl, Nebenprodukt der Darstellung des Stilbendicarbonsäure-dianilids.

Wird die bei der Darstellung des Stilbendicarbonsäure-dianilids aus dem Säurechlorid verbleibende Mutterlauge im Vakuum eingedunstet, so krystallisieren feine lange Nadeln in geringer Menge aus (0,4 gr aus 5 gr Säurechlorid). Aus Benzol um-

¹⁾ Ein Versuch ohne Lösungsmittel in der Wärme verlief ähnlich.

²⁾ Aufarbeitung der Mutterlauge siehe nächstes Präparat.

krystallisiert, zeigen sie den Smp. 203°. Sie enthalten noch Chlor, aber keinen Stickstoff und entsprechen der Formel $C_{16}H_9O_2Cl$, also Säurechlorid minus 1 HCl.

0,0927 gr Subst. gaben 0,2436 gr CO_2 und 0,0291 gr H_2O

0,0996 gr Subst. gaben 0,0558 gr AgCl

$C_{16}H_9O_2Cl$	Ber. C 71,51	H 3,38	Cl 13,21 %
	Gef. „ 71,67	„ 3,51	„ 13,85 %

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiv gelber, stark grün fluoreszierender Farbe.

Die Substanz enthält keine Säurechloridgruppe: sie ist beständig beim Aufbewahren an der Luft, bei zweistündigem Kochen mit Methylalkohol (geringe Zersetzung) und nicht löslich in Alkalien beim Erwärmen.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-di-methylanilid.

10 gr Säurechlorid werden mit 40 cm³ Benzol übergossen und langsam 17 gr Methylanilin zugegeben, wobei die Temperatur auf etwa 60° steigt. Lässt die Reaktion nach, so erwärmt man noch 20 Minuten auf dem Wasserbad, wobei das Benzol grösstenteils verdampft. Die zurückbleibende Masse wird mit etwas Eisessig verrührt und zur Entfernung von Methylanilinchlorhydrat mehrere Male mit Wasser gewaschen. Die zunächst noch klebrige Masse wird in Benzol aufgenommen; beim Verdunsten scheiden sich Krystallkrusten ab, welche aus dem Methylanilid und einem Nebenprodukt vom Smp. 196° (nächstes Präparat) bestehen. Das Methylanilid wird mit heissem Alkohol ausgezogen; 1 gr ist in etwa 10 cm³ löslich. Beim Erkalten scheidet es sich in harten, körnigen Krystallen aus; Ausbeute 6 gr. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Pyridin, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, wenig in Äther und spurenweise in Wasser. Smp. 175°. Es entfärbt Permanganat in Pyridin. Gegen heisse Chlorwasserstoff-Eisessiglösung ist es sehr beständig.

0,1342 gr Subst. gaben 0,3976 gr CO_2 und 0,0740 gr H_2O

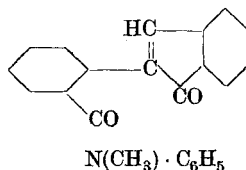
0,2295 gr Subst. gaben 13,85 cm³ N_2 (30°, 743 mm)

$C_{30}H_{26}O_2N_2$	Ber. C 80,66	H 5,87	N 6,29 %
	Gef. „ 80,83	„ 6,17	„ 6,36 %

Chlorierungsversuche gaben keine krystallisierte Verbindung, auch ein Dibromid wurde nicht rein erhalten.

Verbindung $C_{23}H_{17}O_2N$; Nebenprodukt der Darstellung des Stilbendicarbonsäure-di-methylanilids; Schmelzpunkt 196°.

Konstitution vielleicht:



Wenn man das aus dem Säurechlorid der Stilbendicarbonsäure und Methylanilin erhaltene Produkt (voriges Präparat) mit Alkohol auszieht, bleiben 4 gr eines in Alkohol

schwerlöslichen, graubraunen Körpers zurück. Fünfmaliges Umkrystallisieren aus Benzol und Eisessig liefert silbergraue Kryställchen, die unter dem Mikroskop glashell durchscheinen. Die Substanz schmilzt bei 196° zu einer gelben Flüssigkeit. Löslich in Pyridin, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, schwer in Alkohol und Äther; alle Lösungen zeigen braune Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün mit stark grüner Fluoreszenz löslich. Beim Übergießen mit rauchender Salpetersäure entsteht eine blutrote Färbung. Halogenfrei.

0,1456 gr Subst. gaben 0,4337 gr CO₂ und 0,0666 gr H₂O

0,1316 gr Subst. gaben 0,3916 gr CO₂ und 0,0626 gr H₂O

0,2032 gr Subst. gaben 7,60 cm³ N₂ (29°, 740 mm)

0,2714 gr Subst. gaben 10,60 cm³ N₂ (27°, 742 mm)

C ₂₃ H ₁₇ O ₂ N	Ber. C 81,37	H 5,05	N 4,14 %
	Gef. „ 81,24; 81,16	„ 5,12; 5,32	„ 3,95; 4,18 %

0,2186 gr Subst. gaben in 9,8 gr Pyridin eine Siedepunktserhöhung von 0,19°

0,2955 gr Subst. gaben in 9,8 gr Pyridin eine Siedepunktserhöhung von 0,245°

C₂₃H₁₇O₂N Mol.-Gew. Ber. 339 Gef. 346,363

Die Substanz entfärbt Permanganat in Pyridin langsam. Ihre Konstitution ist noch näher zu untersuchen.

Stilben-o-o'-dicarbonsäure-di-p-brommethylanilid.

3 gr Säurechlorid der Stilbendicarbonsäure werden mit 12 cm³ Benzol übergossen und langsam mit 7,5 gr p-Brom-methylanilin¹⁾ versetzt. Sobald nach einigem Stehen die Temperatur wieder sinkt, wird noch zehn Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und das Benzol im Vakuum vertrieben. Das Reaktionsprodukt wird mit etwas Alkohol und mehrmals mit Wasser und verdünnter Salzsäure verrieben, bis das überschüssige Brom-methylanilin und sein Chlorhydrat entfernt ist. Die zurückbleibende klebrige Masse wird in Benzol gelöst, und die beim Verdunsten erhaltenen Krystalle werden mit wenig Äther gewaschen. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Reinigung werden dieselben zur Entfernung von Krystallbenzol auf schwach geheiztem Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz vorsichtig erwärmt. Feines farbloses Krystallpulver vom Smp. 200°, sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Toluol, Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1416 gr Subst. gaben 0,3110 gr CO₂ und 0,0550 gr H₂O

0,1102 gr Subst. gaben 5,0 cm³ N₂ (17°, 718 mm)

0,2044 gr Subst. gaben 0,1264 gr AgBr

C ₃₀ H ₂₄ O ₂ N ₂ Br ₂	Ber. C 59,58	H 4,00	N 4,65	Br 26,47 %
	Gef. „ 59,90	„ 4,34	„ 4,94	„ 26,32 %

Additionsprodukte mit Benzol und Alkohol: Die aus Benzol durch Verdunsten erhaltenen Krystalle enthalten 1 Molekel Krystallbenzol. 0,0676 gr Subst. verloren auf dem Wasserbad 0,0079 gr.

C₃₀H₂₄O₂N₂Br₂ + C₆H₆ Ber. C₆H₆ 11,43 % Gef. 11,68 %

¹⁾ Zincke, A. 338, 125 (1904).

Der Smp. des Additionsproduktes liegt bei 167°; es ist zum Unterschied von der benzol-freien Verbindung ätherlöslich, doch krystallisiert es aus dem Äther zum Teil benzol-frei aus.

Löst man das Brommethylanilid in viel Alkohol und lässt verdunsten, so krystal-lisiert ein Additionsprodukt mit 1 Molekel Alkohol vom Smp. 104°.

0,1634 gr Subst. verloren auf dem Wasserbad 0,0112 gr
 $C_{30}H_{24}O_2N_2Br_2 + C_2H_5OH$ Ber. C_2H_5OH 7,06 % Gef. 6,86 %

Löslich in Äther, krystallisiert dann teilweise alkoholfrei.

Ein eigentliches Nebenprodukt wie beim bromfreien Methylanilid wurde bei der Bromverbindung nicht erhalten.

Chlorierungsversuche unter den verschiedensten Bedingungen führten nur zu un-brauchbaren harzigen Produkten. Einmal wurde eine geringe Menge Krystalle vom Smp. 235° erhalten, deren Analyse aber viel zu geringe Halogenwerte gab. Auch die Bromierung ergab kein fassbares Produkt.

Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure (XIV).

a) Aus Stilben-o-o'-dicarbonsäure-dimethylester-dibromid. 10 gr sehr fein gepulvertes Dibromid (Smp. 198°) werden mit 10 gr Kalium-carbonat in 160 cm³ 50-proz. Alkohol am Rückflusskühler bis zur voll-ständigen Lösung erwärmt, was etwa 30 Stunden erfordert. Die rot-gewordene Lösung lässt man erkalten, filtriert nötigenfalls und fällen die Desoxybenzoïn-dicarbonsäure langsam durch Zusatz von ungefähr 2-n. Schwefelsäure. Man lässt über Nacht stehen und löst den abgesaug-ten Niederschlag von neuem in der gerade hinreichenden Menge ver-dünnten Ammoniaks, wobei eine geringe Menge Hydrodiphtalyl, welches als Nebenprodukt entsteht, zurückbleibt. Durch nochmaliges Füllen der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man 5 gr krystallisierte, vollkommen reine Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbon-säure = 81 % der Theorie. Über den Smp. vergl. theoretischer Teil.

0,1122 gr Subst. gaben 0,2784 gr CO₂ und 0,0434 gr H₂O

0,1645 gr Subst. gaben 0,4064 gr CO₂ und 0,0645 gr H₂O

$C_{16}H_{12}O_5$ Ber. C 67,58 H 4,26 %
 Gef. „ 67,61; 67,38 „ 4,33; 4,39 %

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther; in Wasser ist sie schwerlöslich; 100 gr Lösung enthalten bei 20° 0,046 gr Säure. Die Lösung reagiert sauer auf Lackmus und Kongo und lässt sich titrieren. In Soda gelöst entfärbt sie Permanganat sofort, reagiert also hier offen-bar in der Enolform. Kurze Zeit auf 180° erhitzt, geht sie in Hydro-diphtalyl über¹⁾. Unter andern Bedingungen erhält man beim Erhitzen

¹⁾ Siehe auch *Hasselbach*, A. **243**, 268 (1888).

Benzalptalid-o-carbonsäure¹⁾). Auch beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure und Eingiessen in Wasser erhält man Hydrodiphtalyl. Das mit Hydroxylamin erhaltene Oximidolacton zeigte dieselben Eigenschaften wie die bereits von *Ephraim*²⁾) beschriebene Verbindung.

b) Zur Darstellung der Desoxybenzoïn-dicarbonssäure ist folgendes Verfahren, welches wie das vorige ein sehr reines Produkt liefert, neben dem Verfahren von *Ephraim*³⁾) zu empfehlen, resp. unseres Erachtens diesem noch vorzuziehen: 1 gr Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-methylester, welcher durch Chlorieren des Stilben-o-o'-dicarbonssäure-dimethylesters erhalten wird (siehe S. 45) wird mit 1 gr Kaliumcarbonat in 20 cm³ 50-proz. Alkohol acht Stunden zum Sieden erhitzt. Der Ester löst sich in kurzer Zeit unter Dunkelrotfärbung, doch ist zur völligen Umsetzung die angegebene Zeit erforderlich. Eine Probe darf beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr geben. Die erkaltete Lösung wird nötigenfalls filtriert und aufgearbeitet wie unter a) angegeben. Die Ausbeute ist fast quantitativ. An Stelle des Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-esters kann der bei der Bromierung des Stilbendicarbonssäure-esters als Nebenprodukt erhaltene Bromhydrodiphtal-lactonsäure-methylesters (siehe S. 47) verwendet werden, doch muss man alsdann das Kochen noch einige Stunden länger fortsetzen.

*Phthalazon aus Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonssäure und Phenylhydrazin;
(1-Benzyl-o-carbonsäure-3-Phenyl-phthalazon) (XXI).*

1 gr Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonssäure wird mit 20 cm³ Alkohol aufgeschlämmt und mit 1,6 gr Phenylhydrazin in wenig Alkohol übergossen. Beim Schütteln erstarrt die ganze Masse; man verrührt sie mit etwas Alkohol und kocht 20 Minuten am Rückflusskühler auf dem Wasserbad, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Nach einigem Stehen giesst man die Lösung in Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrere Male mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, dann in Ammoniak gelöst und zur Entfernung von harzigen Beimengungen mit Tierkohle geschüttelt. Aus der so gereinigten Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure weisse Flocken, die aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert werden. Farblose Nadelchen vom Smp. 206°, die sich am Licht bräunlich färben; sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Das Ammoniumsalz spaltet beim Erwärmen auf dem Wasserbad Ammoniak ab.

0,1540 gr Subst.	gaben 0,4180 gr CO ₂ und 0,0650 gr H ₂ O
0,1280 gr Subst.	gaben 9,48 cm ³ N ₂ (18°; 715 mm)
C ₂₂ H ₁₆ O ₃ N ₂	Ber. C 74,11 H 4,53 N 7,88 %
	Gef. „ 74,05 „ 4,72 „ 8,00 %

¹⁾ Gabriel und Leupold, B. 31, 2653 (1898).

²⁾ B. 24, 2824 (1891).

³⁾ B. 24, 2820 (1891).

*Phthalazon aus Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure und Semicarbazid;
1-Benzyl-o-carbonsäure-3-carbamidphthalazon (XXII).*

Zu 1,6 gr salzsaurem Semicarbazid, welches in einigen Tropfen Wasser gelöst ist, wird 1 gr Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure, in Alkohol gelöst, hinzugegeben und 1,6 gr festes Kaliumacetat zugefügt, wodurch sich die Lösung orange färbt und Kaliumchlorid ausfällt. Nach einigen Stunden giesst man in überschüssige, sehr verdünnte Salzsäure. Der mit verdünnter Salzsäure gewaschene Niederschlag wird in wenig warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit der fünffachen Menge heissen Wassers versetzt. Beim Abkühlen krystallisieren feine schwach gelbliche Nadelchen. Die Substanz schmilzt unscharf bei etwa 232° zu einer roten Flüssigkeit. Beim Eintauchen in ein Bad von 175° findet Aufschäumen und Wiedererstarren statt.

Die Substanz ist löslich in Alkalien und in konzentrierter Salzsäure, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol.

0,0550 gr Subst. gaben 0,1281 gr CO₂ und 0,0202 gr H₂O

0,1070 gr Subst. gaben 12,77 cm³ N₂ (18°, 715 mm)

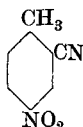
C₁₇H₁₃O₄N₃ Ber. C 63,12 H 4,05 N 13,03 %

Gef. „ 63,50 „ 4,11 „ 12,88 %

*Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoïn-
o-o'-dicarbonsäure.*

2 gr Desoxybenzoïn-o-o'-dicarbonsäure werden mit 6 gr Phosphorpentachlorid verrieben, wobei unter Aufschäumen Selbsterwärmung auftritt. Die Masse wird unter Calciumchloridverschluss noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach Erkalten vorsichtig in Methylalkohol eingetragen. Nach kurzem Aufkochen lässt man teilweise verdunsten, wobei in guter Ausbeute Benzalptalid-o-carbonsäure-methylester krystallisiert, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Smp. 124° zeigt. Er wurde durch Analyse und genauen Vergleich mit dem aus Chlorhydrodiphtal-lactonsäure-ester und einer Molekel Kali erhaltenen Produkt identifiziert. Durch Anlagerung von Brom wurde ein Dibromid erhalten, welches ebenfalls identisch war mit dem auf Seite 46 beschriebenen Dibromid des Benzalptalid-o-carbonsäure-methylesters vom Smp. 221—222°.

4-Nitro-2-cyan toluol¹⁾.

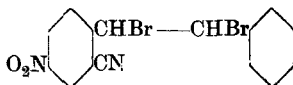


Die Nitrierung des o-Tolunitrils zu 4-Nitro-2-cyantoluol wurde von *Landsberger*¹⁾ mit grossen Mengen rauchender Salpetersäure ausgeführt. Für die Darstellung grösserer Mengen fanden wir folgende Ausführung zweckmässiger: 50 gr o-Tolunitril werden in einer Kältemischung in 250 cm³ konzentrierter Schwefelsäure langsam gelöst. Unter

¹⁾ *Landsberger*, B. 31, 2880 (1898).

kräftigem Rühren lässt man langsam 45 gr einer 60-proz. Nitriersäure (60 % HNO_3 + 40 % Monohydrat) zutropfen, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen soll. Dann entfernt man das Kältegemisch und rührt noch 30 Minuten. Die Masse giesst man auf Eis, wäscht den abgesaugten Niederschlag mit Sodalösung und Wasser und krystallisiert das Nitrotolunitril aus siedendem Alkohol um. Smp. 105° ; Ausbeute fast quantitativ.

o-Cyan-*p*-nitrostilbendibromid¹⁾).



Das erforderliche *o*-Cyan-*p*-nitrostilben wurde durch Kondensation von 4-Nitro-2-cyantoluol mit Benzaldehyd nach *Ullmann*²⁾ dargestellt. Zur Bromierung werden 8 gr der feingepulverten Substanz mit 120 cm³ Tetrachlorkohlenstoff übergossen und 5,5 gr Brom hinzugegeben. Unter Temperaturerhöhung tritt meist vollständige Lösung ein. Sehr bald beginnt das Dibromid zu krystallisieren; man lässt über Nacht stehen und filtriert ab; Rohausbeute 11,7 gr. Aus Eisessig umkrystallisiert farblose Nadeln vom Smp. 195 — 197° . Leicht löslich in Chloroform, noch gut in Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Benzin.

0,1997 gr Subst. gaben 0,3224 gr CO_2 und 0,0479 gr H_2O

0,1833 gr Subst. gaben 0,1685 gr AgBr

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$	Ber. C 43,89	H 2,46	Br 39,00 %
	Gef. „ 44,03	„ 2,68	„ 39,12 %

Einwirkung von Basen: 1. 3 gr Dibromid wurden mit 6 cm³ Pyridin 25 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert. Das Produkt war reines Cyannitrostilben; es war also Brom als solches abgespalten worden.

2. Ein Versuch, das Dibromid mit Natriumalkoholat zu behandeln, ergab nur harzige Produkte.

3. 1 gr Dibromid mit 60 cm³ Alkohol und 5 cm³ einer 20-proz. Kaliumcarbonatlösung drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, ergab Cyannitrostilben, indem das abgespaltene Brom einen Teil des Alkohols zu Aldehyd oxydierte.

Basel, Anstalt für Organische Chemie, November 1921.

¹⁾ Das Dichlorid wurde von *P. Pfeiffer* (B. 45, 1824 (1912)) erhalten und daraus eine Molekel Chlorwasserstoff abgespalten; doch sind die Ausbeuten gering.

²⁾ B. 41, 2296 (1908).

Die elektrochemische Oxydation von o-Toluolsulfamid

von

Fr. Fichter und Hans Löwe.

(11. XII. 21.)

Die elektrochemische Oxydation der Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe führt nach *H. D. Law* und *F. M. Perkin*¹⁾ zur Bildung von Aldehyden, aber nur mit mässiger Ausbeute, da infolge des intermediären Entstehens von Aldehydperoxyden und damit hoher Anodenpotentiale auch der Benzolkern angegriffen, hydroxyliert und teilweise völlig abgebaut wird²⁾. Über den Verlauf der Oxydation der Seitenkette von im Kern substituierten Toluolen liegt schon verschiedenes Material vor: die Nitrogruppe befördert die Bildung von Alkoholen³⁾, während die Sulfogruppe⁴⁾, die Cyangruppe⁵⁾ und die Carboxylgruppe⁶⁾ namentlich in p-Stellung zum Methyl dessen Oxydation zu Carboxyl begünstigen.

Bei der Verwandtschaft zwischen Sulfamid und Sulfosäure sollte man einen analogen Verlauf bei den Toluolsulfamiden erwarten, und in der Tat hat die Firma Dr. *F. v. Heyden Nachf.* im D.R.P. 85491⁶⁾ vom 21. IV. 1895 die elektrochemische Oxydation von o-Toluolsulfamid zu Saccharin beschrieben und beansprucht. Man kann natürlich nicht aus der glatten Oxydierbarkeit der p-Toluolsulfosäure auf ein analoges Verhalten beim o-Toluolsulfamid schliessen; darum schien uns eine Nachprüfung jener Patentangaben des Versuches wert.

Es sei hier gleich erwähnt, dass die elektrochemische Saccharindarstellung noch später wiederholt Gegenstand von Patenten⁷⁾ wurde; allein bei diesen neueren Verfahren handelt es sich um indirekte elektro-

¹⁾ *Faraday* I, 31 (1904); *Ch. N.* **92**, 66 (1905); *Soc.* **91**, 258 (1907).

²⁾ *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, *B.* **47**, 2003 (1914); *Fr. Fichter* und *Eldor Uhl*, *Helv.* **3**, 22 (1920).

³⁾ *K. Elbs*, *Z. El. Ch.* **2**, 522 (1896); *P. Pierron*, *Bl. [3]* **25**, 852 (1901); *Fr. Fichter* und *Gérald Bonhôte*, *Helv.* **3**, 395 (1920).

⁴⁾ *J. Šebor*, *Z. El. Ch.* **9**, 370 (1903).

⁵⁾ *Fr. Fichter* und *Gustav Grisard*, *Helv.* **4**, 928 (1921).

⁶⁾ *Frdl.* IV, 1263.

⁷⁾ *Barbier*, *E. P.* 9 322 (1903); *Klages*, *Schw. P.* 78 277 (1918).

chemische Oxydation, indem von Anfang an Kaliumpermanganat zugesetzt und dem Strom nur die Aufgabe der Regeneration dieses chemischen Oxydationsmittels überbunden wird. Wir haben diese Patente nicht in unsere Untersuchungen einbezogen, weil uns nur das Problem der direkten elektrochemischen Oxydation der Methylseitenkette interessierte.

1. Das Verfahren des D. R. P. 85491.

Die Beispiele I und II des D. R. P. 85491 schreiben eine mit Natronlaugeüberschuss (2 gr per 100 cm³) versehene 10-proz. Lösung des Natriumsalzes des o-Toluolsulfamids vor, die, durch eine Tonzelle von der Kathodenflüssigkeit (15-proz. Kaliumcarbonatlösung) getrennt, der Elektrolyse unterworfen wird, bei einer anodischen Stromdichte von 0,549—0,9216 Amp./cm². Über das Material der Anode und über die Temperatur wird nichts berichtet. Werden diese Konzentrationen wortgetreu verwirklicht, so ist das Leitvermögen des Anolyten zu gering, um ohne schädliche Erwärmung die verlangte Stromdichte einzustellen. Durch Auswanderung der Metall- und Einwanderung der Carbonationen verliert ausserdem der Anolyt allmählich die Lösefähigkeit für das Sulfamid, so dass der Alkaligehalt ständig ergänzt werden muss. Wir arbeiteten deshalb von Anfang an mit etwa 4-n. Natronlauge, in der auf 50 cm³ 4,6 gr o-Toluolsulfamid¹⁾ gelöst wurden. Als Anode diente ein Platinblech mit Stiel, das als Rührer langsam rotierte. Der Katholyt war 10-proz. Sodalösung, die Kathode bestand aus Blei oder aus Kupfer.

Soweit die Erfahrungen der elektrochemischen Oxydation aromatischer Stoffe reichen, ist nun ein Elektrolyt mit freiem Ätzalkali am allerwenigsten geeignet, um einfache, einheitliche Oxydationsprodukte zu liefern. Das ist auch ganz verständlich; denn wenn der Benzolkern angegriffen und hydroxyliert wird, so entstehen ein- und mehrwertige Phenole, die bei weiterer Oxydation in alkalischer Lösung tiefgreifend verändert werden.

Genau dasselbe beobachtet man auch an dem vorliegenden Beispiel: es tritt unverzüglich Braunfärbung des Anolyten ein, und das o-Toluolsulfamid wird völlig abgebaut, indem Schwefelsäure bzw. Natriumsulfat sozusagen das einzige auffindbare, wohl charakterisierte Produkt bildet.

¹⁾ Wir sind der Chem. Fabrik vorm. Sandoz und der Gesellschaft für chemische Industrie, beide in Basel, für freundliche Überlassung dieses Ausgangsmaterials zu bestem Dank verpflichtet.

Auch der Ersatz der Platinanoden durch solche aus Nickel oder aus Kupfer verbesserte nichts an diesen Misserfolgen. Wohl gelang es bei vielen dieser Versuche, gelegentlich die Bildung von Spuren von Saccharin durch den süßen Geschmack nachzuweisen; doch war es auch bei den verschiedensten Variationen der Bedingungen nie möglich, wägbare Mengen des Stoffes zu fassen.

Es ist vollkommen begreiflich, dass das Patent, das in der vorliegenden Form keine geeignete Methode zur Saccharindarstellung darbietet, schon 1901 erlosch¹⁾.

2. Elektrochemische Oxydation von *o*-Toluolsulfamid in schwefelsaurer Lösung.

Da *o*-Toluolsulfamid sich in kaltem Wasser und in kalter verdünnter Schwefelsäure nur wenig auflöst, so ist es, um eine genügende Konzentration des Oxydationsgutes zu gewährleisten, nötig, in der Wärme zu arbeiten. Bei 50° lösen sich nach unseren Bestimmungen 0,15 gr *o*-Toluolsulfamid in 50 cm³ 2-n. Schwefelsäure.

Als Anode diente ein Platindrahtnetz; der Anolyt, 100 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure in einer Tonzelle, enthielt 4,6 gr *o*-Toluolsulfamid teils gelöst, teils durch einen wirksamen Rührer suspendiert. Die Temperatur wurde auf ca. 60° gehalten. Die Kathode, ein Bleizylinder in 2-n. Schwefelsäure, umgab die Tonzelle. Die anodische Stromdichte wurde auf 0,05 Amp./cm² eingestellt, die Strommenge (ber. für Überführung von CH₃ zu COOH 264,9 Amp.-Min.) betrug 15—20 Amp.-Std.

Auch hier trat sofort Braunfärbung des Anolyten ein; es liess sich ausserdem stets Ammoniak nachweisen. Versuche darüber, ob das Ammoniak durch einfache Verseifung des Sulfamids entstanden sei, ergaben die Haltlosigkeit einer derartigen Ansicht, denn die Ammoniakausbeute, bezogen auf den theoretischen Ammoniakgehalt des verschwundenen Sulfamids, wuchs nur von 27,1% bis auf 34,6% beim Ansteigen der Schwefelsäurekonzentration im Anolyten von 0,25-n. bis auf 4-n. Wäre das Ammoniak durch Verseifung entstanden, so hätte sich die ganze, dem verschwundenen Sulfamid entsprechende Menge finden und der Anstieg mit der Konzentration der Schwefelsäure viel deutlicher ausprägen sollen.

Eine Serie von 10 solchen Versuchen mit 0,5-n. Schwefelsäure im Anodenraum wurde nach beendeter Elektrolyse vom unveränderten

¹⁾ Vergl. Die elektrochemischen deutschen Reichspatente, von *P. Ferchland* und *P. Rehländer*, Halle 1906, S. 194.

Sulfamid abfiltriert und dann mit Äther erschöpfend ausgezogen¹⁾. Das braune Ätherextrakt gab mit Ferrichlorid eine intensiv blaugrüne Farbreaktion, reagierte auf Lackmus sauer und zeigte deutlich süßes Geschmack. Es wurde mit wenig 2-n. Ammoniak durchgeschüttelt; dabei bleibt noch vorhandenes Sulfamid ungelöst, im Filtrat sind das Saccharin und phenolartige Stoffe. Man säuert wieder an, extrahiert von neuem mit Äther, löst das erhaltene Produkt in Wasser und fällt zuerst mit neutralem Bleiacetat etwas Brenzcatechin, dann mit basischem Bleiacetat eine geringe Menge eines Stoffes mit blaugrüner Ferrichloridreaktion, und nach Entfernung der Bleisalze mit Schwefelwasserstoff, mit konzentrierter Silbernitratlösung das Saccharin als Saccharinsilber²⁾.

0,1177 gr Subst., bei 80° getrocknet, gaben 0,0436 gr Ag

$C_7H_4O_3NSAg$ Ber. Ag 37,20 %

Gef. „ 37,04 %

Von 46 gr o-Toluolsulfamid wurden 22 gr zurückgewonnen, somit 24 gr elektrochemisch oxydiert; sie lieferten 0,365 gr Saccharinsilber oder 0,230 gr Saccharin, was einer Stoffausbeute von 0,89% entspricht.

Somit war die Oxydation des Methyls zu Carboxyl geglückt, aber mit einer sehr bescheidenen Ausbeute.

Der Ersatz der Platinanode durch eine solche aus Graphit oder Blei (mit Bleidioxyd überzogen), änderte an diesem Ergebnis nichts.

Vorausgesetzt, dass das fertige Saccharin seinerseits der anodischen Oxydation widersteht (vgl. unten), liegen mindestens zwei Schwierigkeiten vor: erstens muss die Methylseitenkette glatt zu Carboxyl oxydiert werden, und zweitens darf während des Ablaufs dieser Reaktion an der Sulfamidgruppe keine Veränderung eintreten, damit der Sulfimid-ring sich unverzüglich schliesst.

Um womöglich die günstigsten Vorbedingungen für die glatte Oxydation des Methyls und die sichere Erhaltung des Sulfamids zu ermitteln, untersuchten wir das elektrochemische Verhalten der beiden Substituenten unabhängig voneinander.

3. Elektrochemische Oxydation von o-Toluolsulfosäure.

5,7 gr o-Toluolsulfosäure (dargestellt durch Verseifen von o-Toluolsulfamid mit Salzsäure im Einschmelzrohr bei 100°) wurden in 100 cm³

¹⁾ Die wässrige Lösung enthält dann noch Sulfosäuren, von deren Isolierung und Trennung im folgenden Abschnitt 3 die Rede sein wird.

²⁾ W. A. Noyes, Am. 8, 183 (1886).

0,5-n. Schwefelsäure gelöst und an einer mit Bleidioxid überzogenen rotierenden Bleianode von 48 cm² Oberfläche mit einer Stromdichte von 0,037 Amp./cm² und mit dem Ein- bis Vierfachen der berechneten Strommenge oxydiert; der Katholyt, 0,5-n. Schwefelsäure mit einer zylindrischen Bleiblechkathode, war durch eine Tonzelle getrennt.

Der Elektrolyt bräunt sich genau wie beim o-Toluolsulfamid; er enthält auch im wesentlichen dieselben Produkte, mit Ausnahme von o-Toluolsulfamid und von Saccharin. Das Verfahren zur Isolierung der Stoffe, das wir jetzt beschreiben wollen, war also in beiden Fällen dasselbe, mit der Variation, dass o-Toluolsulfamidversuche zuerst mit Äther vom unveränderten Amid und vom Saccharin befreit werden müssen. Zur Gewinnung der entstandenen Sulfosäuren wird die Lösung in siedendem Zustand mit Bariumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion versetzt, mit Kohlendioxid vom überschüssigen Bariumhydroxyd befreit und das dunkelbraune Filtrat im Vakuum eingeeengt, unter gelegentlicher Entfernung der Reste von noch ausfallendem Bariumcarbonat. Man erhält so ein amorphes Bariumsalz, das durch seine, dem Brenzcatechin ähnliche Farbreaktion mit Ferri-chlorid sowie durch seine Fällbarkeit durch Bleiacetat die Vermutung nahe legt, es liege eine Brenzcatechinsulfosäure oder eine Brenzcatechinsulfocarbonsäure vor. Allein alle Versuche zur genauen Identifizierung der Substanz (oder des vorliegenden Gemisches) sind vorläufig gescheitert. Im Filtrat von der mit Bleiacetat fällbaren Säure ist eine zweite, offenbar auch Sulfogruppen und Carboxylgruppen enthaltende Säure zu finden. Wir können aus unsern Beobachtungen einstweilen nur folgende drei wichtige Schlüsse ziehen:

a) o-Toluolsulfosäure wird auffallenderweise elektrochemisch nicht einfach zu o-Sulfobenzoësäure oxydiert. Alle Versuche, o-Sulfobenzoësäure aus dem Oxydationsprodukt zu isolieren oder ihre Gegenwart darin zu erkennen, blieben ergebnislos.

b) Ein Teil der Oxydationsprodukte aus o-Toluolsulfosäure hat Phenolcharakter, ist somit durch Eintritt von Hydroxyl in den Kern entstanden¹⁾; die Substanz enthält ausserdem noch die Sulfogruppe.

c) Sowohl das phenolartige als das durch Bleiacetat nicht fällbare Oxydationsprodukt aus o-Toluolsulfosäure sind den Analysen

¹⁾ Wir versuchten, den Kern durch eine Nitrogruppe in p-Stellung zum Methyl zu schützen, und oxydierten demgemäss auch die p-Nitrotoluol-o-sulfosäure (*J. H. Kastle, Am. 44, 484 (1910)*), aber ebenfalls ohne einheitliche, wohl charakterisierte Reaktionsprodukte zu finden.

der Bariumsalze¹⁾ nach Sulfocarbonsäuren. Der unerwartete Verlauf der Oxydation der o-Toluolsulfosäure ist also sicher nicht so zu deuten, dass die Gewalt der anodischen Oxydation versagt hätte, um Methyl zu Carboxyl zu oxydieren; im Gegenteil sind dieser ersten Stufe der Oxydation weitere nachgefolgt mit tiefgreifenden Veränderungen im Kern.

Wenn es demnach gelingen soll, Saccharin darzustellen, so muss das Oxydationsgut durch Ringschluss geschützt werden, sobald Methyl in Carboxyl verwandelt ist, und bevor weitere Angriffe einsetzen können.

4. Elektrochemische Oxydation von Sulfamiden und Sulfimiden in saurer Lösung.

Wir haben im zweiten Abschnitt gezeigt, dass bei der elektrochemischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung aus dem o-Toluolsulfamid Ammoniak abgespalten wird, und zwar offenbar nicht durch einen Verseifungsprozess, sondern durch den Oxydationsvorgang selbst, der gerade die Sulfamidgruppe angreift. Dies ist nicht unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, wie energisch die elektrochemische Oxydation z. B. die Aminosäuren²⁾ anpackt. Für das hier vorliegende Beispiel aber liegt auch eine rein chemische Erfahrung vor, insofern C. Fahlberg und R. List³⁾ bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung einen Teil des Amidostickstoffs abgespalten in Form von Kaliumnitrat wiederfanden.

Um die Oxydierbarkeit von Sulfamiden zu prüfen, stellten wir Parallelversuche an mit Benzolsulfamid, o-Toluolsulfamid und Saccharin; der Angriff wurde durch Bestimmung des entstandenen Ammoniaks festgestellt und gemessen.

Je $\frac{1}{30}$ Mol. Ausgangsmaterial, gelöst und suspendiert in 100 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure, wurde an einer Platindrahtnetz-anode mit 0,05 Amp./cm² bei 60° unter lebhaftem Rühren in der Tonzelle oxydiert; die Kathode war ein Bleizylinder, der Katholyt ebenfalls 0,5-n. Schwefelsäure. Die Stromstärke betrug 2,5 Amp., die Dauer 2, 4 und 8 Stunden. Sowohl die Sulfamid- als die Sulfimidgruppe unterliegen der elektrochemischen Oxydation, die letztere aber in bedeutend geringerem Masse,

¹⁾ Darüber sowie über die sonstigen Versuche enthält die Diss. H. Löwe, Basel 1921, alle Einzelheiten.

²⁾ Fr. Fichter und Max Schmid, Helv. 3, 704 (1920).

³⁾ B. 21, 244 (1888).

Vers. No.	Dauer Std.	Ausgangsmaterial oxydiert		0,1 -n. HCl cm ³	NH ₃ gr	NH ₃ entspr. oxydiertem Ausgangs- material	Davon gefunden %
		gr	%				
I. 5,2 gr Benzolsulfamid:							
1	2	1,25	24,03	8,90	0,0151	0,135	11,18
2	4	1,40	26,92	15,82	0,0269	0,152	17,69
3	8	2,40	45,15	37,69	0,0641	0,260	24,66
II. 5,7 gr o-Toluolsulfamid:							
4	2	0,49	8,59	6,64	0,01129	0,0487	23,18
5	4	0,86	15,08	14,39	0,02446	0,0854	28,64
6	8	1,74	30,52	27,99	0,04758	0,1729	27,51
III. 6,1 gr Saccharin:							
7	2	0,48	7,86	2,23	0,00379	0,044	8,63
8	4	0,46	7,54	2,95	0,0050	0,042	11,90
9	8	0,6	9,83	5,38	0,00915	0,0557	16,40

so dass man hoffen darf, das einmal entstandene Saccharin zum grössten Teil vor der Zerstörung zu bewahren. Weitaus am stärksten wird das Benzolsulfamid angegriffen.

Bei diesem Angriff handelt es sich ganz sicher nicht um einfache Verseifung, denn die Ammoniakausbeute beträgt immer nur einen Bruchteil der theoretischen Menge. Da dieser Bruchteil bei längerer Versuchsdauer ansteigt, so ist zu schliessen, dass zunächst irgend ein Zwischenprodukt sich bildet, das erst beim endgültigen Abbau unter anderem Ammoniak gibt. Welcher Natur dieses Zwischenprodukt aber sei, darüber können wir bloss Vermutungen aufstellen (vielleicht ein Hydroxylaminderivat, da sämtliche Elektrolyten nach Entfernung der phenolartigen Stoffe *Fehling'sche* Lösung reduzieren). Aber auch bei lang dauernden Elektrolysen wurde nie die theoretische Menge an Ammoniak erhalten, denn ein Teil des Stickstoffs entweicht als solcher, wie durch Gasanalysen bewiesen wurde. In diesem Zusammenhang ist es auch wichtig, daran zu erinnern, dass bei den Oxydationsversuchen in ätzalkalischer Lösung (im 1. Abschnitt) an Nickelanoden Nitrat, an Kupferanoden Nitrit gebildet wurde.

Alle diese zum Teil so unerwarteten Reaktionen, die zu weiterer Bearbeitung herausfordern, lassen sich dahin zusammenfassen, dass weder die Sulfamidgruppe noch die Sulfimidgruppe der anodischen Oxydation in saurer Lösung Widerstand zu leisten vermögen. Da die

letztere immerhin weniger angreifbar ist, so wird man Saccharin erhalten, wenn die Bedingungen der Elektrolyse zugunsten einer möglichst geringen Zerstörung des Sulfamids abgeändert werden.

5. Elektrochemische Oxydation von *o*-Toluolsulfamid in ammoniakalischer Lösung.

Zur Verwirklichung dieses Vorhabens, möglichst geringer Angriff des Sulfamids, schien es uns am einfachsten, einen ammoniakalischen Elektrolyten zu wählen. Nach den Messungen von G. Oesterheld¹⁾ lassen sich leicht Konzentrationen einstellen, bei denen freies Ammoniak an Platinanoden mehr oder weniger stark oxydiert wird und so als „relativer Depolisator“ für das gebundene Ammoniak des Sulfamids wirkt, ohne doch die Oxydation des Methyls zu hindern.

5,7 gr *o*-Toluolsulfamid wurden gelöst und suspendiert in einer Lösung von 5 gr Ammonsulfat (zur Herstellung eines genügenden Leitvermögens) in 90 cm³ 4-n. Ammoniak, und bei 40° am Platindrahtnetz mit 0,04 Amp./cm² und mit 8 Amp.-Std. (d. h. dem Andert-halbfachen der berechneten Menge) ohne Tonzelle mit Bleikathode oxydiert. Nach beendeter Elektrolyse wurde angesäuert, mit Äther extrahiert und im stark süß schmeckenden Rohprodukt *o*-Toluolsulfamid und Saccharin durch 2-n. Ammoniak (worin sich nur das Saccharin auflöst) getrennt. Neben 3,9 gr unverändertem *o*-Toluolsulfamid fanden sich 0,84 gr Saccharin, was einer Stoffausbeute von 43,7 % und einer Stromausbeute von 9,2 % entspricht. Das Rohprodukt, einmal aus Wasser krystallisiert, schmolz bei 222°, genau wie reines Handelssaccharin.

Auch mit 8-n. Ammoniak wurde ein ähnliches Ergebnis erzielt, das allerdings ungünstiger in Beziehung auf die Stromausbeute war, weil unter diesen Umständen das Ammoniak stärker angepackt wird und darum mehr Strom für sich beansprucht.

6. Elektrochemische Oxydation des *o*-Toluolsulfamids in carbonatalkalischer Lösung.

Sowohl die weitgehende Oxydation der *o*-Toluolsulfosäure als der starke Angriff der Sulfamide wurde in schwefelsaurer Lösung an Platinanoden erzielt. Die zu oxydierenden Körper haben sauren Charakter

¹⁾ Z. an. Ch. **86**, 105 (1914).

und der Elektrolyt selbst ist ebenfalls sauer; unter diesen Umständen findet der anodische Sauerstoff nicht-dissoziierte Molekeln vor, und kann seine zerstörende Wirkung schonungslos ausüben. Wenn man aber statt der freien organischen Säuren ihre Salze anwendet, so bieten sie sich dem Sauerstoff in Form von Ionen dar, und der Angriff verläuft viel milder. Bei der klassischen, rein chemischen Darstellung des Saccharins wird darum auch mit Kaliumpermanganat nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung oxydiert und das freie Alkali von Zeit zu Zeit abgestumpft, um eine möglichst neutrale Reaktion aufrecht zu erhalten¹⁾.

Dass Ätzalkali sich zur Durchführung der elektrochemischen Saccharinsynthese nicht eignet, haben wir im ersten Abschnitt bewiesen. Aber die Salzbildung des o-Toluolsulfamids ist auch in schwächer alkalischer Lösung möglich, und beim Saccharin tritt sie noch leichter ein.

Deshalb führten wir die elektrochemische Oxydation in Sodalösung²⁾ durch mit folgendem Ansatz:

5,7 gr o-Toluolsulfamid, gelöst und suspendiert in 90 cm³ 2-n. Sodalösung, werden am Platindrahtnetz mit 0,04 Amp./cm² und mit 540 Amp.-Min. (ber. 322 Amp.-Min.) bei ca. 60° oxydiert. Die rotierende Bleikolbenkathode besorgt kräftige Rührung, eine Tonzelle ist unnötig. Am Schluss des Versuchs sind noch 0,5 gr o-Toluolsulfamid vorhanden, und 4,36 gr Saccharin entstanden, was 75,4% Stoffausbeute und 42,6% Stromausbeute entspricht.

Das gute Gelingen der Oxydation gibt sich daran zu erkennen, dass während derselben sich auf der Anode ein leichtes Häutchen von Bleiperoxyd zeigt, das bei Stromunterbrechung sofort verschwindet, dass aber keine Färbung des Elektrolyten auftritt. Das erhaltene Rohsaccharin schmolz bei 218—220°, nach einmaligem Umkrystallisieren bei 222°.

Die erzielte Stoffausbeute an Saccharin stellt gleichzeitig die höchste bisher erzielte Ausbeute bei der elektrochemischen Umwandlung von Methyl in Carboxyl dar³⁾.

Um zu prüfen, ob etwa eine intermediäre Bildung von Percarbonat den günstigen Verlauf bedingt, stellten wir nach *E. J. Constam* und *A. v. Hansen*⁴⁾ Kaliumpercarbonat dar und liessen es in wässriger Lösung

¹⁾ *C. Fahlberg* und *R. List*, *B.* **21**, 244 (1888).

²⁾ Das Verfahren ist Hrn. Dr. *H. Löwe* durch Patentgesuch No. 10656 vom 31. I. 1921 beim Eidg. Amt. für geistiges Eigentum geschützt.

³⁾ Vergl. *Fr. Fichter* und *G. Grisard*, *Helv.* **4**, 928 (1921).

⁴⁾ *Z. El. Ch.* **3**, 137, 445 (1896/97).²

auf o-Toluolsulfamid einwirken unter allmählicher Steigerung der Temperatur und unter lebhaftem Rühren. Aber es war keine Spur von Saccharin nachweisbar, so dass also diese Vermutung von der Hand zu weisen ist. Ebenso wenig brachte der Ersatz von Natriumcarbonat in obigem Versuch durch Kaliumcarbonat Erfolg, im Gegenteil, es trat Braunfärbung ein und die Ausbeute verschlechterte sich.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1921.

Nochmals zur Frage nach der Konstitution der chinoïden organischen Onium-Salze

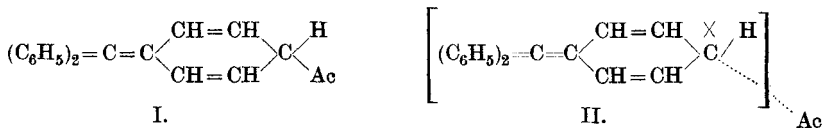
von

F. Kehrmann.

(19. XII. 21.)

Der kürzlich erfolgte heftige Angriff von *A. Hantzsch*¹⁾, auf welchen ich anderswo antworten werde, macht es wünschenswert, nochmals mit einigen Worten auf meine vor einem halben Jahre in dieser Zeitschrift²⁾ veröffentlichte Ansicht von der Konstitution der chinoïden Oniumsalze zurückzukommen und zwar im besondern in bezug auf die früher von mir³⁾ vorgeschlagene sogenannte chinolide Formel der Carboniumsalze.

Es ist nicht überflüssig, ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass meine jetzige Formulierung auch auf diese anzuwenden ist. Die früher⁴⁾ vorgeschlagene Formel I der Triphenylmethylsalze verwandelt sich dann in die Formel II, wodurch angedeutet wird, dass sich der Säurerest in



der äussern Sphäre befindet, jedoch gleichzeitig in dem Aktionsradius des mit \times bezeichneten Kohlenstoffatoms bleibt.

¹⁾ B. **54**, 2569 und 2573 (1921).

³⁾ B. **34**, 3815 (1901).

²⁾ Helv. **4**, 527 (1921).

⁴⁾ l. c.

Bei dieser Gelegenheit möge es mir gestattet sein, mit Bezug auf die Mitteilung von *J. Piccard* und *Jean Henri Dardel*¹⁾, worin ähnliche Ansichten entwickelt werden, mit kurzen Worten auf beide Anschauungen einzugehen, um möglichen Missverständnissen vorzubeugen.

Wir sind offenbar in gleicher Weise von der Notwendigkeit überzeugt, erstens die chinoiden Formeln für die Farbstoffsalze beizubehalten, und zweitens die *Werner*'sche Oniumtheorie auf sie zu übertragen.

Während jedoch *Piccard* und *Dardel* die *Werner*'sche Theorie auf ihre Formeln der Chinhydronsalze restlos anwenden, indem sie, wie *Werner*, annehmen, dass die Säurereste in der äussern Zone frei beweglich seien, also keine besondere Bindung derselben mit einem bestimmten Atom der innern Zone vorhanden sei, schien es mir im Gegenteil, namentlich im Hinblick auf das Verhalten der Chinonimid-farbstoffe bei der Salz-bildung, angezeigt, die Vorstellung, dass die Stickstoffatome auch noch in der inneren Sphäre einen besonderen fixierenden Einfluss auf die abdissoziierte Säureionen ausüben müssten, in den Formeln deutlich zum Ausdruck zu bringen. Ich habe dieses durch die punktierte Linie, welche das Ion mit dem Stickstoff verbindet, angedeutet, während *Piccard* und *Dardel* eine solch spezielle Bindung nicht annehmen.

Unsere beiderseitigen Formulierungen waren demnach weder dem Inhalt noch der Form nach identisch, so dass es mir nicht nötig schien, auf Herrn *Piccards* soeben veröffentlichte Formeln der merichinoiden Salze besonders hinzuweisen.

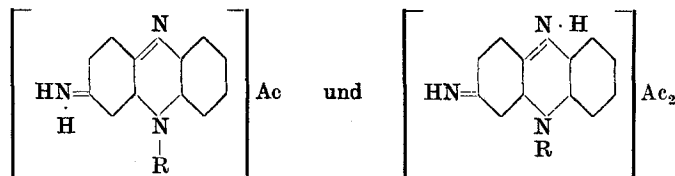
Eine nochmalige eingehende Überprüfung der Frage hat nun zur Evidenz erwiesen, dass bei folgerichtiger Anwendung der Ammoniumtheorie *Werners* auf die chinoiden Oniumsalze ein Vorbehalt in der früher von mir vorgeschlagenen Form bezüglich einer *besonderen Bindung des abdissoziierten Ions* an das Stickstoffatom oder, allgemeiner genommen, an die basischen Haftstellen (N, O, S, I, usw.) der Molekel *entbehrlich ist*.

Es genügt mit *Werner* die Annahme, dass die basischen Atome in der Molekel als Zentrum der inneren Sphäre der Koordinationsformel fungieren und folglich den elektropositiven Bestandteil (bei HCl also das H-Atom) der Säure koordinativ gebunden enthalten, während das negative Ion (bei HCl also das Cl) in die äussere Sphäre tritt.

Man kann mit dieser Annahme sehr gut die verschiedenen Funktionen zweier oder mehrerer Stickstoffatome in den chinoiden Oniumsalzen etwa der Chinonimid-farbstoffe zum Ausdruck bringen, wie z. B. die Isomerie zwischen den beiden folgenden Salzen, ohne dass es nötig

¹⁾ Helv. 4, 406 (1921).

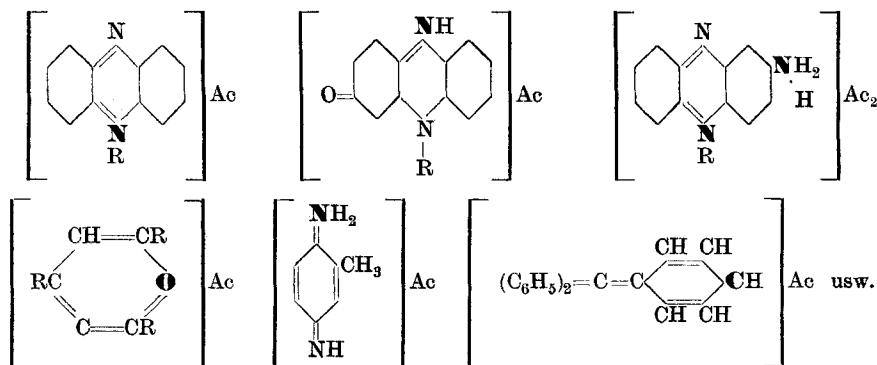
bleibt, noch durch eine besondere punktierte Linie zwischen dem Säure-ion und dem betreffenden N-Atom anzudeuten, welches Atom jeweils als koordinatives Zentrum fungiert.



In welcher Weise die Feststellung der Rolle der einzelnen basischen Haftstellen in der Molekel, insbesondere die Bestimmung eines oder mehrerer derselben als koordinatives Zentrum durch die vergleichende Untersuchung der Absorptionsspektren der ein- und mehrsäurigen Salze geschehen kann, habe ich ja bereits seit einer Anzahl von Jahren an zahlreichen Beispielen zeigen können.

Meine früheren Ausführungen hierüber, sowie über die Notwendigkeit der Beibehaltung der chinoiden Formeln, die ich von jeher verteidigt habe, werden durch die jetzt nötig gewordene, mehr formale Änderung der Formelschreibung absolut nicht berührt. Die Chinontheorie der meisten Farbsalze erscheint heute fester als je begründet.

Immerhin bleibt es zweckmässig, damit die Schreibweise der Formeln diese Verhältnisse genügend in die Augen springen lässt, entweder das abdissoziierte Ion in die Nähe des zugehörigen Zentralatoms zu schreiben¹⁾, oder aber das oder die Zentralatome durch Hinzufügen eines besonderen Kennzeichens, etwa fetten Druck²⁾, anzudeuten, wie es die nachstehenden Formeln zeigen.



Lausanne, Organisch-chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ In der Weise, wie es *Piccard* und *Dardel* machen.

²⁾ Ebenfalls Vorschlag von Herrn *Piccard*.

La formule stérique de la molécule d'eau

par

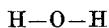
Jean Piccard.

(20. XII. 21.)

L'interprétation de certaines propriétés physiques de l'eau (rapport de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction, propriété du spectre de rotation dans l'infrarouge) n'est possible que si l'on admet que le centre de gravité des charges positives de la molécule ne coïncide pas avec celui des charges négatives¹⁾.

On considère la molécule H_2O comme résultant de l'union de deux atomes d'hydrogène avec un atome d'oxygène par le passage d'un électron négatif de chaque atome d'hydrogène à un atome d'oxygène. Dans ce cas, la répartition des charges électriques telle qu'elle découle de la formule symétrique de la molécule d'eau (I) admise jusqu'à présent ne suffit pas à la condition énoncée plus haut.

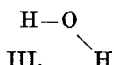
La dissymétrie de la répartition des charges dans la molécule peut résulter soit d'une inégalité des distances des deux atomes d'hydrogène à l'atome d'oxygène (II), soit d'une disposition spéciale des deux atomes d'hydrogène par rapport à l'oxygène dans des directions déterminées dans l'espace et formant entre elles un angle différent de 180° (III).



I.



II.



III.

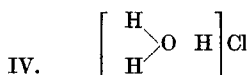
Comme il n'y a aucune raison qui milite en faveur de la formule (II), je l'écarte d'emblée. Par contre en se basant sur le rapport des chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau à pression constante et à volume constant, la théorie cinétique des gaz fait prévoir la possibilité d'un groupement des trois atomes de la molécule d'eau selon la formule (III) (les trois atomes n'étant pas placés sur la même droite).

Pour élucider des problèmes d'ordre stéréochimiques, l'étude des composés organiques peut rendre les plus grands services, témoin le cas du carbone et de l'azote. L'ensemble de nos connaissances en chimie organique nous permet d'affirmer que les quatre valences du

¹⁾ P. Debye, *Physik. Z.* **13**, 97 (1912); M. Jona, *Physik. Z.* **20**, 14 (1919).

carbone occupent les quatre sommets d'un tétraèdre régulier. Rappelons ici tout spécialement l'application de cette idée dans la théorie de tension de *A. de Baeyer* d'après laquelle un cycle carbonique présente un maximum de stabilité lorsqu'il est composé de cinq ou six atomes. Pour l'azote, on arrive à la conclusion que ses trois valences se trouvent dirigées vers trois des quatre sommets d'un tétraèdre dont l'azote occupe le centre. Nous avons expliqué ce phénomène par le fait que l'azote est un élément coordinativement tétravalent¹⁾.

L'oxygène présente — *mutatis mutandis* — des propriétés analogues: Les sels oxonium de la formule générale (IV) nous montrent que cet atome est coordinativement trivalent. Dans cette formule, chacun des atomes d'hydrogène peut être remplacé par un radical organique:



L'oxygène aurait donc trois valences de coordination dirigées selon les trois sommets d'un triangle régulier dont l'atome d'oxygène occuperait le centre. Cette conception seule permet d'étendre la théorie de *Baeyer* aux dérivés hétérocycliques. Si l'une des formules (I) ou (II) était juste, les cycles composés de C et O seraient stables lorsqu'ils contiendraient cinq ou six atomes de carbone indépendamment du nombre d'atomes d'oxygène, les valences de celui-ci formant un angle de 180°. L'expérience a démontré que tel n'est pas le cas: Ces chaînes hétérogènes fermées sont stables lorsque le nombre *total* des atomes qui les forment est de cinq ou six. Nous en trouvons des exemples dans les acides et les alcools bivalents ainsi que dans les oxyacides. Ces corps donnent naissance à des anhydrides internes lorsque les deux OH entre lesquels se fait la cyclisation sont séparés par une chaîne carbonique de quatre ou cinq atomes; le cycle est alors composé de cinq ou six atomes dont un d'oxygène. Les lactides contiennent quatre carbones et deux oxygènes. La paraldehyde et la métaldehyde sont des représentants de cycles à trois atomes de carbone et trois atomes d'oxygène²⁾.

¹⁾ Helv. 4, 414 (1921).

²⁾ L'existence de cycles composés de 2 C et 3 ou 4 O paraît très probable, mais s'ils existent en effet, ils ne sauraient être stables à cause du caractère nettement électronégatif de l'oxygène. Ce fait explique l'instabilité des chaînes, composées de plusieurs atomes d'oxygène (peroxydes de *Baeyer*, ozonides et tétrozonides de *Harries* etc.)

Les valences de coordination du carbone forment entre elles des angles de $109^{\circ} 28'$. D'après ce que nous avons vu plus haut, les valences de l'oxygène forment entre elles des angles de 120° . La déviation moyenne des valences dans un cycle comprenant trois carbones et trois oxygènes n'est donc que de $2^{\circ} 38'$, tandis que la déviation moyenne des valences du cyclohexane est de $5^{\circ} 16'$. Nous sommes obligés d'admettre cette théorie sur l'atome d'oxygène, si nous voulons comprendre que dans des cycles carboniques de cinq ou six chaînons, on en puisse remplacer deux ou trois par des atomes d'oxygène soit-disant bivalents sans nuire à la stabilité de la molécule. La possibilité d'étendre ainsi la théorie de *Baeyer* aux corps hétérocycliques ne fait que lui donner plus de poids.

Nous avons déjà montré¹⁾ que la position des valences de coordination est une chose préexistante dans l'atome, c'est-à-dire une propriété topographique de celui-ci. Par conséquent, dans la molécule d'eau les deux atomes d'hydrogènes ne sont pas en opposition, mais les deux valences de coordination occupées par eux (indépendamment des valences électroniques) forment un angle de 120° . C'est donc la formule (III) qui correspond le mieux aux faits. Rappelons à cette occasion que la glace cristallise dans le système hexagonal, ce qui ne nous paraît pas être seulement une coïncidence.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ loc. cit.

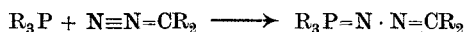
Über Darstellung und Reaktionen von Phosphazinen¹⁾

von

H. Staudinger und G. Lüscher.

(22. XII. 21).

In einer frühern Arbeit wurde die Reaktion zwischen einigen aliphatischen Diazoverbindungen, hauptsächlich dem Diphenyl- und Diphenylen-diazomethan und tertiären Phosphinen beschrieben²⁾, die nach folgender Gleichung zu Phosphazinen führt.



In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir eine grössere Reihe Diazokörper, hauptsächlich mono- und auch dicarbonylsubstituierte, auf tertiäre Phosphine, meist auf Triphenylphosphin, einwirken gelassen, um den Einfluss von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Diazogruppe zu studieren. Dieser ist bekanntlich bei andern Reaktionen ausserordentlich stark; so wurden die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen infolge ihres stark abweichenden Verhaltens von ihrem Entdecker *L. Wolff* als Diazo-anhydride angesehen.

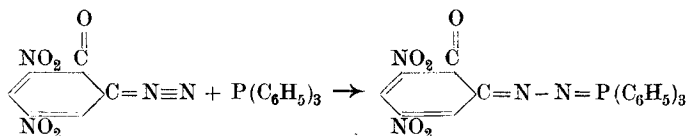
Auffallenderweise zeigen die verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen gegenüber tertiären Phosphinen keine grossen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit. Phenyl-diazomethan und Diphenyl-diazomethan reagieren zwar sehr leicht, aber auch Diazo-essigester und Phenylbenzoyl-diazomethan setzen sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Phosphazinbildung um; endlich reagieren auch die sonst so reaktionsträgen dicarbonylsubstituierten Verbindungen, der Diazomalonest, der Acetyl-diazoessigester, der Benzoyl-diazoessigester, das Benzoyl-acetyl-diazomethan leicht und glatt in der Kälte mit Triphenylphosphin. Wie schon früher vermutet wurde, besteht also zwischen den dicarbonylsubstituierten und den übrigen Diazoverbindungen kein prinzipieller, sondern nur ein sehr starker gradueller Unterschied und gerade diese Versuche bieten eine neue Bestätigung für die Behauptung, dass

¹⁾ Über aliphatische Diazokörper, 24. Mitteilung; vorige Mitt. *Helv.* **4**, 239 (1921); Über organische Phosphorverbindungen, VI. Mitteilung; vorige Mitt. *Helv.* **4**, 897 (1921).

²⁾ *H. Staudinger* und *Jules Meyer*, *Helv.* **2**, 619 (1919).

die Diazo-anhydridformel unrichtig ist und alle Körper einheitlich zu formulieren sind¹⁾.

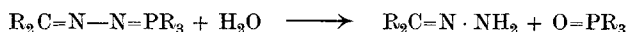
Diese Versuche geben weiter einen Entscheid zwischen der *Angeli-Thiele*'schen und der *Curtius*'schen Formulierung der aliphatischen Diazoverbindungen, und zwar zugunsten der ersteren, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird. Auch die Chinonazide haben eine ganz analoge Bindung²⁾. Aus Dinitrochinonazid kann man ganz gleich wie aus den übrigen Diazoverbindungen ein Phosphazin herstellen.



Reaktionen der Phosphazine.

Wie in der früheren Mitteilung beschrieben, besitzen die Phosphazine schwach basische Eigenschaften; sie können, wie die Phosphinimine, durch Körper mit Zwillingsdoppelbindung zersetzt werden. Diese Untersuchungen wurden nicht weiter fortgesetzt, wir haben uns darauf beschränkt, die Hydrolyse und die Zersetzung der Phosphazine in der Kälte zu studieren.

Bei der Hydrolyse werden die Phosphazine mehr oder weniger leicht in Phosphinoxid und Hydrazone gespalten.



In manchen Fällen tritt diese Reaktion sehr leicht schon bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit ein, wie z. B. bei den aus Triphenylphosphin und Diazomalonestern hergestellten Produkten. Andere sind recht stabil, wie z. B. das Triphenylphosphin-benzophenonazin, das erst durch längeres Kochen mit Alkohol gespalten wird. Ob sich ein Zusammenhang zwischen Farbe und Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Gruppe hier wie bei andern ungesättigten Verbindungen beobachten lässt, ist auf Grund der vorliegenden Untersuchungen noch nicht zu entscheiden.

Die so erhaltenen Hydrazone sind identisch mit den aus den Carbohylderivaten und Hydrazin dargestellten Produkten. Es ist dies ein neuer Beweis für die in einer früheren Arbeit aufgestellte Behauptung³⁾, dass alle Hydrazinderivate von Aldehyden und Ketonen trotz der grossen

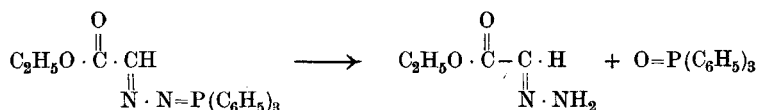
¹⁾ Vergl. *Helv.* **4**, 897 (1921).

²⁾ Vergl. *Staudinger*, *B.* **49**, 1895 (1916).

³⁾ *H. Staudinger* und *L. Hammet*, *Helv.* **4**, 217 (1921).

Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit als echte Hydrazone aufzufassen seien und dass Hydraziderivate nicht existieren. So wurde bei der Hydrolyse des Triphenylphosphin-oxomalonesterazins das Oxomalonesterhydrazon erhalten¹⁾.

Bei der Hydrolyse des Triphenylphosphin-glyoxylesterhydrazins entsteht nur anti-Glyoxylesterhydrazon; das bei der Reduktion von Diazoessigester erhaltene Synderivat²⁾ wurde nicht beobachtet. Danach ist das Phosphazin, das in zwei Stereoisomeren auftreten sollte, die Antiform.



Eine Synform wurde hier wie auch bei den Ketazinen nicht beobachtet. Durch Hydrolyse des Triphenylphosphin-benzilazins wurde das bekannte Benzilhydrazon erhalten; man kann annehmen, dass auch dies die stabile Antiverbindung ist.

Zersetzung der Phosphazine.

Wie schon mitgeteilt³⁾, zerfällt das Triphenylphosphin-benzophenonazin beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung zum Teil in das Triphenylphosphin-diphenylmethylen, zum Teil in Triphenylphosphin und das Ketazin des Benzophenons. Letztere Reaktion wurde so gedeutet, dass sich primär unter Dissoziation der Diazokörper zurückbildet, der sofort unter Ketazinbildung zerfällt. Ganz ähnlich verhält sich das Diphenylenderivat, nur dass hier der Methylenkörper in geringer Ausbeute entsteht und von dem Ketazin nur schwer zu trennen ist, so dass sich die Reaktion für die Darstellung des Triphenylphosphin-diphenylenmethylen nicht eignet⁴⁾. Beim Erhitzen anderer Phosphazine wurde zwar in allen Fällen Zersetzung unter Stickstoffabspaltung, aber nie die Bildung von neuen Phosphinmethylenen beobachtet. Aus dem Triphenylphosphin-benzaldazin entsteht z. B. nur Triphenylphosphin und Benzaldazin.

Die Auffassung, dass beim Erhitzen der Phosphazine primär eine Dissoziation in die Komponenten eintritt, konnte in einigen Fällen experi-

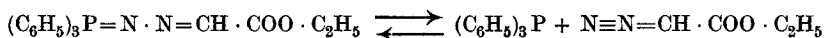
¹⁾ H. Staudinger und L. Hammet, *Helv.* **4**, 217 (1921).

²⁾ H. Staudinger, L. Hammet und J. Siegwart, *Helv.* **4**, 228 (1921).

³⁾ H. Staudinger und Jules Meyer, *Helv.* **2**, 635 (1919).

⁴⁾ Die Darstellung vergl. folgende Mitteilung.

mentell bestätigt werden. Erhitzt man z. B. Triphenylphosphin-glyoxalesterhydrazin vorsichtig im Vakuum, so kann man den Diazoessigester unverändert abdestillieren und von dem schwer flüchtigen Triphenylphosphin trennen.



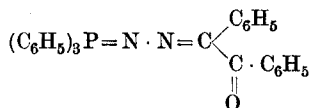
In der gleichen Weise konnte auch das Phosphazin aus Diazomalonester und Acetyl-diazoessigester gespalten werden. Die Gewinnung der Komponenten wird in allen den Fällen gelingen, wo der Diazokörper relativ beständig und flüchtig ist.

Diese Dissoziation der Phosphazine in die Komponenten ist übrigens ein weiterer Beweis für die Konstitution der aliphatischen Diazokörper; denn nach der *Curtius*'schen Formulierung müsste bei der Phosphazinsbildung Ringsprengung, bei der Dissoziation ein neuer Ringschluss angenommen werden.

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass sich carbonylsubstituierte Phosphazine — hauptsächlich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck — in komplizierter Weise zu zersetzen scheinen, da man unter den Reaktionsprodukten Triphenylphosphinoxyd beobachtet; event. verbindet sich das Phosphoratom durch eine intermolekulare Umlagerung mit dem Sauerstoff. Solche Umlagerungen erfolgen sehr glatt bei den Phosphiniminderivaten, z. B. bei der Zersetzung des Triphenylphosphinbenzoylimins¹⁾.

Experimenteller Teil.

Triphenylphosphin-benzilazin.



Benzoylphenyl-diazomethan (10,7 gr) und Triphenylphosphin (13,1 gr) werden in ätherischer Lösung zusammengegeben, nach drei- bis vier-stündigem Stehen ist das Phosphin auskrystallisiert; Ausbeute 20 gr, entsprechend 83 % der Theorie. Aus der Mutterlauge kann noch unreines Produkt gewonnen werden. Das Phosphazin wird durch Lösen

¹⁾ Während bei der Zersetzung der Phosphiniminderivate charakteristische Spaltprodukte zu fassen sind (vergl. Helv. 4, 861 (1921)), waren hier solche sekundäre Produkte bisher nicht zu isolieren.

in Chloroform und Fällen mit abs. Äther gereinigt; es stellt dann ein gelbes Krystallpulver dar, das bei 115—117° unter Zersetzung schmilzt.

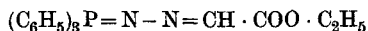
0,2930 gr Subst. gaben 15,3 cm³ N₂ (20°, 726 mm)
C₃₂H₂₅ON₂P Ber. N 5,79% Gef. N 5,81%

Hydrolyse des Phosphazins. Lässt man das fein pulverisierte Phosphazin mit ca. 90-proz. Alkohol unter öfterm Umschütten in der Kälte einen Tag stehen, so ist es vollständig hydrolysiert, und Benzilhydrazon scheidet sich aus; Smp. nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 145 bis 148° (Mischprobe). Mit Quecksilberoxyd wird es wieder zum Diazokörper oxydiert. Wenn genügend Alkohol zugegen ist, bleibt das Phosphinoxid in Lösung und kann nach Absaugen des Lösungsmittels isoliert und durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Smp. 152—154° (Mischprobe).

Zersetzung des Phosphazins. Beim Erhitzen über den Smp. spaltet das Phosphazin Stickstoff ab und zwar etwas mehr als die Hälfte der berechneten Menge. Aus 1,0 gr Phosphazin wurden z. B. 29,5 cm³ N₂ (2. Versuch 31,0 cm³) bei 21°, 724 mm, gewonnen, während sich 51 cm³ Stickstoff berechnet. Zur Isolierung der Zersetzungsprodukte wurden 5 gr Phosphazin auf 120° erhitzt, die Schmelze mit Äther aufgenommen, beim Erkalten scheiden sich 1,5 gr Phosphinoxid ab. Der im Äther lösliche Teil krystallisiert nicht und wird durch Destillation im Vakuum aufgearbeitet. Bei ca. 207° unter 15 mm destilliert ca. 1 gr Triphenylphosphin über, mit einer geringen Menge einer Flüssigkeit, die nach Benzonitril riecht. Tolan ist im Destillat nicht nachzuweisen; als Kolbenrückstand bleibt ein tiefbraunes Harz.

In der Hoffnung, günstigere Resultate zu erhalten, wurde das Phosphazin im absoluten Vakuum erhitzt, aber auch unter diesen Bedingungen destilliert kein Diphenylketen über, das als Zersetzungsprodukt des abgespaltenen Benzoylphenyl-diazomethans erwartet wurde. Auch hier wurden neben Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid nur Harze erhalten.

Triphenylphosphin-glyoxylesterazin.



Die Reaktion wurde schon früher kurz beschrieben¹⁾, und zwar dabei angegeben, dass neben dem Azin ein Körper vom Smp. 145° entsteht. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass dieses zweite Produkt

¹⁾ Vergl. Helv. 2, 634 (1919).

Triphenylphosphinoxid ist, das man sehr leicht als Nebenprodukt erhält, da das Phosphazin sehr feuchtigkeitsempfindlich ist.

Triphenylphosphin und Diazoessigester reagieren in grösseren Mengen unter schwachem Erwärmen; die Phosphazinbildung ist dabei in einigen Augenblicken beendet. 0,1 Mol. Triphenylphosphin (26,2 gr) und 0,1 Mol. Diazoessigsäure-äthylester (12,2 gr) werden unter Zusatz von ca. 25 cm³ absolutem Äther zusammengegeben, der nach kurzem Stehen ausgeschiedene Krystallbrei wird abgenutscht und mit etwas Äther ausgewaschen. Ausbeute 43 gr = 93 %. Smp. nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther und wenig Benzol 113°. In den ätherischen Mutterlaugen befindet sich Phosphinoxid.

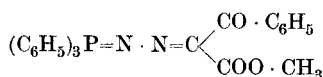
Hydrolyse. Die Hydrolyse findet, wie gesagt, sehr leicht statt und ist nach ca. zwölf-stündigem Stehen mit wenig 80-proz. Alkohol in der Kälte beendet. Das Phosphinoxid scheidet sich zum grössten Teil dabei aus, Smp. 154°; die Mutterlaugen werden abgesaugt und mit absolutem Äther behandelt, dabei geht das anti-Glyoxylesterhydrazon in Lösung. Nach Absaugen des Äthers gelingt es bei raschem Arbeiten, dieses in festen Krystallen vom Smp. 38° zu erhalten. Es ist identisch mit dem anti-Glyoxylesterhydrazon, das durch Reduktion von Diazoessigester mit Schwefelwasserstoff erhalten worden war¹⁾. Sehr häufig — vor allem nach längerem Stehen — gelingt es nicht, das Hydrazon in fester Form zu erhalten, da es sich z. T. in das Synderivat umlagert. Beide können dann, wie früher beschrieben, durch Destillation getrennt werden.

Zersetzung. Die Stickstoffabspaltung tritt erst bei 140—150° lebhaft ein und zwar wird, wie bei dem vorigen Produkt, ca. die Hälfte der berechneten Menge Stickstoff abgespalten. Z. B. liefern 0,462 gr beim Erhitzen bis auf 200° 13,0 cm³ Stickstoff (17°, 721 mm), während bei Abspaltung des gesamten Stickstoffs 23,8 cm³ erhalten werden sollten. Als Reaktionsprodukt kann dabei ausser etwas Triphenylphosphinoxid kein krystallisierter Körper erhalten werden.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Zersetzung des Azins (4 gr) im absoluten Vakuum unter vorsichtigem Erhitzen auf 140° vorgenommen; dabei destillierte 1,5 gr Diazoessigester bei 35—40° über, der in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wurde; bei 150—160° gingen 2,3 gr Triphenylphosphin über, vom Smp. 79°. Das Phosphazin hat sich also wieder fast quantitativ gespalten; im Kolbenrückstand blieb ein geringer, nicht krystallisierter Teil.

¹⁾ Vergl. H. Staudinger, L. Hammet und J. Siegwart, Helv. 4, 228 (1921).

Triphenylphosphin + Benzoyl-diazoessigsäure-methylester.



Die beiden Komponenten reagieren ohne Wärmeentwicklung miteinander, aber auch hier ist die Umsetzung in kurzer Zeit vollzogen. 5,24 gr Triphenylphosphin und 4,36 gr Benzoyl-diazoessigsäure-methylester werden mit 10 cm³ Benzol ca. fünf Minuten auf 50—60° erwärmt; nach 20 Minuten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem gelben Krystallkuchen, dem obigen Phosphazin, das mit Äther gewaschen wird. Ausbeute 8,5 gr = 88 %. Das Phosphazin stellt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol ein schwach gelbes Krystallpulver dar und schmilzt unter Zersetzung bei 132,5—133°.

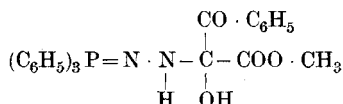
0,1727 gr Subst. gaben 0,4578 gr CO₂ und 0,0824 gr H₂O

0,1385 gr Subst. gaben 7,6 cm³ N₂ (17°, 718 mm)

C₂₈H₂₃O₃N₂P Ber. C 72,10 H 4,94 N 6,01 %

Gef. „ 72,32 „ 5,37 „ 5,94 %

Hydrolyse.



Lässt man feingepulvertes Phosphazin mit 90-proz. Alkohol einige Tage stehen, so wird es in einen bei ca. 90° schmelzenden Körper verwandelt, der unter Wasseraufnahme entstanden ist. Der farblose Körper kann aus viel Äther umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 95,5—96,5°.

0,2327 gr Subst. gaben 0,5942 gr CO₂ und 0,1132 gr H₂O

0,3064 gr Subst. gaben 17,9 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

C₂₈H₂₅O₄N₂P Ber. C 69,42 H 5,16 N 5,78 %

Gef. „ 69,60 „ 5,40 „ 6,53 %¹⁾

Wahrscheinlich liegt eine Verbindung obiger Zusammensetzung vor, da hier, wie bei Triketonen, die Tendenz zur Hydratbildung sehr gross sein dürfte. Ob dieses Hydrat weiter zu spalten ist, wurde bisher nicht untersucht.

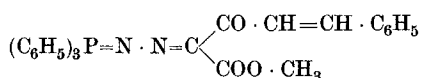
Zersetzung des Phosphazins. 0,321 gr Phosphazin werden bei 130 bis 160° zersetzt und dabei 13,2 cm³ Stickstoff bei 17°, 724 mm erhalten; berechnet 16,3 cm³. Beide Stickstoffatome sind hier abgespalten.

¹⁾ Die Analyse gab für Stickstoff, wie bei vielen phosphorhaltigen Körpern, einen zu hohen Wert.

Beim Versuch in grösserem Masstab wurde die Schmelze in Äther aufgenommen, dabei blieb etwas Phosphinoxid zurück; aus der ätherischen Lösung konnte durch Destillation Triphenylphosphin isoliert werden.

Um den eventuell durch Zersetzung des Benzoyl-diazoessigesters gebildeten Phenylketen-carbonester zu erhalten, wurden 4 gr im absoluten Vakuum zersetzt, dabei gehen bei ungefähr 120° ca. 0,3 gr Triphenylphosphin über, dann bei ca. 200° Triphenylphosphinoxid; im Kolben verblieben harzige Rückstände.

Triphenylphosphin + Cinnamoyl-diazoessigsäure-methylester.

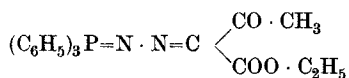


Die Diazoverbindung¹⁾ (4,88 gr) und das Phosphin (5,24 gr) werden durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zur Reaktion gebracht. Das feste Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen und aus Benzol und absolutem Äther umkrystallisiert. Es stellt einen schwach gelben Körper vom Smp. 174° dar.

0,2855 gr Subst. gaben 15,0 cm³ N₂ (17°, 724 mm)
C₃₀H₂₅O₃N₂P Ber. N 5,69 % Gef. N 5,91 %

Triphenylphosphin + Acetyl-diazoessigsäure-äthylester.

Triphenylphosphin-acetyl-glyoxylesterazin.



4,68 gr Acetyl-diazoessigester werden mit 7,86 gr Triphenylphosphin durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen; nach eintägigem Stehen in der Kälte erstarrt das Azin zu einer Krystallmasse, die durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit absolutem Äther gereinigt wird, zu schönen gelben Krystallen. Smp. 90°.

0,2011 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N₂ (22°, 725 mm).
C₂₄H₂₃O₃N₂P Ber. N 6,54 % Gef. N 6,69 %

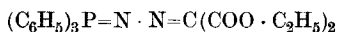
Hydrolyse. Das Phosphazin wird leicht hydrolysiert, bei kurzem Liegen an der Luft wird es durch Feuchtigkeit zersetzt und entfärbt, ebenso findet Wasseranlagerung beim kurzen Kochen mit verdünntem Alkohol statt; die Reaktion wurde noch nicht weiter verfolgt.

¹⁾ H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel, B. 49, 1978 (1916).

Zersetzung des Phosphazins. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zersetzt sich das Phosphazin vollständig, im absoluten Vakuum können die primären Spaltprodukte, das Phosphin und der Diazokörper, leicht erhalten werden. 8,0 gr Phosphazin werden in einem Kölbchen vorsichtig im absoluten Vakuum erhitzt, dabei destillieren 2,5 gr Acetyldiazoessigester über und bei höherer Temperatur 3 gr Triphenylphosphin vom Smp. 78—79°; im Kölbchen bleiben Zersetzungsprodukte.

Triphenylphosphin + Diazomalonsäure-äthylester.

Triphenylphosphin-oxomalonsäure-äthylesterazin.



Diazomalonester und Triphenylphosphin reagieren in der Kälte ziemlich langsam miteinander; löst man das feste Phosphin in dem Diazokörper durch Erwärmen auf 50—60°, so erhält man beim Abkühlen eine honigähnliche, nicht krystallisierte Masse, die, nach der Hydrolyse zu schliessen, das obige Phosphazin darstellt. Dieses konnte krystallisiert erhalten werden, als Triphenylphosphin und Diazomalonester unter Zugabe von Äther unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit einige Tage stehen gelassen wurden. Es scheiden sich dann neben braunen Schmieren fast farblose Krystalle ab, die bei 128° unter Stickstoffentwicklung schmelzen und die, nach ihrem Verhalten zu schliessen, das Phosphazin darstellen. Auf eine Analyse des Azins haben wir vorläufig verzichtet, da es gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist und dabei in Phosphinoxid und das bekannte Mesoxalesterhydrazon übergeht.

Hydrolyse. Die Hydrolyse lässt sich durch Behandeln mit wasserhaltigem Alkohol sehr rasch erreichen; die Trennung der beiden Komponenten ist jedoch schwierig. Das Mesoxalesterhydrazon ist in Alkohol etwas schwerer, in Äther etwas leichter löslich, als das Phosphinoxid. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol konnte das erstere in weissen Krystallen vom Smp. 78—79° erhalten werden, die völlig identisch sind mit einem Produkt, das aus Mesoxalester und Hydrazinhydrat erhalten worden war und mit dem Reduktionsprodukt aus Diazomalonester nach der *Paal'schen* Methode¹⁾. Das Phosphinoxid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei ca. 152°, Mischprobe.

Zersetzung. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck tritt wieder vollständige Zersetzung ein; im absoluten Vakuum kann man dagegen

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger, A. Gaule und J. Siegwart, Helv. 4, 212 (1921).*

Diazomalonester und Triphenylphosphin als Spaltprodukte erhalten¹⁾. Die Ausbeuten sind auch hier nicht quantitativ, da noch andersartige Zersetzungen eintreten.

Triphenylphosphin + Diazomalonsäure-methylester.

Triphenylphosphin-oxomalonsäure-methylester.

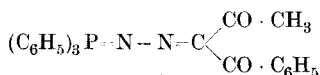
Da das Äthylesterderivat ausserordentlich schwer krystallisiert und nicht rein herzustellen war, wurden Versuche mit dem Methylesterderivat gemacht, da diese ja in der Regel besser krystallisieren. Die Komponenten wurden auf dem Wasserbad durch kurzes Erwärmen zusammengeschmolzen und so zur Reaktion gebracht. Man erhält eine zähe schwachgelbe Masse, die ausserordentlich trüg krystallisiert und erst nach fünftägigem Stehen zu einem hellgelben Krystallkuchen erstarrt ist. Da dieses Phosphazin, wie das vorige, äusserst feuchtigkeitsempfindlich ist, gelingt es nur schwer, das Produkt analysenrein zu erhalten. Durch Lösen in Chloroform und Ausfällen in absolutem Äther erhielten wir es als schwachgelbe Krystallmasse, die bei ca. 92° schmilzt.

0,3199 gr Subst. gaben 17,5 cm³ N₂ (19°, 728 mm)

C₂₃H₂₁O₄N₂P Ber. N 6,66 % Gef. N 6,12 %

Zersetzung. 3,5 gr Phosphazin werden im absoluten Vakuum erhitzt, bei einer Ölbadtemperatur von 110° tritt Dissoziation ein, bei 75—80° destilliert (0,6 mm) Diazomalonester (1,1 gr) über. Im Rückstand befindet sich Triphenylphosphin, Smp. 75°.

Triphenylphosphin + Benzoylacetyl-diazomethan²⁾.



1,88 gr Benzoylacetyl-diazomethan reagieren mit 2,62 gr Triphenylphosphin in 10 cm³ Äther nach mehrstündigem Stehen unter Ausscheidung des Phosphazins. Dieses wird nach einem Tag abfiltriert, Ausbeute 3,6 gr. Durch Lösen in Chloroform und Fälen mit absolutem Äther

¹⁾ W. Brauholtz schlug vor, diese Spaltung des Phosphazins zur Reinigung des Diazomalonesters zu verwenden. Wie Ch. Mächling in seiner Diss. (Zürich 1916) nachwies, ist der aus Diazoessigester und Phosgen erhaltene Diazomalonester nicht ganz rein, sondern durch geringe Menge einer chlorhaltigen Substanz, vermutlich Chlormalonester, verunreinigt, der sich durch Destillation nicht abtrennen lässt.

²⁾ Diese Untersuchung wurde gemeinsam mit Hrn. cand. chem. Nussberger ausgeführt.

erhält man tiefgelbe Krystalle, die bei 128° schmelzen; bei höherem Erhitzen zersetzt sich der Körper unter Verpuffen.

0,2581 gr Subst. gaben 15,0 cm³ N₂ (23°, 726 mm)

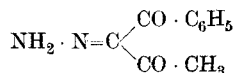
0,2394 gr Subst. gaben 13,5 cm³ N₂ (23°, 729 mm)

0,1555 gr Subst. gaben 0,4256 gr CO₂ und 0,0744 gr H₂O

C₂₈H₂₃O₂N₂P Ber. C 74,66 H 5,11 N 6,22 %

Gef. „ 74,65 „ 5,36 „ 6,26; 6,10 %

Hydrolyse. Das Phosphazin ist beständiger als das vorige Produkt; beim Stehen an der Luft wird es nur langsam zersetzt, dagegen spaltet es sich bei halbstündigem Kochen mit verdünntem Alkohol in Phosphin-oxyd und das Hydrazon des Benzoylacetylketons.



Das in Alkohol schwer lösliche Hydrazon lässt sich durch öfteres Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel reinigen; weisse Schüppchen vom Smp. 111—112°.

0,1440 gr Subst. gaben 20,0 cm³ N₂ (26°, 726 mm)

C₁₀H₁₀O₂N₂ Ber. N 14,73 % Gef. N 15,14 %

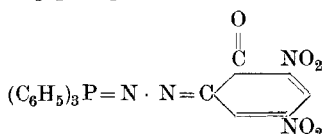
Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Stickstoffabspaltung in Benzoyl-aceton, verhält sich also ähnlich wie das Benzilhydrazon, das ebenfalls sehr leicht in Desoxybenzoin übergeht¹⁾.

Zersetzung. Das Phosphazin zersetzt sich beim Erhitzen vollständig; der in der Hitze recht empfindliche Diazokörper ist nicht zu erhalten. Im absoluten Vakuum konnte etwas Triphenylphosphin überdestilliert werden.

Die unter Atmosphärendruck abgegebene Stickstoffmenge wurde bestimmt und gefunden, dass nicht ganz zwei Atome Stickstoff abgespalten werden; ein Zeichen, dass ein Teil des Diazokörpers in stickstoffhaltige Produkte zerlegt wird.

Triphenylphosphin + Dinitrodiazochinon.

Triphenylphosphin-dinitrochinonazin.



Schüttelt man 2,1 gr des obigen Diazochinons²⁾ mit 2,26 gr Triphenylphosphin in 40 cm³ Chloroform, so tritt unter schwachem Erwärmen

¹⁾ Curtius und Thun, J. pr. [2] **44**, 177 (1891).

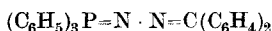
²⁾ Griess, A. **113**, 205 (1860) (Diazopikraminsäure).

Reaktion ein; das Phosphazin krystallisiert in prächtig roten Krystallen aus, Zersetzungspunkt ca. 187°. Durch Lösen in Chloroform und Fällern mit absolutem Äther wird das Produkt gereinigt und zersetzt sich darnach bei ca. 194°.

0,0814 gr Subst. gaben 8,5 cm³ N₂ (18°, 729 mm)
 C₂₄H₁₇O₅N₄P Ber. N 11,65% Gef. N 11,75%

Hydrolyse. Das Phosphazin ist recht beständig, wird an der Luft nicht zersetzt und ist auch nach mehrstündigem Kochen mit verdünntem Alkohol wenig verändert; die Beständigkeit mag allerdings mit seiner geringen Löslichkeit zusammenhängen. Nach 24-stündigem Kochen war Hydrolyse eingetreten. Als Spaltprodukt konnte nur das Phosphinoxid nachgewiesen werden, während, wie erwartet, das Chinonhydrazon nicht isoliert werden konnte, sondern nur schmierige Produkte.

Triphenylphosphin + Diazofluoren.



Die Darstellung dieses Körpers und eine Reihe seiner Reaktionen sind schon früher beschrieben¹⁾.

Die *Zersetzung* wurde genauer untersucht, in der Hoffnung, in günstiger Ausbeute gerade hier ein Phosphinmethylderivat zu erhalten, da Diazofluoren beim Erhitzen sich nicht unter Ketazinbildung zersetzt, sondern unter Polymerisation des Methylenrestes Bi-diphenylenäthylen liefert. Merkwürdigerweise sind die Ausbeuten an Phosphinmethylenen recht schlecht, hauptsächlich entsteht das Ketazin. Zur Darstellung des Phosphin-methylderivates eignet sich diese Reaktion auch deshalb nicht, weil seine Trennung vom Ketazin schwierig ist.

5 gr Phosphazin werden durch Erhitzen im Vakuum auf 210—230° zersetzt. Aus dem tiefroten Rückstand lassen sich durch Lösen in Benzol und öfteres Umkrystallisieren zwei Körper gewinnen. Die Hauptmenge besteht aus dem tiefroten Ketazin vom Smp. 264°; in geringer Menge (ca. ½ gr) wurde das Triphenylphosphin-diphenylenmethylen erhalten. In Benzol ist es schwerer löslich als das Ketazin und kann so durch öfteres Umkrystallisieren gereinigt werden. Man erhält den Körper in tiefgelben Kryställchen vom Smp. 274°. Der Phosphinmethylenkörper wird in einer folgenden Arbeit genauer beschrieben, da er nach einer anderen Methode viel leichter zugänglich ist.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ H. Staudinger und Jules Meyer, Helv. 2, 619 (1919).

Über aliphatische Diazoverbindungen und Ketene¹⁾

von

H. Staudinger.

(22. XII. 21.)

In einer frühern Arbeit²⁾ kam ich zum Ergebnis, dass die aliphatischen Diazoverbindungen nicht nach der von *Angeli* und *Thiele* vorgeschlagenen Weise zu formulieren seien, sondern dass die *Curtius*'sche Formel das zutreffende Bild abgäbe. Eine grössere Reihe von Beobachtungen auf diesem Gebiet führt jetzt zu dem umgekehrten Schluss. Im folgenden soll gezeigt werden, dass sich dabei mannigfache Beziehungen zwischen Diazoverbindungen und Aziden und auch eine Reihe neuer Vergleiche und Folgerungen für die Reaktionen der Ketene und Isocyanate ergeben. Alle Verbindungen sind, wie untenstehende Tabelle zeigt, analog gebaut.

Die Verbindungen mit der $=N\equiv N$ -Gruppe, die sich von der ungesättigten Stickstoffmolekel ableiten, sollen zusammenfassend als Azenderivate bezeichnet werden, die übliche Benennung Diazoverbindungen, Azide, Stickoxydul wird dabei in der Regel beibehalten. Ebenso ändern wir auch nichts an der von *Angeli* und *Thiele* vorgeschlagenen Formel mit drei- und fünfwertigem Stickstoff, möchten nur bemerken, dass in diesem Fall bei dem Stickstoffatom die Valenzstriche untergeordnete Bedeutung haben; wie im folgenden gezeigt werden soll, kommt es nur darauf an, festzustellen, wo reaktionsfähige Stellen der Molekel vorhanden sind.

Für die Verbindungen, die sich von der Carbonylgruppe ableiten, schlagen wir den Namen Carbonylene vor, behalten aber auch hier die Namen Ketene, Isocyanate bei.

¹⁾ Über aliphatische Diazoverbindungen: 25. Mitteilung; 23. Mitt. siehe Helv. 4, 239 (1921); 24. Mitt. vorstehend. — Über Ketene: 38. Mitteilung; 36. Mitt. siehe Helv. 4, 3 (1921); 37. Mitt. Helv. 4, 887 (1921).

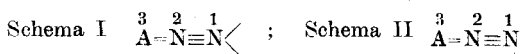
²⁾ Vergl. B. 49, 1884 (1916).

Azenderivate	Carbonylenderivate
$\text{H}_2\text{C}=\text{N}\equiv\text{N}$ gelb	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ farblos
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}\equiv\text{N}$ rot	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ gelb
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}\equiv\text{N}$ blaurot	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ orange
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{CH}=\text{N}\equiv\text{N}$ gelb	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C}=\text{C}=\text{O}$ farblos ¹⁾
$(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC})_2\text{C}=\text{N}\equiv\text{N}$ hellgelb	$(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ farblos ¹⁾
$\text{HN}=\text{N}\equiv\text{N}$ farblos	$\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ farblos
$\text{CH}_3 \cdot \text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$ farblos	$\text{CH}_3 \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O}$ farblos
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$ gelbgrün	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O}$ farblos
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$ farblos	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}=\text{C}=\text{O}$ farblos
$\text{O}=\text{N}\equiv\text{N}$ farblos	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ farblos

Reaktionen der Azene.

Diese Körperklasse zeichnet sich durch grosse Mannigfaltigkeit der Reaktionen aus; dabei fällt insbesondere auf, dass *einige* Reaktionen bei *allen* Verbindungen auftreten, *andere* wieder nur *auf ganz bestimmte* Verbindungen *beschränkt* sind. Ein grosser Teil dieser Reaktionen lässt sich durch folgende Annahme erklären:

Die Azenderivate haben zwei reaktionsfähige Stellen. Einmal können Reaktionen am endständigen Stickstoffatom eintreten (Atom 1); diese finden bei allen Azenderivaten ungefähr gleich leicht statt, da sowohl die Art, wie die Substitution des ersten Atoms relativ wenig auf das dritte einwirkt.

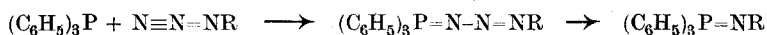
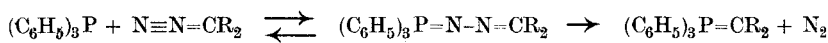


Eine weitere Gruppe von Reaktionen findet derart statt, dass bei den Umsetzungen sich nicht nur das erste, sondern auch das dritte Atom betätigt; alle diese Reaktionen werden sowohl von der Art, wie von der Substitution des dritten Atoms stark beeinflusst, hier finden sich also grosse Unterschiede im Verhalten der einzelnen Vertreter.

¹⁾ Diese „farblosen“ Ketenderivate sollten tieferfarbig sein als die farblosen Isocyanate. Die spektroskopischen Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage werden von Herrn dipl. Ing.-Chem. *Lardy* im Laboratorium von *V. Henri* ausgeführt.

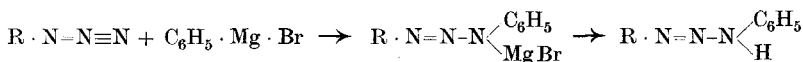
I. Reaktionen nach Schema I.

Vor allem gehört in diese Gruppe die Umsetzung der Azenderivate mit Phosphinen. Dabei erhält man aus Diazoverbindungen Phosphazine; und zwar setzen sich, wie in vorstehender Arbeit gezeigt wurde, alle Diazoverbindungen in dieser Weise um. Ganz analog reagieren Azide¹⁾ und Stickstoffwasserstoffsäuren primär unter Bildung von Phosphaziden, die in der Regel unter Stickstoffabspaltung in Phosphiniminderivate zerfallen²⁾. Stickoxydul ist zwar reaktionsträger, setzt sich aber mit Triäthylphosphin in gleicher Weise um.



Diese Additionsreaktionen an das ungesättigte Phosphoratom sind beweisend für die *Angeli-Thiele*'sche Formel; nach *Curtius* müsste man die unwahrscheinliche Annahme machen, dass hier in allen Fällen leicht Ringsprengung eintritt, während bei Einwirkung von Säuren und bei den sonstigen Reaktionen der Gruppe II sie je nach den Substituenten sehr verschieden leicht erfolgt.

In diese Gruppe von Umsetzungen nach Schema I gehört weiter die Reduktion der aliphatischen Diazoverbindungen und Azide, auf die nachher nochmals zurückgekommen wird, ferner die Einwirkung von *Grignard*'schem Reagens, durch das die aliphatischen Diazoverbindungen in substituierte Hydrazone³⁾ übergeführt werden, die Stickstoffwasserstoffsäurederivate in substituierte Diazoaminoverbindungen⁴⁾. Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zeigen sich auch hier nicht.



II. Reaktionen nach Schema II.

Bei einer grossen Reihe von Umsetzungen treten starke Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Vertreter der Azenderivate auf.

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger und J. Meyer*, *Helv.* **2**, 636 (1919).

²⁾ Vergl. *H. Staudinger und E. Hauser*, *Helv.* **4**, 861 (1921).

³⁾ Vergl. *Forster und Cardwell*, *Soc.* **103**, 866 (1913), ferner *Zerner*, *M.* **34**, 1609 (1912); **36**, 1624 (1914); hauptsächlich letzterer deutete die Reaktion im Sinne der *Angeli-Thiele*'schen Formulierung.

⁴⁾ Vergl. *Dimroth*, *B.* **36**, 909 (1903); **38**, 670 (1905); **39**, 3905 (1906).

Man beobachtet allgemein, dass die Azide langsam reagieren, während das Verhalten der aliphatischen Diazoverbindungen sich je nach der Substitution stark ändert¹⁾.

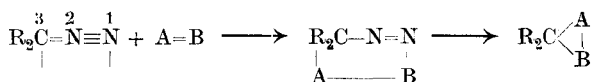
Bei allen diesen Umsetzungen ist sowohl das erste wie das dritte Atom beteiligt; es lassen sich dieselben in folgende Untergruppen einteilen.

1. Anlagerung an ungesättigte Verbindungen.

Nach den Untersuchungen von *Curtius* und *Buchner* reagieren Diazoessigester mit Aethylenverbindungen unter Bildung von Pyrazolinderivaten, die unter Stickstoffabspaltung in Trimethylderivate übergehen. Die Umsetzung hängt einerseits von den Substituenten an der Aethylenbindung ab, darauf sei hier nicht eingegangen; andererseits zeigen sich grosse Unterschiede bei den Diazoverbindungen: Diphenyldiazomethan reagiert leicht, schwerer der Diazoessigester, dicarbonylsubstituierte Diazoverbindungen setzen sich dagegen nicht um. Phenylazid kann nach *Wolffs* Untersuchungen ebenfalls, aber schwer reagieren²⁾.

Gleiches beobachtet man nun auch bei einer grossen Reihe von ungesättigten Verbindungen. Carbonylderivate³⁾ (Chloral), Thiocarbonylderivate⁴⁾ (Thiobenzophenon), Nitrosoderivate⁵⁾ (Nitrosobenzol) und Azoverbindungen⁶⁾ (Azodicarbonester) setzen sich am leichtesten mit Diphenyldiazomethan um, schwerer mit monocarbonylsubstituierten Diazoverbindungen, am reaktionsträgsten sind die dicarbonylsubstituierten; Azide reagieren nicht oder sehr langsam.

Bei letzteren Umsetzungen sind die primären Reaktionsprodukte, die Fünfringe, nicht beständig, sondern gehen unter Stickstoffabspaltung in Dreiringe über, die sich weiter umlagern oder zersetzen können⁷⁾. Alle Reaktionen können aber primär auf folgendes Schema zurückgeführt werden; es erfolgt also immer Addition in 1,3-Stellung.



¹⁾ Stickoxydul ist noch wenig untersucht; Umsetzungen desselben, die in diese Gruppe gehören, sind bis jetzt nicht gefunden.

²⁾ Vergl. *L. Wolff*, *A.* **394**, 69 (1912); vergl. Diss. von *W. Mecklenburg* (Jena).

³⁾ *Curtius* und *Buchner*, *B.* **18**, 2371 (1885); *F. Schlotterbeck*, *B.* **40**, 479 und 3000 (1907).

⁴⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *J. Siegwart*, *Helv.* **3**, 833 (1920).

⁵⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *K. Miescher*, *Helv.* **2**, 553 (1919).

⁶⁾ Vergl. *E. Müller*, *B.* **47**, 3001 (1914); *H. Staudinger* und *Alice Gaule*, *B.* **49**, 1961 (1916); vergl. nachstehende Arbeit von *E. Wulkan*.

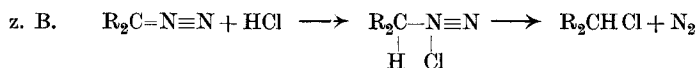
⁷⁾ Vergl. folgende Arbeit über das Verhalten von Ringsystemen.

Hierher gehören weiter die Umsetzungen der Azene mit Acetylen-derivaten, die noch nicht systematisch untersucht sind. Acetylen reagiert nach *Dimroth*¹⁾ mit Diazomethan leichter als mit Phenylazid.

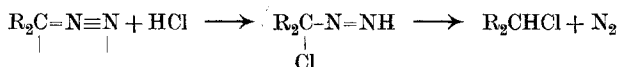
Ferner reagieren Nitrile und Blausäure mit Azenen; auch hier beobachteten wir starke Unterschiede im Verhalten, aber genaue Untersuchungen fehlen²⁾. Bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Knallsäure³⁾ und Methylcarbylamin⁴⁾ ist wahrscheinlich primär eine Anlagerung an den Methylenkohlenstoff anzunehmen und erst sekundär Ringschluss. Das Verhalten des Cyanameisensäure-esters gegen Diazoderivate ist noch zu untersuchen, mit Stickstoffwasserstoffsäure reagiert er leicht⁵⁾.

2. Einwirkung von Verbindungen der Zusammensetzung HR .

Hierher gehört die Einwirkung von Säuren, Wasser, Alkoholen, Aminen. Nach *Thiele*⁶⁾ bilden sich primär unbeständige aliphatische Diazoniumsalze.



Wahrscheinlich erfolgt aber auch hier Anlagerung in 1,3-Stellung, wie bei den obigen Umsetzungen der Gruppe 1, denn der Einfluss der Substituenten ist hier ganz der gleiche.



Übereinstimmend mit früheren Erfahrungen sind die asymmetrischen Diimidderivate sehr unbeständig und verlieren sofort Stickstoff⁷⁾. Durch Messung des abgespaltenen Stickstoffs kann hier der Reaktionsverlauf bei verschiedenen Diazokörpern leicht verfolgt werden⁸⁾. Man beobachtet, dass die aryl- und alkylsubstituierten Diazoverbindungen sehr

¹⁾ Vergl. *Dimroth*, B. **43**, 2219 (1910).

²⁾ *A. Peratoner* und *E. Azzarello*, C. **1907**, II, 1491; G. **38**, I, 76; C. **1908**, I, 21; *Oliveri-Mandalà*, G. **40**, I, 120 (1910).

³⁾ *C. Palazzo*, C. **1910**, I, 1794.

⁴⁾ *E. Oliveri-Mandalà*, C. **1910**, I, 1794.

⁵⁾ *E. Oliveri-Mandalà*, C. **1911**, I, 1297.

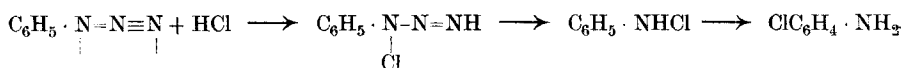
⁶⁾ *Thiele*, B. **44**, 2522 (1911).

⁷⁾ Auch bei -80° können aus Diphenyl-diazomethan und Säuren (HCl) keine beständigen Additionsprodukte erhalten werden. Es gelang auch nicht, die Diimid-derivate durch Zusatz von Essigsäure-anhydrid in stabile Azoderivate überzuführen.

⁸⁾ *H. Staudinger* und *A. Gaule*, B. **49**, 1897 (1916).

reaktionsfähig sind, monocarbonylsubstituierte Diazoverbindungen reaktionsträger, dicarbonylsubstituierte am reaktionsträgststen.

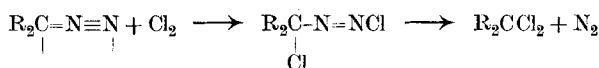
Azide setzen sich sehr schwer um; die Reaktionsprodukte erleiden weitere Umlagerung im Sinne folgender Gleichung¹⁾.



3. Anlagerung von Halogen, Säurechloriden, Stickstoffdioxyd²⁾.

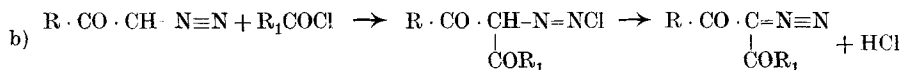
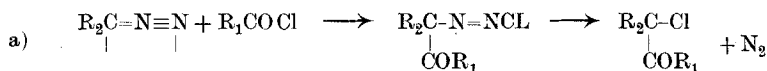
Auch hier werden die gleichen Erfahrungen gemacht. Die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen setzen sich nicht oder sehr träg um, ebenso die Azide, während monocarbonylsubstituierte rascher und die alkyl- und arylsubstituierten Diazoverbindungen sehr rasch reagieren.

Man kann die Annahme machen, dass wie bei Gruppe 1 die Anlagerung in 1,3-Stellung stattfindet.



Bei Einwirkung von Halogen auf Azide erfolgt wieder Umlagerung; so erhält man aus Phenylazid und Brom Tribromanilin.

Die Additionsprodukte von Säurechloriden an Diazokörper können, wie früher nachgewiesen, in zwei Richtungen zerfallen, einmal unter Abspaltung von Stickstoff³⁾ (Formel a); dann unter Bildung von Chlorwasserstoff, falls das Wasserstoffatom durch eine Carbonylgruppe beweglich geworden ist (Formel b). So bilden sich neue Diazokörper⁴⁾.



III. Reduktion.

Die Reduktion der Azene kann verschieden verlaufen, einmal nach Schema I, wenn das dritte Atom wenig reaktionsfähig ist und deshalb nur die Umsetzung am ersten Stickstoffatom eintritt; nach Schema II,

¹⁾ P. Griess, B. **19**, 313 (1886).

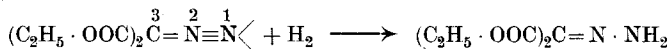
²⁾ H. Wieland und C. Reisenegger, A. **401**, 244 (1913).

³⁾ Clibbens und Nierenstein, C. **1916**, I, 96; H. Staudinger und Mächling, B. **49**, 1973 (1916).

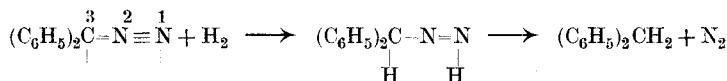
⁴⁾ H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel, B. **49**, 1978 (1916).

wenn Anlagerung in 1,3-Stellung infolge der Reaktionsfähigkeit des dritten Atomes erfolgen kann. Die Art des Reaktionsverlaufs hängt weiter von der Reaktionsmethode ab.

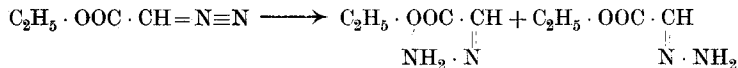
Aus Diazomalonestern entsteht bei der Reduktion unter den verschiedensten Bedingungen immer Oxomalonesterhydrazon; hier kann eine Anlagerung in 1,3-Stellung infolge der Reaktionsträgheit des ersten Atomes nicht erfolgen.



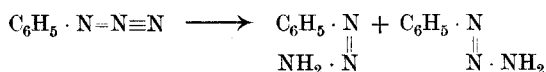
Reduziert man dagegen Diazoessigester oder Diphenyl-diazomethan mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium, so lagert sich derselbe in 1,3-Stellung an¹⁾.



Bei der Reduktion mit Schwefelammonium erhält man dagegen aus Diazoessigester ein Hydrazon²⁾, das ähnlich wie das Campherchinonhydrazon in zwei stereoisomeren Formen auftritt³⁾.



Aus Phenylazid entsteht analog nach *Dimroth's* Untersuchungen ein Triazen, das ebenfalls zwei Stereoisomere bildet⁴⁾.



IV. Zersetzung der Azene unter Stickstoffabspaltung.

Diese Reaktion wird natürlich sowohl von der Art des dritten Atoms, wie von den Substituenten stark beeinflusst; in allen Fällen ist der primär entstehende zweiwertige Rest unbeständig. Bei der Zersetzung von aliphatischen Diazoverbindungen können sich entweder, wie früher ausgeführt⁵⁾, durch Polymerisation Aethylenderivate bilden, oder es ent-

¹⁾ *H. Staudinger, A. Gaule und J. Siegwart, Helv. 4, 212 (1921).*

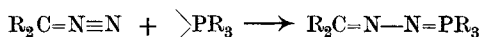
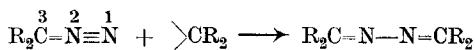
²⁾ *H. Staudinger, L. Hammet und J. Siegwart, Helv. 4, 228 (1921).*

³⁾ Vergl. *M. O. Forster und Zimmerli, Soc. 97, 2156 (1910).*

⁴⁾ Vergl. *Dimroth, B. 40, 2376 (1907).*

⁵⁾ Vergl. *B. 49, 1885 (1916).*

stehen durch Anlagerung an unveränderte Diazoverbindungen Ketazine, eine Reaktion, die der Phosphazinbildung an die Seite zu stellen ist.



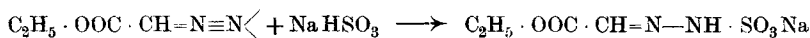
Nach *Schroeter*¹⁾ entspricht weiter die Umlagerung carbonylsubstituierter Diazoverbindungen zu Ketenen der Bildung von Isocyanaten aus Säureaziden.

Bei der Zersetzung von Phenylaziden in der Wärme erhält man endlich nicht Azobenzol, sondern dunkle Produkte, die vielleicht eine gewisse Verwandtschaft mit Anilinschwarz aufweisen.

V. Verschiedene Reaktionen.

Eine Reihe von Reaktionen lassen sich in keines dieser Schemata einreihen, es finden sich Widersprüche, die sich mit den obigen Annahmen nicht vereinigen lassen. So reagieren z. B. einige Diazoverbindungen, Benzoyl-diazomethan²⁾, Acetyl-diazomethan³⁾ leicht mit Kaliumcyanid, während das reaktionsfähige Diphenyl-diazomethan sich nicht in dieser Weise umsetzt.

Eine Reihe von Diazoverbindungen vereinigen sich mit Natriumbisulfit unter Bildung von hydrazinsulfosauren Salzen; z. B. Diazoessigester⁴⁾, Diazomethan-disulfosäure⁵⁾. Man kann bei dieser Reaktion Anlagerung am ersten Stickstoffatom annehmen, sie also folgendermassen formulieren.



Diese Reaktion bleibt beim Diphenyl-diazomethan aus.

Auffallend ist weiter das Verhalten des Phenylazids gegen Natriumacetessigester und ähnliche Verbindungen⁶⁾. Hier tritt sehr leicht

¹⁾ Vergl. B. **42**, 2345 (1909).

²⁾ Vergl. L. Wolff, A. **325**, 149 (1902).

³⁾ Vergl. L. Wolff, A. **394**, 41 (1912).

⁴⁾ Vergl. von Pechmann, B. **28**, 1848 (1895).

⁵⁾ Vergl. von Pechmann, B. **28**, 1848 und 2374 (1895). — In letzterer Arbeit sucht Pechmann den Nachweis zu führen, dass die Anlagerungsprodukte Hydraziderivate und nicht Hydrazinderivate sind. Diese Arbeiten müssen aber nachgeprüft werden, nachdem erkannt worden ist, dass sich das Verhalten der Hydrazone auffallend durch Substitution ändert, vergl. H. Staudinger und L. Hammet, Helv. **4**, 220 (1921).

⁶⁾ Vergl. Dimroth, B. **35**, 1029 (1902) und folgende Arbeiten.

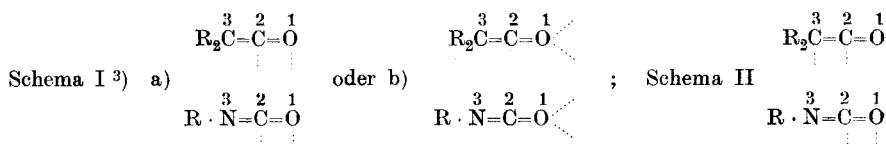
Umsetzung ein, während bei dem starkfarbigen Diphenyl-diazomethan eine analoge Reaktion schwer erfolgt.

Alle diese abweichenden Reaktionen haben das Gemeinsame, dass Salze mit den Azenen in Reaktion treten; vielleicht sind dadurch die Unterschiede im Verhalten, die noch weiter zu studieren sind, bedingt; dass speziell monocarbonylsubstituierte Diazoderivate besondere Reaktionen zeigen können, geht aus dem Verhalten des Diazoessigesters hervor, der ein beständiges Quecksilbersalz¹⁾ bildet.

In diese Gruppe von Reaktionen gehört endlich auch noch die Polymerisation des Diazoessigesters durch Alkali²⁾. Diese, wie die übrigen Reaktionen müssen bei allen Azenderivaten systematisch untersucht werden.

Reaktionen der Carbonylene.

Wie bei den Azenen, so treffen wir auch bei den Carbonylenen die mannigfaltigsten Reaktionen an; man beobachtet hier wie dort, dass die einen Reaktionen bei allen Verbindungen auftreten, andere wieder nur bei wenigen Repräsentanten sich zeigen. Zur Erklärung dieses Unterschieds können wir wieder die Annahme machen, dass die Reaktionen der ersten Gruppe am Carbonyl erfolgen und dass hier sowohl die Art des dritten Atomes, wie die Substituenten von relativ geringem Einfluss sind.



Die Reaktionen dagegen, die an dem zweiten und dritten Atom erfolgen, werden natürlich mit der Art des dritten Atomes stark variieren. Hier zeigen sich *grosse Unterschiede* zwischen Isocyanaten und Ketenen, auch bei den Ketenen sind die *Substituenten* am Kohlenstoffatom (R_2) von *grossem Einfluss*.

¹⁾ Vergl. *Buchner*, B. **28**, 215 (1895).

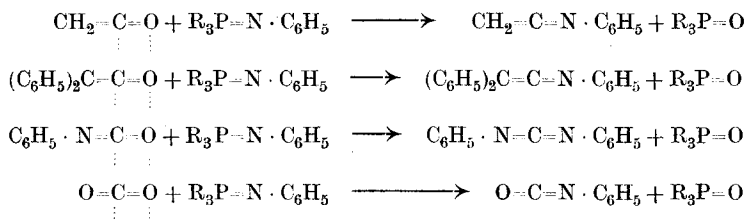
²⁾ Vergl. *Curtius*, B. **41**, 3140 (1908).

³⁾ Die reaktionsfähige Stelle ist wahrscheinlich das ungesättigte O-Atom (vergl. Reaktionen unter I, 2), evtl. erfolgen die Reaktionen also primär nach Schema I b; doch ist es vorläufig nicht nötig, diese Annahme näher zu berücksichtigen.

I. Reaktionen an der Carbonylgruppe nach Schema I.

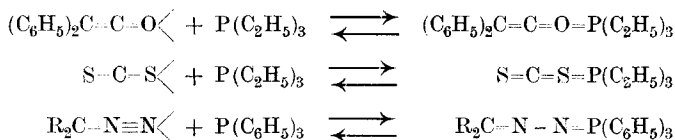
1. Umsetzung mit Phosphiniminen.

Die Phosphinimine, deren Gewinnung an anderer Stelle beschrieben ist¹⁾ setzen sich mit allen Carbonylenverbindungen um unter Bildung von Phosphinoxyden und neuen Stickstoffderivaten; wir können dabei primär Anlagerung annehmen, doch sind solche Anlagerungsprodukte noch nicht beobachtet. Diese Umsetzung erfolgt bei verschiedenen Ketenen, bei dem farbigen, sonst reaktionsfähigen Diphenylketen und bei dem farblosen relativ reaktionsträgen Keten und Ketencarbonester, ungefähr gleich leicht, ebenso reagieren die Isocyanate sehr glatt; etwas schwerer Kohlendioxyd, das von den Carbonylenverbindungen am reaktionsträgsten ist, gerade so wie das Stickoxydul von den Azenderivaten sich am trügsten umsetzt.



2. Anlagerung an tertiäre Phosphine.

Wie sich das endständige Stickstoffatom der Azene an tertiäre Phosphine anlagert, so auch das endständige ungesättigte Sauerstoffatom der Carbonylene. Allerdings sind hier beständige Additionsprodukte nur in wenigen Fällen beobachtet worden, so bei Einwirkung von Diphenylketen auf Triäthylphosphin. Bei Isocyanaten konnte ein Anlagerungsprodukt nicht erhalten werden, wahrscheinlich entsteht es als Zwischenprodukt bei der Polymerisation der Isocyanate durch Triäthylphosphin; beständigere Verbindungen werden bei Einwirkung von Thiocarbonylenderivaten auf Triäthylphosphin erhalten, hierher gehören die Additionsprodukte von Senföl und Schwefelkohlenstoff²⁾.

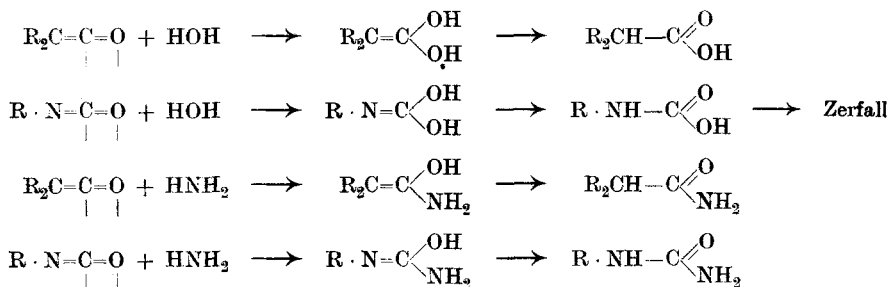


¹⁾ Vergl. *H. Staudinger und Jules Meyer*, *Helv.* **2**, 635 (1919).

²⁾ Vergl. *H. Staudinger und Jules Meyer*, *Helv.* **2**, 612 (1919).

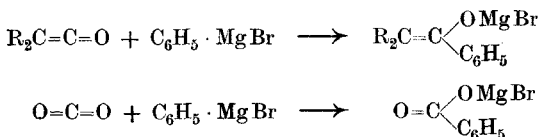
3. Einwirkung von Verbindungen der Zusammensetzung HR .

Wasser, Alkohol, Säuren, primäre und sekundäre Amine reagieren mit Ketenen, Isocyanaten und teilweise auch mit Kohlendioxyd; durch die Annahme, dass in allen Fällen Addition an die Carbonylgruppe eintritt, finden wir dann eine Erklärung, dass hier wie bei den oben beschriebenen Reaktionen die Umsetzung bei allen Vertretern eintritt. Die primären Enolverbindungen gehen durch Umlagerung in eigentliche Säurederivate über¹⁾).



Die Ketene sind danach nicht die Anhydride von Säuren, sondern von den Enolderivaten²⁾).

Auch das *Grignard'sche* Reagens wirkt in derselben Weise auf alle Carbonylenverbindungen ein³⁾).



II. Reaktionen an der Carbonylgruppe nach Schema II.

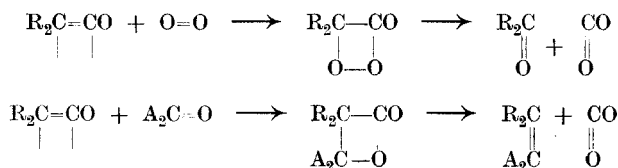
Hierher gehören die Reaktionen, die bei den Ketenen sicher an den Kohlenstoffdoppelbindungen erfolgen, z. B. die Autoxydation, ferner die Umsetzung mit ungesättigten Verbindungen, wie Aethylanderiv-

¹⁾ Auch hier könnte man primär Addition am $C=O$ annehmen.

²⁾ Derivate der Methylenkohlenensäure werden in einer folgenden Arbeit beschrieben.

³⁾ Diese Annahme ist schon früher (vergl. C. 1920, III, 310) gemacht worden; es muss betont werden, dass ein derartiger Reaktionsverlauf natürlich im Bereich der Möglichkeit lag. Wir kamen aber damals zu der Annahme, dass auch hier die Kohlenstoffdoppelbindung in Reaktion tritt, weil die sonstigen Reaktionen des Ketens, speziell des Diphenylketens, so erfolgen. Die obige Annahme ist heute notwendig, um zu erklären, dass zwischen den verschiedenen Reaktionen grosse Unterschiede bestehen und in dieser Hinsicht hat dieses neue Reaktionsschema Bedeutung.

vaten, Schiffischen Basen, Carbonylverbindungen, Thioketonen, Nitrosoverbindungen. In den meisten Fällen entstehen dabei Vierringe, die sich durch weitere Spaltung zersetzen können¹⁾.



Alle diese Umsetzungen gehen bei dem stark farbigen Diphenylketen leicht vor sich, schwerer bei dem Dimethylketen, bei dem farblosen Keten und den Ketencarbonesterderivaten bleiben sie dagegen fast vollständig aus; die Kohlenstoffdoppelbindung ist in diesem Fall wenig reaktionsfähig²⁾. Ebenso setzen sich die Isocyanate³⁾ nur bei hoher Temperatur in der entsprechenden Weise wie die Ketene um, die primären Reaktionsprodukte, Vierringe, sind dabei in keinem Fall beobachtet worden.

III. Polymerisation der Ketene.

Bei der Polymerisation der Ketene erhält man in der Regel Cyclobutanderivate⁴⁾, bei Isocyanaten Isocyanursäurederivate, also in beiden Fällen sättigt sich die Doppelbindung in 2,3-Stellung ab. Man sollte deshalb annehmen, dass sich Diphenylketen, das gegenüber ungesättigten Verbindungen eine reaktionsfähige Kohlenstoffdoppelbindung besitzt, besonders leicht polymerisiert. Bei dem einfachen Keten, den Ketencarbonestern und den Isocyanaten sollte entsprechend der Reaktionsträgheit der Äthylenbindung die Polymerisation langsamer eintreten. Tatsächlich verhalten sich die Ketene gerade umgekehrt. Ein Versuch zur Erklärung dieses auffallenden Widerspruchs wird am Schlusse der Arbeit angeführt⁵⁾. Es sei bemerkt, dass in einer Reihe von Fällen neben den Cyclobutanderivaten noch andere Polymerisationsprodukte entstehen. Auch dieselben müssen noch untersucht werden, um event. durch weitere Beobachtungen Aufschluss zu erhalten.

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger*, Die Ketene. Verlag F. Enke, S. 56.

²⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *H. Hirzel*, B. **50**, 1024 (1917).

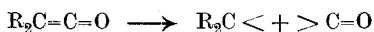
³⁾ *H. Staudinger* und *R. Endle*, B. **50**, 1042 (1917).

⁴⁾ Vergl. die Diskussion *G. Schroeter*, B. **49**, 2697 (1916); **53**, 1917 (1920) und *H. Staudinger*, B. **53**, 1073 (1920).

⁵⁾ Vergl. Anm. 2 auf S. 102.

IV. Verhalten beim Erhitzen.

Die Azene spalten beim Erhitzen leicht Stickstoff ab. Die Bindung der Carbonylgruppe in den Carbonylenen ist eine sehr viel festere; dort tritt Dissoziation unter Abspaltung der Carbonylgruppe erst bei hoher Temperatur ein; der zweiwertige Rest ist in keinem Fall beständig, sondern verändert sich, nur dass infolge der hohen Temperatur tiefgreifendere Zersetzungen eintreten, als bei der Spaltung der Azene¹⁾.



Vergleich der Azene und Carbonylene.

Ein Vergleich der Azen- und Carbonylenderivate führt zum Ergebnis, dass beide Gruppen durch Substituenten, sowohl was *Farbe* als *Reaktionsfähigkeit* betrifft, in gleicher Weise beeinflusst werden. Bei Substitution von Iminogruppen ($=N \cdot R$) resultieren farblose oder schwachfarbige Körper, die Isocyanate und Azide, die relativ reaktionsträg sind, auf alle Fälle nicht die mannigfaltigen Reaktionen zeigen, wie die methylen-substituierten farbigen Derivate. Am reaktionsträgst sind in beiden Reihen Stickoxydul und Kohlendioxyd²⁾.

Bei den methylen-substituierten Verbindungen, bei den Ketenen und aliphatischen Diazoderivaten, haben Substituenten in der $>CR_2$ Gruppe den gleichen Einfluss. Der Ketendicarbonester, wie der Diazo-malonester sind die schwächst farbigen Repräsentanten beider Reihen, entsprechend sind beide auch am wenigsten reaktionsfähig, sie zeigen beide kaum Reaktionen nach Schema II, bei denen sich die $R_2C <$ Gruppe beteiligt. Dem tieffarbigen, sehr reaktionsfähigen Diphenyl-diazomethan entspricht in der Carbonylenreihe das farbige reaktionsfähige Diphenylketen. Auch durch Methylsubstitution erhalten wir farbige reaktionsfähige Verbindungen, das Dimethylketen und das Dimethyl-diazomethan.

Alkyl-, wie Aryl-gruppen bewirken also, dass das dritte Kohlenstoffatom sowohl bei den Azenen, wie bei den Carbonylenen eine *besondere Reaktionsfähigkeit* erhält, die mit einer *starken Vertiefung der Farbe* Hand in Hand geht. Die Annahme ist naheliegend, dass eine gleiche Ursache zugrunde liegt. Benutzt man *Starks* Anschauung, so wäre das Valenzelektron am Methylenkohlenstoffatom stark gelockert, riefte so die starke Lichtabsorption hervor und bewirkte die grosse Reaktionsfähigkeit; das Kohlenstoffatom näherte sich gewissermassen dem dreiwertigen Zustand.

¹⁾ *Staudinger* und *R. Endle*, B. **46**, 1437 (1913).

²⁾ Vergl. die ähnlichen physikalischen Eigenschaften beider Körper, Ch. Z. **44** 401 (1920).

Die Absorptionsspektren von Azenderivaten sind von Herrn W. Braunholtz, die einer Reihe von Carbonylenverbindungen von Herrn G. Lardy im Laboratorium von V. Henri untersucht worden mit dem Ergebnis, dass beide Körperklassen auch in der Lichtabsorption vielfache Übereinstimmung zeigen¹⁾.

Bei einer derartigen Deutung der Reaktionen der Carbonylene und Azene ist es möglich, Widersprüche aufzuklären, die früher auffallend waren²⁾. Eine Reihe ungesättigter Verbindungen, hauptsächlich die Carbonylderivate, werden von den Substituenten *ganz anders beeinflusst* als die Azene und Carbonylene; Carbonylsubstitution erhöht hier die Reaktionsfähigkeit und vertieft die Farbe³⁾, wirkt also gerade umgekehrt als bei den Ketenen⁴⁾ und Diazoverbindungen.

Carbonylderivate	Ketene	Diazoverbindungen
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{O} \text{ farblos } ^5)$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{O} \text{ farblos } ^6)$ $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{O} \text{ gelb}$ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{O} \text{ farblos}$ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C}=\text{O} \text{ farblos}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{O} \text{ gelb}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{O} \text{ farblos}$ $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{O} \text{ farblos}$ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{O} \text{ hellgelb}$ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C}=\text{C}=\text{O} \text{ orange}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C}=\text{N}\equiv\text{N} \text{ rot}$ $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{N}\equiv\text{N} \text{ tiefgelb}$ $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{N}\equiv\text{N} \text{ hellgelb}$ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \end{array} \text{C}=\text{N}\equiv\text{N} \text{ hellrot?}$ $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C}=\text{C}\equiv\text{N} \text{ blaurot}$

¹⁾ Auf die Untersuchung von A. Hantzsch und J. Lifschitz, B. 45, 3011 (1912), die für die Ringformel eintreten, wird bei Veröffentlichung dieser Arbeiten eingegangen.

²⁾ Vergl. Tabelle, B. 49, 1892 (1916).

³⁾ Ausser den unten angeführten Beispielen sei hier nur auf die farbigen Diketone und Triketone verwiesen.

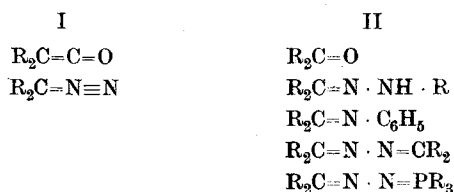
⁴⁾ Auch die Diphenylengruppe beeinflusst das Carbonyl anders als die Azengruppe, das gelbe Fluorenol ist reaktionsfähiger als das farblose Benzophenon, das orangefarbige Diphenylendiazomethan dagegen reaktionsträger als das blaurote Diphenyldiazomethan, vergl. B. 49, 1951 (1916). Diphenylketen ist dagegen nach Untersuchungen von Eugen Anthes, Diss. Zürich 1913, reaktionsfähiger als Diphenylketen; die Lichtabsorption beider Ketene muss noch untersucht werden.

⁵⁾ Die Richtung der Pfeile zeigt die Zunahme der Reaktionsfähigkeit und die Vertiefung der Farbe an.

⁶⁾ Brenztraubensäure ist nach Untersuchungen von V. Henri tiefer farbig als Aceton (Etudes de Photochimie, Paris 1919, p. 176). Ihr Carbonylband ist um 650 Å nach dem sichtbaren Teil des Spektrums verschoben.

Ebenso wirken anorganische Substituenten verschieden auf das Carbonyl und die Ketengruppe ein; dort resultieren Verbindungen mit reaktionsträgem Carbonyl, die Säurederivate, die weniger tieffarbig sind als die Aldehyde und Ketone¹⁾. Die sauerstoff- und halogensubstituierten Ketene²⁾ sind dagegen kaum existenzfähig³⁾.

Wir haben also zwei Klassen von ungesättigten Gruppen, die von Substituenten in verschiedener, oft gerade umgekehrter Richtung beeinflusst werden: erstens die Keten- und Diazogruppe, zweitens das Carbonyl und seine stickstoffhaltigen Derivate, Hydrazone, *Schiff*'sche Basen, Ketazine und Phosphazine⁴⁾.



Man kann die Annahme machen, dass bei Umsetzungen der Carbonylverbindungen die ungesättigte Natur des Sauerstoffatoms die entscheidende Rolle spielt, dass also die ungesättigten Ketone und Chinone das reaktionsfähigste Sauerstoffatom besitzen, dann kommen die Aldehyde und gesättigten Ketone, bei den Säurederivaten ist es dagegen am reaktionsträgst. Dies geht aus *P. Pfeiffer*'s Untersuchungen über die Zinntetrachloridverbindungen von Carbonylverbindungen hervor⁵⁾.

Darnach beeinflussen Substituenten an der Carbonylgruppe (I) wesentlich die Reaktionsfähigkeit des ersten Atoms, während bei der Ketengruppe (II) und Diazogruppe (III) das erste, vor allem aber das dritte Atom in seiner Reaktionsfähigkeit geändert wird. Diese Annahme gibt eine Erklärung für den verschiedenen Einfluss der Substituenten. Unter Benutzung der *Thiele*'schen Vorstellung der Partial-

¹⁾ Die Absorptionsspektren der Säurederivate liegen weiter im Ultraviolett als die der entsprechenden Aldehyde und Ketone, vergl. unter anderem *V. Henri*, *Etudes de Photochimie*, Paris 1919.

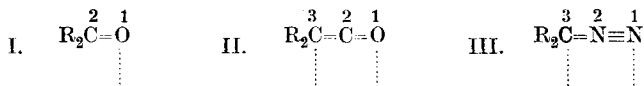
²⁾ Vergl. *H. Staudinger*, *E. Anthes* und *H. Schneider*, *B.* **46**, 3539 (1913). Vergl. ferner *H. Schneider*, Diss. Zürich 1916.

³⁾ Analog substituierte Diazoverbindungen, deren Vergleich Interesse hätte, sind bis jetzt nicht hergestellt.

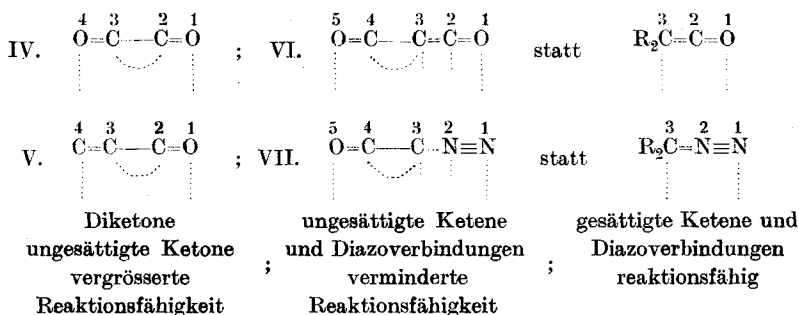
⁴⁾ Vergl. den Vergleich der Farbe der Phosphazine mit der der Diazoverbindungen, *Helv.* **2**, 621 (1919). Ferner die Tabelle in der Diss. von *G. Lüscher*, Zürich 1921.

⁵⁾ Vergl. *P. Pfeiffer*, *A.* **383**, 92 (1911).

valenzen kann man den Unterschied zwischen den drei Körperklassen folgendermassen ausdrücken:



Der Unterschied zwischen den reaktionsfähigen o-Diketonen und ungesättigten Ketonen einerseits und den reaktionsträgen carbonylsubstituierten Ketenen, carbonylsubstituierten und ungesättigten Diazoverbindungen andererseits, findet dann folgende Erklärung. Im ersteren Fall haben wir am Ende des konjugierten Systems verstärkte Partialvalenzen (IV und V); damit hängt die Vertiefung der Farbe und die Vergrösserung der Reaktionsfähigkeit zusammen. Diese Annahme ist schon früher einmal vorgeschlagen worden¹⁾. Bei den letzteren Verbindungen beeinflusst die konjugierte Gruppe gerade das zweite Atom, das für die Reaktionsfähigkeit von geringem Einfluss ist. Das dritte Atom wird aber durch diese Kombination — durch Ausgleich der Partialvalenzen nach der *Thiele*'schen Auffassung — in der Reaktionsfähigkeit geschwächt (vergl. VI und VII) und so geht gerade an der Stelle, an der der Umsatz bei den Ketenen und Diazoverbindungen nach Schema II stattfindet, die ungesättigte Natur verloren; entsprechend vermindert sich auch die Farbe²⁾.



¹⁾ *H. Staudinger und N. Kon, A. 384, 53 (1911).*

²⁾ Wie im Abschnitt III ausgeführt, wird die Polymerisation der Carbonylene ganz anders beeinflusst als die sonstigen Reaktionen. Die carbonylsubstituierten Ketene und Isocyanate polymerisieren sich besonders leicht, während sie sonst reaktionsträg sind. Man kann die Annahme machen, dass für die Polymerisation gerade die Reaktionsfähigkeit, also die Lockerung des Elektrons, am zweiten Atom, von ausschlaggebender Bedeutung ist; dann wird die Carbonylsubstitution die Tendenz zu Polymerisation begünstigen, weil dann am zweiten Atom eine vergrösserte Partialvalenz vorhanden ist. Durch die Annahme, dass die verschiedenen Reaktionen an verschiedenen Stellen der Molekel einsetzen, liesse sich also auch dieser Unterschied im Verhalten erklären.

Die *Thiele'sche* Vorstellung hat auch hier den Vorzug einfacher Anschaulichkeit. Nach den neuern Auffassungen über Atombau und chemischen Umsatz findet bei der Bildung von Molekeln eine Bindung von Valenzelektronen statt; obige Molekeln müssen danach an verschiedenen Stellen, an den durch die Partialvalenzstriche bezeichneten Atomen, besonders bewegliche Elektronen besitzen, die für den Eintritt der Umsetzung von Bedeutung sind.

Diese Annahme lässt sich auch auf andere ungesättigte Verbindungen übertragen; es ist so eine Erklärung möglich, dass Substituenten bei den verschiedenen ungesättigten Verbindungen Farbe und Reaktionsfähigkeit ganz verschieden beeinflussen; darüber soll in weiteren Arbeiten berichtet werden¹⁾).

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über das Verhalten von Ringsystemen²⁾

von

H. Staudinger.

(22. XII. 21.)

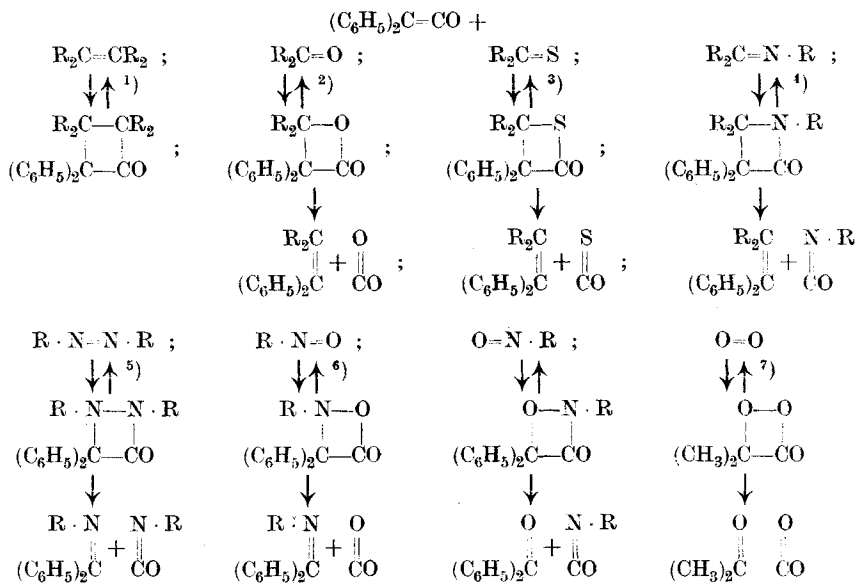
Durch Einwirkung von Carbonylen- und Azenderivaten, speziell der reaktionsfähigen Ketene und Diazoverbindungen, auf ungesättigte Körper wurden eine ganze Reihe cyclischer Verbindungen erhalten und zwar aus Carbonylenderivaten Vierringe, aus Azenderivaten Fünfringe, die leicht in Dreiringderivate übergehen. Auf einige Beobachtungen über die Beständigkeit der Ringsysteme sei im folgenden hingewiesen.

¹⁾ *V. Henri*, C. R. **156**, 1979 (1913) hat auf den Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Absorption ultravioletter Strahlen hingewiesen.

²⁾ Ketene 39. Mitteilung, vorige Mitt. siehe vorstehend; aliphatische Diazoverbindungen 26. Mitteilung, vorige Mitt. siehe vorstehend.

1. Vierringe.

Aus Ketenen, vor allem aus Diphenylketen und ungesättigten Verbindungen, wurden eine grosse Reihe Vierringsysteme erhalten; die wichtigsten seien in der folgenden Tabelle angegeben.



Diese Ringe zerfallen mehr oder weniger leicht in die ungesättigten Verbindungen⁸⁾ und zwar können dabei wieder die Ausgangsmaterialien zurückerhalten werden, oder durch Spaltung in anderer Richtung entstehen neue ungesättigte Verbindungen, wie auf obiger Tabelle angegeben. Über die Abhängigkeit der Beständigkeit des Vierringsystems von den Ringgliedern kann nichts Zusammenfassendes gesagt werden. β -Lactone und β -Thiolactone sind sehr unbeständig im Vergleich zu den β -Lactamen. Die Stabilität hängt sehr stark von den Substituenten ab. Bei Phenylsubstitution sind die Ringe häufig wenig stabil; die aus Diphenylketen erhaltenen Produkte zersetzen sich leichter als die Derivate des Dimethylketens.

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger und E. Suter*, B. **53**, 1092 (1920).

²⁾ Über die Spaltung von β -Lactonen zu Ketenen, *H. Staudinger*, B. **41**, 1356 (1908), ferner *E. Ott*, A. **401**, 160 (1913).

³⁾ Vergl. *Helv.* **3**, 862 (1920).

⁴⁾ Vergl. A. **356**, 95 (1907), ferner *Diss. Kober*, Strassburg 1909.

⁵⁾ Diese von *Casas y Ros* ausgeführte Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle.

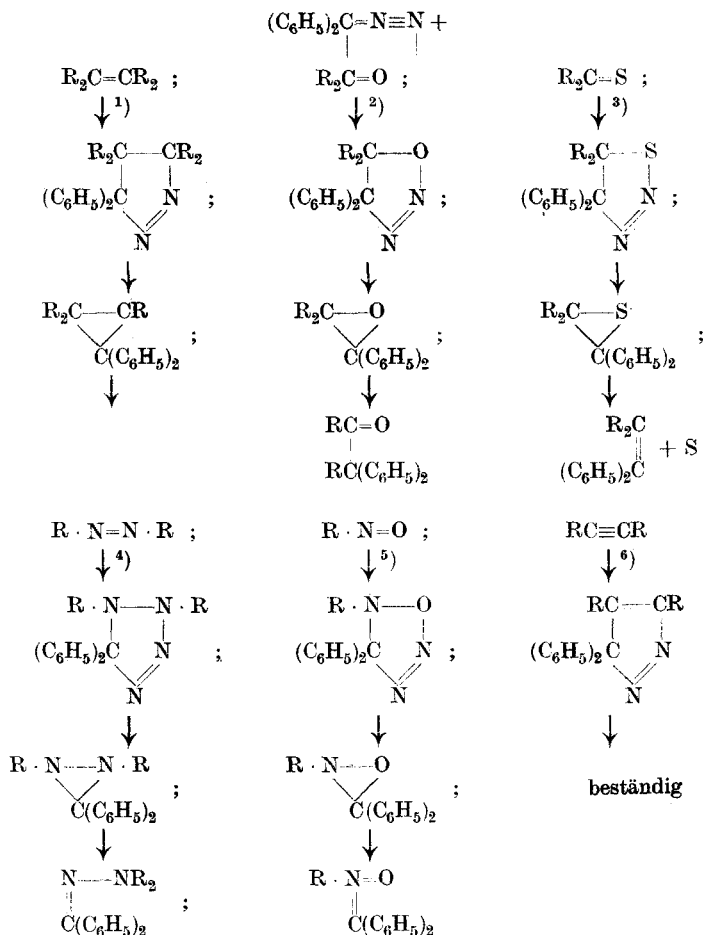
⁶⁾ Vergl. *H. Staudinger und S. Jelagin*, B. **44**, 365 (1911).

⁷⁾ Vergl. *Dyckerhoff*, *Diss. Karlsruhe* 1910.

⁸⁾ Über Bildung und Spaltung von Vierringen, B. **44**, 521 (1911).

2. Fünfringe.

Aus Diazoprodukten und ungesättigten Verbindungen entstehen Fünfringderivate; die primären Produkte sind hier zum grossen Teil nicht existenzfähig, sondern gehen sofort unter Stickstoffabspaltung in Dreiringe über. Die beobachteten Reaktionen sind auf folgender Tabelle zusammengestellt.



beständig

¹⁾ Vergl. *B. Buchner*, A. **273**, 214 (1893).

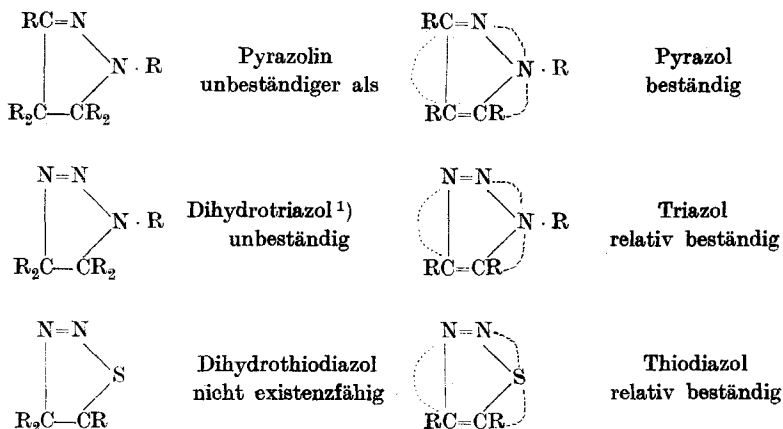
²⁾ Vergl. *Curtius und Buchner*, B. **18**, 2371 (1885); *Schlotterbeck*, B. **40**, 479 und 3000 (1907).

³⁾ Vergl. *H. Staudinger und J. Siegwart*, *Helv.* **3**, 833 (1920).

⁴⁾ Vergl. *E. Müller*, B. **47**, 3001 (1914); *Staudinger und Gaule* B. **49**, 1961 (1916).

⁵⁾ Vergl. *H. Staudinger und K. Miescher*, *Helv.* **2**, 554 (1919).

⁶⁾ Vergl. *B. Buchner*, A. **273**, 214 (1893).



Dies scheint allgemein der Fall zu sein²⁾. Die zweifach ungesättigten Verbindungen sind also mit den aromatischen zu vergleichen, während die einfach ungesättigten den hydroaromatischen an die Seite zu stellen sind³⁾.

3. Dreiringe.

Aus Diazokörpern und ungesättigten Verbindungen sind eine grössere Reihe Dreiring-derivate zugänglich; dieselben zersetzen sich infolge der Spannung in der mannigfaltigsten Weise. Sie gehen entweder durch Umlagerung in stabile Produkte über; z. B. lagern sich die Hydraziverbindungen in Hydrazone, Äthylenoxydderivate in Aldehyde um. Oder sie können weiter aufgespalten werden, so bilden sich die Nitrone; und endlich können durch Abspaltung eines Atomes oder einer Atomgruppe ungesättigte Verbindungen resultieren; in dieser Weise werden die Aethylensulfidverbindungen zerlegt⁴⁾. Die obige Tabelle gibt die beobachteten Reaktionen wieder.

¹⁾ Vergl. die Einwirkungsprodukte von Phenylazid auf ungesättigte Verbindungen, *L. Wolff*, A. **394**, 68 (1912).

²⁾ Pyrrolidin ist, wie es scheint, unbeständiger als Pyrrol, vergl. die Zusammenstellung in der Diss. *E. Wulkan*, Zürich 1919.

³⁾ Die zentrischen Formeln (resp. die Formeln von *Jacobson* (Lehrbuch II, 3. Teil, S. 14), die dem Heteroatome die Wirkung zuschreiben, die Partialvalenzen abzusättigen, geben dafür eine gute Erklärung.

⁴⁾ Vergl. ferner die Zersetzung einiger Nitrone in der Hitze, *Staudinger* und *K. Miescher*, *Helv.* **2**, 563 (1919).

Was den Einfluss von Ringgliedern und Substituenten betrifft, so sind die Dreiringe mit Heteroatomen unbeständiger als die Trimethylen-derivate¹⁾; der Einfluss von Substituenten ist auch hier sehr stark, und durch weitere Bearbeitung dieses Gebietes noch zu untersuchen²⁾.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Krystallisierte synthetische Gerbstoffe I

von

P. Karrer und Harry R. Salomon.

(28. XII. 21.)

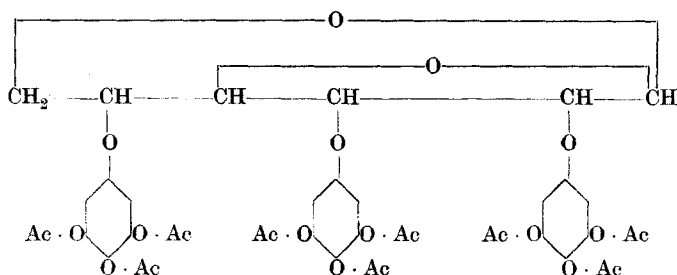
In der vorliegenden Mitteilung, welche über den Anfang einer grösseren Versuchsreihe berichtet, beschreiben wir Galloylderivate des Lävoglucosans. Es waren zwei Gründe, welche uns die Synthese von Galloylderivaten der Anhydrozucker wünschenswert erscheinen liessen; einmal die Überlegung, dass bei der weiten Verbreitung der polymeren Anhydrozucker in der Natur auch das natürliche Auftreten der galloylierten Anhydrozucker nicht ganz ausgeschlossen erscheint, und dann die Hoffnung, in solchen Verbindungen Stoffe anzutreffen, die ein besseres Krystallisationsvermögen besitzen, als die Galloylderivate des Traubenzuckers oder der Fructose.

In diesem letzteren Punkt haben wir uns nicht getäuscht. Wir haben aber auch bei der Synthese der Galloylderivate des Lävoglucosans Erfahrungen sammeln können, die — wie uns scheint — für die Beurteilung der von *E. Fischer* und seiner Schule synthetisierten sogenannten künstlichen Gerbstoffe, nicht ohne Wert sind.

¹⁾ Auch Trimethylen-derivate scheinen sich bei höherem Erhitzen zu spalten oder umzulagern; vergl. den Übergang vom Trimethylen zu Propylen und Äthylen, B. **29**, 1297 (1896); B. **32**, 1965 (1899); ferner über die Umlagerung des Phenylcyclopropan, B. **36**, 3785 (1903).

²⁾ Es sollte sich so der Einfluss der Substituenten auf die Spannung im Ring ermitteln lassen.

Das Lävoglucosan wurde in Chloroformlösung mit Triacetyl-gallussäurechlorid und Chinolin zum Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan I umgesetzt.



Wir haben dieses Produkt zwar leicht analysenrein, aber bisher nicht sicher krystallin erhalten, trotzdem es sich aus einzelnen Lösungsmitteln in recht regelmässigen Formen abschied.

Die Verseifung haben wir in sehr ähnlicher Weise ausgeführt, wie sie *Fischer* und *Bergmann* z. B. bei der Penta-(pentacetyl-p-digalloyl)- β -glucose beschreiben¹⁾: der Acetylkörper wurde in Aceton gelöst und unter Einleiten von Wasserstoff bei 0° Natronlauge zugesetzt. Von dieser nahmen wir zuerst 25 Mol. NaOH auf 1 Mol. Acetylkörper; der Effekt war der, dass dabei der grösste Teil der Gallussäure aus dem Lävoglucosan abgespalten wurde. Wir gingen hierauf mit der Natronlauge menge wesentlich zurück und wandten statt der theoretisch notwendigen 9 Molekel 15 Molekel NaOH, d. i. das 1,66-fache der Theorie auf 1 Mol. Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan an; *Fischer* und *Bergmann* hatten in dem oben zitierten Beispiel auf 1 Mol. Penta-(pentacetyl-p-digalloyl)- β -glucose 40 Mol. NaOH, somit ebenfalls das 1,6-fache der theoretisch notwendigen Menge benutzt; die Verseifungsbedingungen sind für beide Fälle somit die nämlichen.

Nachdem die alkalische Lösung drei Stunden gestanden hatte, wurde sie mit der berechneten Menge Salzsäure neutralisiert. Nach dem Vertreiben des Acetons im Vakuum fiel ein gallertartiger Niederschlag aus, der abgenutscht wurde. Wir nennen ihn Niederschlag I. Aus der Lösung fiel beim Stehen in einer offenen Krystallisierschale über Nacht ein zweiter amorpher, flockiger Niederschlag II aus; auch dieser — er ist der Menge nach sehr gering — wurde jetzt abgenutscht.

Die beiden Niederschläge I und II waren nach dem Trocknen schwer löslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Sie

¹⁾ B. 51, 1769 (1918).

wollten bei unseren ersten Versuchen wochenlang auf keine Weise krystallisieren. Schliesslich lösten wir jeden Niederschlag gesondert in einigen cm^3 Alkohol auf und liessen diese Lösungen in Erlenmeyerkölbchen offen stehen; das Lösungsmittel verdunstete im Laufe mehrerer Tage langsam; nach und nach schieden sich weisse, sehr fein pulverige Niederschläge ab, die aber zunächst unter dem Mikroskop keinen krystallinen Habitus erkennen liessen. Sie wurden wieder in wenig neuem Alkohol gelöst, die Lösungen wieder zum langsamen Verdunsten hingestellt. Nach zwei- bis dreimaligem Umlösen aus Alkohol in der beschriebenen Art traten nun plötzlich in beiden Lösungen Krystalle — feine Nadeln — auf¹⁾. Diese wurden abgenutscht, mit wenig Alkohol ausgewaschen und hierauf noch zwei bis dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. In dem Masse, wie die Substanzen reiner werden, nimmt die Schwerlöslichkeit in Alkohol zu, und schliesslich hat man zwei Präparate von folgenden Eigenschaften:

a) Präparat aus Niederschlag I. Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol. Aus der heissen alkoholischen Lösung kommt es beim Erkalten, falls es rein ist, sehr schnell wieder heraus. Während nicht ganz reine Präparate in mikroskopischen Nadelchen krystallisieren, zeigt das reine Produkt langgestreckte, sechseckige Krystalle $[\alpha]_D = -18,0^\circ$; Zersetzung zwischen $250-320^\circ$. Die alkoholische Lösung erstarrt bei Zusatz einer alkoholischen Arsensäurelösung und gibt mit etwas Ferrichlorid versetzt eine schwarzblaue, amorphe Fällung. Die Analyse stimmt genau auf ein Trigalloyl-lävoglucosan. Wir nennen die Verbindung α -Trigalloyl-lävoglucosan.

b) Präparat aus Niederschlag II. Dieses tritt jedesmal nur in sehr kleiner Menge auf. Es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Aceton, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, kommt aber, einmal gelöst, aus diesem beim Erkalten nur sehr langsam — meist erst nach Tagen — wieder heraus. Die Verbindung krystallisiert in breiten Nadeln und in schmalen rechtwinklig umgrenzten Tafeln. $[\alpha]_D = -21,0^\circ$; Zersetzung zwischen $270-320^\circ$. Die Analysen stimmen ebenfalls sehr gut auf ein Trigalloyl-lävoglucosan. Bei der grossen Ähnlichkeit, welche der Körper in fast allen Eigenschaften mit dem aus Niederschlag I gewonnenen α -Trigalloyl-lävoglucosan aufweist, könnte der Verdacht aufsteigen, dass die zwischen beiden Pro-

¹⁾ Bei späteren Darstellungen, als wir die optimalen Verseifungsbedingungen noch besser kannten und Impfkryrstalle besaßen, erfolgte die Krystallisation aus Alkohol bedeutend rascher und leichter.

dukten bestehenden kleineren Unterschiede auf minimale Verunreinigung der einen oder anderen Verbindung zurückgehen, wenn die beiden Substanzen nicht durch eine sehr charakteristische Reaktion unterschieden wären: Die alkoholische Lösung des α -Trigalloyl-lävoglucosans gibt mit Ferrichlorid einen schwarzblauen, gallertigen Niederschlag, die alkoholische Lösung des zweiten Trigalloyl-lävoglucosans — wir nennen es β -Trigalloyl-lävoglucosan — unter denselben Bedingungen nur eine blauviolette Lösung, ohne Fällung. Diese Reaktion ist sehr charakteristisch; sie beweist auf jeden Fall das Vorliegen zweier verschiedener Gerbstoffe. Da beide nach den Analysenresultaten nur Trigalloyl-lävoglucosane sein können, so entsteht die Frage, wie ihr gemeinsames Auftreten und ihre Konstitution erklärt werden können. Es bleibt wohl kaum eine andere Deutung übrig, als die, dass das eine Isomere das normale Galloylierungsprodukt des Lävoglucosans darstellt, das andere Isomere durch eine Verlagerung einer der beiden Sauerstoffbrücken des Lävoglucosans zustande gekommen ist. Solche Verlagerungen von Sauerstoffbrücken wurden in der Kohlenhydratchemie bekanntlich verschiedentlich angenommen; erinnert sei an das γ -Methylglucosid oder an die verschiedenen Methylrhamnose¹⁾ und deren Acetylverbindungen.

Das α -Trigalloyl-lävoglucosan entsteht immer (wir haben die Verseifung des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans in drei Versuchsreihen ausgeführt und immer dieselben Resultate erhalten) in etwa 4—5-fach grösserer Menge als das β -Trigalloyl-lävoglucosan. Ob dieser Umstand für die α -Form die normale Konstitution I (s. o.), für die β -Form die isomere Formel wahrscheinlich machen kann, lässt sich natürlich nicht entscheiden.

Die beiden Trigalloyl-lävoglucosane sind nicht die einzigen Verseifungsprodukte des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans. Die von den Niederschlägen I und II abfiltrierte wässrig-acetonische Lösung haben wir mit Essigester ausgeschüttelt und die Essigesterauszüge zur Trockene gebracht. Es blieb ein bräunlicher amorpher Rückstand, der in Wasser spielend löslich war; auch in Aceton und Alkohol löste er sich leicht. Er wurde in nicht zuviel Wasser aufgenommen und diese wässrige Lösung in offener Krystallisierschale hingestellt; nach ein bis zwei Tagen hatte sich dann aus der Lösung ein auch unter dem Mikroskop amorph aussehender Niederschlag ausgeschieden; er wurde abgenutscht, und schliesslich aus verdünntem Aceton in schönen, schneeweissen

¹⁾ B. 53, 2362 (1920).

Nadeln erhalten. Jetzt, d. h. nachdem die Verbindung krystallisiert vorlag, war sie in kaltem Wasser sehr schwer und auch in heissem nur mässig löslich. Von Alkohol und Aceton wird sie leicht aufgenommen.

Nach der Analyse liegt ein Digalloyl-lävoglucosan vor. Somit sind bei der Verseifung des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans Gallussäurereste teilweise abgespalten worden; die abgespaltene Gallussäure fanden wir auch tatsächlich in der wässerigen Mutterlange, aus welcher das Digalloyl-lävoglucosan sich zuerst abgesetzt hatte; wir identifizierten sie durch den Schmelzpunkt und die Krystallform.

Und schliesslich schied sich aus der wässerigen Lösung, aus der das Digalloyl-lävoglucosan auskrystallisiert war, und der man die Gallussäure mit Äther entzogen hatte, ein fünftes krystallisiertes Produkt aus, das nach Analyse und Reaktionen ein Monogalloyl-lävoglucosan ist. Es ist in warmem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer löslich, wird leicht von Alkohol, aber nicht von Äther aufgenommen. Die typischen Gerbstoffreaktionen, z. B. die Gelatinisierung einer alkoholischen Arsen-säurelösung, fehlen; in dieser Hinsicht gleicht das Monogalloyl-lävoglucosan somit der Monogalloyl-glucose von *E. Fischer*¹⁾. Es scheint somit im allgemeinen notwendig zu sein, dass mindestens zwei Galloylreste in die Zuckermolekel eintreten, damit Gerbstoffeigenschaften hervorgerufen werden, **eine** Gallussäuregruppe genügt nicht.

Theoretisch wären ausser den gefundenen Verseifungsprodukten natürlich noch eine ganze Anzahl weiterer Digalloyl- und Monogalloyl-lävoglucosane konstruierbar.

Aus den mitgeteilten Resultaten geht also folgendes hervor:

Bei der Verseifung des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosans mit Natronlauge unter Bedingungen, wie sie *E. Fischer* mit seinen Mitarbeitern bei der Synthese der künstlichen Gerbstoffe benutzte, entstehen drei krystallisierte neue Gerbstoffe: zwei Trigalloyl-lävoglucosane und ein Digalloyl-lävoglucosan. Es sind dies die ersten krystallisierten, synthetisch gewonnenen Gerbstoffe, denn die 1-Galloyl-glucose²⁾ und die Glucosido-gallussäure³⁾ sind weder ihren Eigenschaften, noch ihrer Konstitution nach Gerbstoffe (sie fallen auch Leim- und alkoholische Arsensäurelösung nicht). Ausserdem bildet sich mindestens ein Monogalloyl-lävoglucosan und Gallussäure.

¹⁾ *E. Fischer* und *M. Bergmann*, B. **51**, 299 (1918).

²⁾ *E. Fischer* und *M. Bergmann*, B. **51**, 1791 (1918).

³⁾ B. **45**, 3773 (1912); **51**, 1804 (1918).

Bemerkenswert ist der Umstand, dass die beiden Trigalloyl-lävoglucosane, solange sie unrein vorliegen, in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich sind, in reinem Zustand dagegen eine geringe Löslichkeit besitzen; das Digalloyl-lävoglucosan geht in unreinem Zustand in Wasser spielend in Lösung, ist aber nach der Krystallisation darin sehr schwer löslich. Die leicht in Wasser und in Alkohol löslichen natürlichen und synthetischen Gerbstoffe sind daher zweifellos alles Mischungen; würden sie in reine Verbindungen aufgelöst werden können, so würden diese sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen. Dieselbe Auffassung vertreten *Paternò* und *Salimei*¹⁾, und *K. Freudenberg*²⁾. Die spez. Drehungen der unreinen Präparate (Niederschläge I und II usw.) waren sehr ähnlich und wurden erst nach der Isolierung der reinen Substanzen verschieden.

Da wir hier an einem bestimmten Beispiel nachweisen konnten, dass bei der schwach alkalischen Verseifung eines Acetylalloyl-zuckers eine ganze Reihe verschiedener Verseifungsprodukte sich bildet, so ist es wahrscheinlich, dass auch die von *E. Fischer* auf gleiche Weise erhaltenen amorphen, künstlichen Gerbstoffe, die wegen ihrer amorphen Beschaffenheit nicht gereinigt werden konnten, richtige Gemenge darstellen. *E. Fischer* selbst hat seine synthetisierten Produkte nicht für ganz einheitlich gehalten; wenn er aber in seinem zusammenfassenden Vortrag über Gerbstoffe³⁾ bemerkt, „die Einheitlichkeit sei insofern nicht vorhanden, als sie meistens Gemische von Stereoisomeren sind“ — so ist jetzt zu sagen, dass die Inhomogenität möglicherweise eine sehr viel grössere ist, indem Strukturisomere und verschieden weit galloylierte Produkte in ihnen enthalten sein können. Dasselbe trifft wohl auch für zahlreiche natürliche Gerbstoffe vom Tannincharakter zu.

In den wichtigsten Eigenschaften sind unsere drei neuen krystallisierten Gerbstoffe, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, einander recht ähnlich, trotz ihrer so verschiedenen Natur.

Würden sie mit anderen Stoffen verunreinigt vorliegen, so würden sich ihre geringen Eigenschaftsunterschiede ohne Zweifel noch weiter verwischen. Wenn man daher zwischen dem natürlichen Tannin und der Penta-(m-digalloyl)- β -glucose, jenem Produkt, das dem Tannin am nächsten stehen soll, in einzelnen Lösungsmitteln Unterschiede von 30 bis 50° in der spezifischen Drehung findet, wenn das eine Präparat

¹⁾ Koll. Zeitschr. **13**, 81 (1913).

²⁾ „Collegium“, **1921**, No. 616, S. 353.

³⁾ B. **52**, 828 (1919).

<i>α-Trigalloyl-lävoglucosan</i>	<i>β-Trigalloyl-lävoglucosan</i>	<i>Digalloyl-lävoglucosan</i>
$[\alpha]_D^{18} = -18,0^\circ$ Zersetzung 250—320° Gerbstoffreaktionen soweit prüfbar positiv In kaltem H ₂ O fast unlöslich in heissem wenig löslich In heissem Alkohol mässig, in kaltem sehr wenig löslich In Aceton ziemlich schwer löslich Die alkoholische Lösung gibt mit FeCl ₃ blau- schwarze amorphe Fällung	$[\alpha]_D^{18} = -21,0^\circ$ Zersetzung 270—320° Gerbstoffreaktionen soweit prüfbar positiv In kaltem H ₂ O fast unlöslich in heissem wenig löslich In heissem Alkohol wenig, in kaltem fast nicht löslich In Aceton nur in der Hitze reichlich löslich Die alkoholische Lösung gibt mit FeCl ₃ blau- violette Lösung	$[\alpha]_D^{18} = -27,93^\circ$ Zersetzung 220—270° Gerbstoffreaktionen soweit prüfbar positiv In kaltem H ₂ O sehr schwer löslich, in heissem gut löslich In kaltem Alkohol löslich in heissem leicht In Aceton leicht löslich Die alkoholische Lösung gibt mit FeCl ₃ blau- schwarze Fällung

in Wasser leicht, das andere viel schwerer löslich ist, so sind das Differenzen, die weit über die hinausgehen, welche man an den kristallisierten Di- und Trigalloyl-lävoglucosanen beobachten kann und die erneut die Frage aufwerfen, ob Natur-tannin und Kunst-tannin so nahe miteinander verwandt sind, wie man dies seit einigen Jahren glaubte annehmen zu dürfen.

Unsere Versuche scheinen uns ein Fingerzeig dafür zu sein, wie vorsichtig man in der Gerbstoffchemie bei der Beurteilung amorpher Stoffe sein muss, und wie deren Eigenschaften sich bei einer Reinigung von Grund auf verändern können.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Lävoglucosan mit Triacetyl-galloylchlorid.

Die Kondensation wurde nach der von *E. Fischer* für die Darstellung der verschiedenen Galloyl-glucosen ausgearbeiteten Methode ausgeführt¹⁾. Wie von *Fischer* hervorgehoben, hängt eine gute Ausbeute in erster Linie davon ab, dass sämtliche Materialien absolut trocken sind.

¹⁾ *E. Fischer* und *M. Bergmann*, B. 51, 1760 (1918); *E. Fischer* und *M. Bergmann*, B. 51, 298 (1918).

Das Triacetyl-galloylchlorid wurde nach der von *E. Fischer* beschriebenen Methode bereitet¹⁾.

10 gr Lävoglucosan (im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet);

82 gr Triacetyl-galloylchlorid (4½ Mol.);

42 gr Chinolin, über Baryumoxyd frisch destilliert (5½ Mol.);

150 gr Chloroform, über etwas Phosphorpentoxyd destilliert, wurden in einer gut verschlossenen, starkwandigen Flasche zusammengegeben und gut durchgeschüttelt. Das Triacetyl-galloylchlorid geht sofort in Lösung und das Lävoglucosan löst sich langsam auf. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt; wenn alle Materialien ganz trocken waren, tritt erst beim Schütteln mässige Erwärmung ein. Das Reaktionsgemisch bleibt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird nur ab und zu gut durchgeschüttelt. Es bildet dann eine vollkommen klare, hellgelbe Lösung. Diese wird in einem Scheidetrichter zuerst zweimal mit sehr verdünnter Schwefelsäure und dann noch dreimal mit Wasser gut durchgeschüttelt. Dann wird der grösste Teil des Chloroforms im Vakuum verdunstet und die zäh-flüssige gelbe Masse in dünnem Strahl in einen Liter Alkohol einfliessen gelassen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelblichweisse, leicht zerreibliche Masse ab, darüber eine beträchtliche Menge schon fast weissen Pulvers. Der Alkohol wird abgegossen, und das Rohprodukt abgenutscht, gut mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Um es ganz rein zu erhalten, muss es aus siedendem absolutem Alkohol umgelöst werden. Es ist darin, besonders sobald es rein ist, selbst beim Kochen äusserst schwer löslich; zum Umlösen von ca. 50 gr sind mehrere Liter Alkohol nötig. Beim langsamen Abkühlen der Alkohollösung scheidet sich das Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan zuerst als schwach gelbliches, schnell erstarrendes Öl aus, beim weiteren Abkühlen in Eis-Kochsalzmischung fällt der Rest als rein weisses Pulver aus. Schütteln und schnelles Abkühlen verhindern wenigstens zum Teil die ölige Abscheidung. Für die Weiterverarbeitung ist es aber nicht nötig, das rohe Tri-(triacetyl-galloyl)-lävoglucosan vollkommen aus Alkohol umzulösen. Es genügt zweimaliges Auskochen der Masse mit je 300 cm³ Alkohol. Der ungelöste Rückstand ist dann eine hellgelbe Masse, frei von Triacetyl-gallussäure und ihrem Anhydrid und der Schmelzpunkt des Präparates ungefähr derselbe wie bei der umgelösten Substanz.

¹⁾ *E. Fischer* und *M. Bergmann*, *W. Lipschitz*, B. 51, 45 (1918).

In kaltem Alkohol, Äther, Lignoïn fast unlöslich. Tetrachlor-
kohlenstoff und Benzol lösen Tri-(triacetyl-galloyl)-lävogluco-
san ein wenig in der Kälte. Beim Erhitzen schmilzt und löst es sich langsam,
fällt aber beim Erkalten wieder ölig aus. Leicht löslich in Aceton,
Chloroform und Essigester, wird aus der Chloroformlösung mit Lignoïn
ölig gefällt. Leicht löslich in Eisessig, fällt daraus durch Wasserzusatz
in Flocken aus. Es schmilzt nicht scharf, fängt bei 126° an zu sintern
und ist bei 137° geschmolzen.

0,010578 gr Subst. gaben 0,021004 gr CO₂ und 0,00384 gr H₂O
0,007953 gr Subst. gaben 0,015839 gr CO₂ und 0,002996 gr H₂O

C₄₅O₂₆H₄₀ Ber. C 54,22 H 4,02 %
Gef. „ 54,15; 54,32 „ 4,03, 4,19 %

Polarisation in Aceton:

0,1018 gr Subst.; Gesamtgew. der Acetonlösung

8,0805 gr (d=0,7975) $\alpha_D^{21} = - 0,105^\circ$

$$[\alpha]_D^{21} = - \frac{0,105 \times 8,0805}{1 \times 0,7975 \times 0,1018} = - 10,45^\circ$$

Die Lösung des reinen Tri-(triacetyl-galloyl)-lävogluco-
sans in Aceton oder Alkohol gibt mit Ferrichlorid keine Grün- oder Blaufärbung.
Längeres Kochen, besonders mit nicht wasserfreiem Alkohol, scheint
aber schon spurenweise Acetyl abzuspalten. Die alkoholische Lösung
zeigt dann leichte Grünfärbung mit Ferrichlorid.

Bestimmung der Acetylgruppen.

0,4093 gr Subst. werden mit überschüssiger 5-n. Natronlauge versetzt und damit
einige Stunden unter Luftabschluss bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen,
dann mit reiner Phosphorsäure stark angesäuert und vorsichtig so lange unter Ersatz
des Wassers abdestilliert, bis das Destillat neutral überging. Das Destillat wurde dann
mit Natronlauge (0,003967 gr NaOH in 1 cm³) titriert. Verbrauch wurde 37,1 cm³,
das entspricht 38,65 % Acetyl, während sich für C₂₇O₁₇H₁₃(C₂H₃O)₉ 38,85 % berechnen.

Verseifung des Tri-(triacetyl-galloyl)-lävogluco- sans.

Während die Kondensation des Lävogluco-
sans mit Triacetyl-
galloylchlorid recht glatt und leicht vor sich geht, ganz analog den
entsprechenden Kondensationen mit den Glucosen, verläuft die Ver-
seifung mit Natronlauge sehr kompliziert und führt nicht zu einem
einheitlichen Trigalloyl-lävogluco-
san, sondern zu einer Reihe von
krystallisierten Gerbstoffen, zwei isomeren Trigalloyl-lävogluco-
sanen, einem Digalloyl-lävogluco-
san, und einem Monogalloyl-lävogluco-
san;

ausserdem erhielten wir Gallussäure. Wir haben bei der Verseifung mit Natronlauge in verschiedenen Versuchen 9 (das ist die theoretisch notwendige Menge) bis 25 Mol. Natronlauge pro Molekel Acetylverbindung zugesetzt.

Die Verseifung mit 9 Mol. Natronlauge gab keine günstigen Resultate. Es wurde zwar etwas von dem krystallisierenden α -Trigalloyl-lävoglucosan erhalten, aber in schlechter Ausbeute, und die isomere Verbindung konnte nicht nachgewiesen werden. Auch sonst konnte bisher keine der anderen Verbindungen isoliert werden. Bei der Verseifung mit 25 Mol. n-Natronlauge trat weitgehende Spaltung in Zucker und Gallussäure ein. Nach vielen Versuchen fanden wir, dass die im folgenden beschriebene Methode die besten Resultate gab.

12 gr Acetylkörper werden in 100 cm³ Aceton gelöst und die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt. Die Luft wird durch Wasserstoff verdrängt, die Verseifung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen und die Lösung bis zum Ansäuern sorgfältig gegen Luftzutritt geschützt. Die Temperatur soll während der Verseifung kaum über 0° steigen. Im Verlaufe von ca. einer halben Stunde wird soviel von 1,5-n. Natronlauge unter häufigem Schütteln zufließen gelassen, dass 15 Mol. NaOH auf 1 Mol. Acetylkörper treffen. Bei guter Kühlung und sorgfältigem Luftabschluss färbt sich die Lösung nur hell weinrot und es bildet sich eine homogene vollkommen klare Lösung. Diese bleibt zwei Stunden bei 0° und eine Stunde bei ca. 15° stehen, dann wird wieder auf 0° abgekühlt und mit der genau zur Neutralisation der Natronlauge nötigen Menge 2-n. Salzsäure langsam versetzt. Die Lösung ist dann ganz hellgelb und vollkommen klar.

Die neutralisierte wässrig-acetonische Lösung wird im Vakuum auf ca. 30—35° so lange unter Schütteln erwärmt, bis der grösste Teil des Acetons verdunstet ist. Dabei trübt sich die Lösung bald und es entsteht ein grauweisser voluminöser Niederschlag. Ist die Verseifung sorgfältig ausgeführt, so scheiden sich keinerlei braune Schmierien ab. Von diesem Niederschlag I wird abgenutscht. Er bildet eine voluminöse Gallerte, die bis zum Verschwinden der Chlorion-reaktion mit kaltem Wasser gewaschen wird.

Das Filtrat von dem gallertartigen Niederschlag wird in eine flache Schale gegossen und an der Luft 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es scheidet sich dann allmählich ein mehr flockiger Niederschlag II ab, der auch abgenutscht und gut mit kaltem Wasser gewaschen wird. Er ist viel kompakter, aber seine Menge nach dem

Trocknen im Vakuum nur ein Viertel bis ein Fünftel des gallertartigen Produktes. Diese beiden Niederschläge enthalten die isomeren Trigalloyl-lävoglucosane.

α-Trigalloyl-lävoglucosan.

Der Niederschlag I wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es hinterbleibt eine graubraune spröde Masse; sie wiegt in diesem Zustande 2,5 gr. Ist die Verseifung gut verlaufen, und haben sich beim Verdunsten des Acetons keine Schmierer zusammen mit der Gallerte abgeschieden, so lässt sich das α-Trigalloyl-lävoglucosan ziemlich leicht rein gewinnen. Der trockene Körper wird mit absolutem Alkohol warm aufgenommen, die Lösung filtriert und in einem Erlenmeyerkölbchen offen stehen gelassen. Anfangs bereitete uns die Reindarstellung dieser Verbindung viel Schwierigkeiten, da ihre Löslichkeit in Alkohol und die Krystallisation durch Verunreinigungen stark beeinflusst werden. Der Körper ist in Alkohol in der Hitze mässig löslich, in der Kälte aber recht schwer. Sind jedoch Fremdkörper zugegen, so ist er schon in kaltem Alkohol spielend leicht löslich und scheidet sich daraus erst, wenn die Lösung ganz konzentriert ist, als bräunliche Masse wieder ab. Wir haben ganz ähnliche Verhältnisse auch bei dem Niederschlag II gefunden.

Aus der wie oben angegeben bereiteten alkoholischen Lösung scheidet sich allmählich ein feiner weissgrauer Schlamm ab, in dem unter dem Mikroskop äusserst feine Nadeln beobachtet werden. Beim Abnutschen verstopft der Schlamm die Filterporen und es ist daher besser, ihn ruhig absitzen zu lassen und die überstehende Mutterlauge zu dekantieren. Der Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst und wieder krystallisieren gelassen. Die Operation wird im ganzen viermal wiederholt. Wir fanden fast regelmässig, dass erst bei der vierten Krystallisation die feinen Nadeln in schöne, langgestreckte Sechsecke übergehen. Auch diese sind recht klein, indem die sechseckige Form erst bei ca. 300-facher Vergrösserung schön zutage tritt. Die Krystalle lassen sich jetzt gut abnutschen und mit etwas kaltem Alkohol auswaschen.

Löslichkeit. In Aceton in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich löslich. In Essigester in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten sofort wieder ab. In Chloroform, Benzol und Äther in der Kälte unlöslich und fast ebenso in der Hitze. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Siedendes Wasser löst etwas und die Lösung trübt sich beim Erkalten sofort, und an den Gefässwandungen scheidet sich der Körper amorph ab.

Sehr charakteristisch ist die Reaktion gegen Ferrichlorid. Selbst äusserst geringe Mengen α -Trigalloyl-lävoglucosan, in etwas Alkohol gelöst, geben mit einem Tropfen Ferrichloridlösung sofort einen dicken blauen Niederschlag. Es ist diese Reaktion neben der Krystallform und gewissen Unterschieden in der Löslichkeit die beste Unterscheidungsreaktion für α - und β -Trigalloyl-lävoglucosan. β -Trigalloyl-lävoglucosan gibt mit Ferrichlorid keine Fällung, und wir haben daher die Ferrichloridreaktion immer zur Identifizierung der beiden Isomeren benutzt, die ja sonst, besonders wenn sie unrein vorliegen, kaum voneinander zu unterscheiden sind.

Die verschiedenen typischen Gerbstoffreaktionen lassen sich grösstenteils sowohl mit α -Trigalloyl-lävoglucosan, wie mit den weiter unten beschriebenen Gerbstoffen nicht vornehmen, da diese Verbindungen in kaltem Wasser unlöslich oder kaum löslich sind. Wir mussten daher auf die Fällung mit Leimlösung und Prüfung mit wässrigen Lösungen von Pyridin, Brucin, Aluminiumacetat verzichten. Dagegen zeigt die 10-proz. alkoholische Lösung des α -Trigalloyl-lävoglucosans mit 10-proz. alkoholischer Arsensäurelösung die typische Reaktion der natürlichen und synthetischen Gerbstoffe. Nach 15 Minuten hat sich eine, wasserklare steife Gallerte gebildet.

α -Trigalloyl-lävoglucosan, wie die sämtlichen anderen, von uns gefundenen Galloylverbindungen des Lävoglucosans, bildet in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat ein schwer lösliches Kaliumsalz, wie es auch die natürlichen Gerbstoffe und die synthetischen Galloylglucosen von *Fischer* tun. Daraus geht hervor, dass die sog. Reinigung der Gerbstoffe über die Kaliumsalze wenig Erfolg bringen kann, denn die Schwerlöslichkeit kommt den Kaliumsalzen der verschiedensten Gerbstoffe zu.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet (über Phosphor-pentoxyd).

0,007675 gr Subst. gaben 0,014709 gr CO₂ und 0,002603 gr H₂O

0,005355 gr Subst. gaben 0,01033 gr CO₂ und 0,001752 gr H₂O

C₂₇O₁₇H₂₂ Ber. C 52,43 H 3,56 %

Gef. „ 52,21; 52,61 „ 3,78; 3,64 %

Polarisation in Alkohol (Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet).

0,1612 gr α -Trigalloyl-lävoglucosan; Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 8,4693 gr

$$(d = 0,8017) \alpha_D^{18} = -0,275^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,275 \times 8,4693}{1 \times 0,8017 \times 0,1612} = -18,02^\circ$$

Aus 2,5 gr Rohprodukt — Niederschlag I — gewinnt man 1,0 gr reinstes α -Trigalloyl-lävoglucosan.

Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt, bei 250° bräunt sie sich etwas, und bei ca. 300° ist sie tief braun. Bei ca. 320° ist sie verkohlt.

Prüfung auf Acetylgruppen. Um sicher zu sein, dass keine Acetylgruppen mehr in der Verbindung vorhanden sind (die Analysenzahlen allein würden darüber nicht absolute Sicherheit geben), wurden 0,2144 gr α -Trigalloyl-lävoglucosan mit überschüssiger 2-n. Natronlauge eine Stunde lang gelinde erwärmt, dann mit überschüssiger reiner Phosphorsäure stark angesäuert und, wie bei der Acetylbestimmung des Acetyl-trigalloyl-lävoglucosans beschrieben, destilliert. Beim Titrieren des Destillates mit einer Natronlauge, die 0,0031 gr NaOH per cm³ enthielt, wurden im ganzen 1,1 cm³ der Natronlauge verbraucht, 0,0034 gr NaOH. Da ein einziger Acetylrest aber schon 0,013 gr NaOH verlangt, so sind die überdestillierten Säurespuren auf sekundäre Zersetzungsprodukte, die sich bei der Destillation gebildet haben mögen, zurückzuführen.

β -Trigalloyl-lävoglucosan.

Diese Verbindung ist in dem oben erwähnten Niederschlag II enthalten. Dieser wird nach 24 Stunden abgesaugt, gut mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorion-reaktion gewaschen und getrocknet. Seine Menge beträgt ein Viertel bis ein Fünftel derjenigen des Niederschlages I. Aus dem Filtrat scheidet sich häufig beim Stehen in 24 Stunden noch etwas von derselben Substanz ab. Der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Körper wird mit kochendem absolutem Alkohol aufgenommen. Er löst sich darin bedeutend schwerer als Niederschlag I. Aber auch hier ist zu bemerken, dass Verunreinigungen die Löslichkeit sehr beeinflussen. Ist die Verseifung gut ausgeführt, so ist das Präparat auch von Anfang an schwer löslich in Alkohol. Ist es aber braun, so löst es sich leicht, schon in kaltem Alkohol, und ist dann nur sehr schwer rein und krystallisiert zu erhalten. Aus diesem Grunde machte uns anfangs die Darstellung dieses Körpers viel Schwierigkeiten. Auch wenn er ganz rein und in absolutem, siedendem Alkohol schwer löslich ist, scheidet er sich, einmal gelöst, nicht eher wieder ab, als bis der grösste Teil des Alkohols verdunstet ist. Impfen der alkoholischen Lösung hat wenig Erfolg. Wir liessen die alkoholische Lösung im offenen Erlenmeyerkölbchen gewöhnlich 10—14 Tage stehen, dann schied sich ganz allmählich der Körper als feine weisse Krystallmasse ab. Unter dem Mikroskop bei 300-facher Vergrösserung er-

scheinen die Krystalle als langgestreckte, breite Nadeln, manchmal von beträchtlicher Länge und Breite. Aus 0,5 gr Rohmaterial erhält man ca. 0,2 gr reinstes β -Trigalloyl-lävoglucosan.

Löslichkeit: In kaltem Alkohol ist die Verbindung fast unlöslich; in siedendem sehr schwer, und langsam löslich. Schon die Bereitung einer 1-proz. Lösung erfordert siedenden Alkohol und längeres Erwärmen. In Aceton kalt fast unlöslich, in siedendem Aceton schwer löslich. In Essigester wie in Aceton. In Benzol, Chloroform und Äther fast unlöslich. In Wasser selbst beim Kochen fast unlöslich.

Der Zersetzungspunkt ist demjenigen des α -Trigalloyl-lävoglucosans ähnlich. Bis 270° bleibt die Substanz unverändert, bräunt sich dann langsam und ist bei 320° verkohlt. Mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung bildet β -Trigalloyl-lävoglucosan ein schwer lösliches Kaliumsalz. Mit alkoholischer 10-proz. Arsensäurelösung gibt die konzentrierte alkoholische Lösung des Gerbstoffes eine Gallerte.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0,010914 gr Subst. gaben 0,02092 gr CO₂ und 0,003592 gr H₂O

0,00575 gr Subst. gaben 0,011095 gr CO₂ und 0,001786 gr H₂O

C₂₇O₁₇H₂₂ Ber. C 52,43 H 3,56 %

Gef. „ 52,27; 52,62 „ 3,66; 3,44 %

Zur Polarisation wurde die bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknete Substanz benutzt und die Polarisation in alkoholischer Lösung ausgeführt.

0,079 gr Subst.; Gesamtgew. der alkoholischen Lösung 8,0517 gr (d = 0,8008);

$$\alpha_D^{18} = - 0,165^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,165 \times 8,0517}{1 \times 8,008 \times 0,079} = - 21,00^\circ$$

Digalloyl-lävoglucosan.

Die wässrige Lösung, aus der sich die Niederschläge I und II abgeschieden hatten, gibt bei längerem Stehen an der Luft keine weiteren Abscheidungen. Im Polarimeter dreht sie noch stark nach links. Sie wird jetzt mit Essigester vier- bis fünfmal extrahiert und die vereinigten Essigester-Auszüge im Vakuum bei 40° abdestilliert. Auch nach zehnmaligem Ausschütteln mit Essigester bleibt die wässrige

Lösung recht stark linksdrehend, aber es geht nichts mehr in den Essigester. Wahrscheinlich bleibt in ihr etwas abgespaltenes Lävoglucosan.

Nachdem der Essigester im Vakuum abdestilliert ist, hinterbleibt ein brauner Syrup, der sich klar in warmem Wasser löst. Er wird zweibis dreimal mit wenig warmem Wasser aufgenommen, und dann wieder im Vakuum bei 60° zur Trockene gebracht. Dadurch gelingt es, den grössten Teil der Essigsäure zu entfernen. Der braune Syrup wird schliesslich mit warmem Wasser aufgenommen und stehen gelassen. Nach 12—24 Stunden hat sich eine schwach gelbliche, voluminöse Masse abgeschieden, die von der Lösung — die wir (L) nennen — abgenutscht wird. Sie ist jetzt in Wasser ziemlich schwer löslich und lässt sich gut mit kaltem Wasser auswaschen. In Aceton löst sie sich schon in der Kälte sehr leicht. Die Acetonlösung wurde mit ungefähr demselben Volumen Wasser verdünnt und im Kölbchen stehen gelassen, so dass das Aceton langsam verdunsten konnte. Nach 12 Stunden haben sich weisse, zu Büscheln vereinte Nadeln abgeschieden, die abgesogen und mit verdünntem Aceton gewaschen wurden. Sie werden ein zweites Mal in gleicher Weise umkrystallisiert, wobei das Digalloyl-lävoglucosan rein wird. Unter dem Mikroskop bei 300-facher Vergrösserung zeigt es einheitliche spitzige Nadeln. In kaltem Wasser ist die Verbindung gleichfalls recht schwer löslich, dagegen in heissem Wasser ziemlich leicht, und krystallisiert daraus schnell wieder in hübschen Nadeln aus. In Alkohol und Aceton ist sie in ganz reinem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht mehr spielend löslich, aber sehr leicht in der Wärme. Der Schmelzpunkt, resp. Zersetzungspunkt liegt niedriger wie bei den Trigalloylderivaten. Die Substanz bräunt sich bei 220° leicht und ist bei 270° verkohlt. Mit alkoholischer Kaliumacetatlösung entsteht in Alkohol ein schwer lösliches Kaliumsalz. Mit 10-proz. alkoholischer Arsensäurelösung gibt die 10-proz. alkoholische Lösung in wenigen Minuten eine steife Gallerte. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,00693 gr Subst. gaben 0,013045 gr CO₂ und 0,002515 gr H₂O

0,00771 gr Subst. gaben 0,01448 gr CO₂ und 0,00271 gr H₂O

C₂₀O₁₃H₁₈ Ber. C 51,50 H 3,86 %

Gef. „ 51,34; 51,23 „ 4,03; 3,89 %

Mit Ferriehlorid zeigt die alkoholische Lösung des Digalloyl-lävoglucosans blauviolette Färbung und dann einen blauen Niederschlag.

Zur Polarisation wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet und in Alkohol gelöst.

0,1540 gr Subst.; Gesamtgew. der alkoholischen Lösung 8,4051 gr (d — 0,8014);

$$\alpha_D^{18} = -0,41^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{0,41 \times 8,4051}{1 \times 0,8014 \times 0,154} = -27,93^\circ$$

Das wässrige Filtrat L, aus dem das Digalloyl-lävoglucosan sich abgeschieden hatte, wird an der Luft in einer Schale weiter eingedunstet. Aus der braunen Lösung scheiden sich an den Wänden gelbliche Massen ab. Da wir Gallussäure vermuteten, wurde die Lösung jetzt einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Die abgeschiedene Substanz geht sofort in den Äther, und der Äther hinterlässt beim Verdunsten einen zähen, gelben Syrup. Er wurde in heissem Wasser gelöst. Aus der Lösung scheidet sich Gallussäure in weissen Nadelchen ab. Der Schmelzpunkt stimmt mit Gallussäure überein (bei 238° Zersetzung) und auch die Krystallform ist dieselbe.

Die Lösung, der die Gallussäure durch Ausäthern entzogen war (L), scheidet beim Stehen weisse Nadeln ab, die in Äther unlöslich sind. Sie werden abgesogen, mit kaltem Wasser etwas gewaschen. Sie lösen sich in heissem Wasser und krystallisieren durchaus schnell wieder aus.

0,00500 gr Subst. gaben 0,009137 gr CO₂ und 0,001903 gr H₂O

C ₁₃ O ₉ H ₁₄	Ber. C 49,68	H 4,45 %
	Gef. „ 49,84	„ 4,23 %

Die Analyse weist also auf ein Monogalloyl-lävoglucosan. Hiermit stimmt auch die Tatsache überein, dass die alkoholische Lösung mit 10-proz. alkoholischer Arsensäurelösung keine Gallerte gibt, analog der Monogalloyl-glucose von *Fischer*. Eisenchloridreaktion violett. Zersetzungspunkt: bei 220° Bräunung, bei 240° Zersetzung. Alkoholische Kaliumacetatlösung gibt ein schwerlösliches Kaliumsalz.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

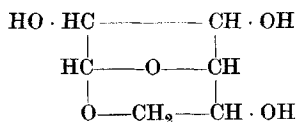
Zur Konstitution und Konfiguration der Anhydrozucker

von

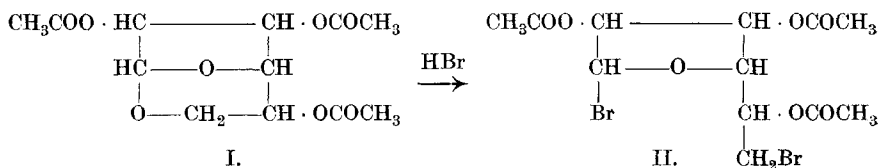
P. Karrer und Alex. P. Smirnoff.

(27. XII. 21.)

Als Formel des Lävoglucosans ist von *A. Pictet*¹⁾ auf Grund der daraus gewonnenen Oxydationsprodukte die folgende vorgeschlagen worden:



Wir können dieselbe durch andere Versuche stützen. Wird nämlich Triacetyl-lävoglucosan mit flüssigem, trockenem Bromwasserstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre während einigen Tagen aufbewahrt, so kann aus dem Reaktionsprodukt als einzige krystallisierende Verbindung in mässiger Ausbeute die *E. Fischer'sche*²⁾ Acetodibromglucose (II) erhalten werden, deren Bildung aus dem Triacetyl-lävoglucosan, unter Zugrundelegung von Formel I für das letztere, am leichtesten verständlich wird:



Viel besser gelingt die Überführung des Triacetyl-lävoglucosans in Acetodibromglucose mit Hilfe von Phosphorpentabromid. Erhitzt man die beiden Substanzen zusammen in bestimmten Gewichtsverhältnissen auf dem Wasserbad, bis die zunächst einsetzende Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat (ca. ½ Stunde), so lässt sich aus der schwach gelbbraun gefärbten Schmelze in einer Ausbeute von 50 % Acetodibromglucose isolieren. Da das Lävoglucosan heute sehr leicht nach der Methode von *A. Pictet* durch Destillation der Stärke oder

¹⁾ Helv. 3, 640 (1920).

²⁾ B. 35, 833 (1902); 44, 132 (1911); 45, 456 (1912).

Cellulose im Vakuum und nach unserem — allerdings etwas kostspieligen — Verfahren aus Tetracetyl-glucosido-trimethylammoniumbromid zugänglich ist¹⁾, so ist seine Überführung in Acetodibromglucose mit Phosphorpentabromid die zur Zeit bequemste und beste Methode für die Herstellung dieser letzteren Substanz. Sie vermeidet vor allem das nach der *Fischer*'schen Methode notwendige Arbeiten mit flüssiger Luft und flüssigem Bromwasserstoff, das nicht gefahrlos ist, und führt in viel kürzerer Zeit zur Acetodibromglucose.

Die Aufspaltung anderer Anhydrozucker mit Phosphorpentabromid und -pentachlorid gibt, wie vorläufige Versuche zeigten, ebenfalls verwertbare Resultate. Wir wollen hierüber später berichten.

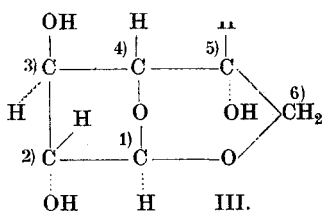
Für die Konstitutionsauffassung des Lävoglucosans scheint uns diese zweite Aufspaltungsreaktion noch wertvoller, da sie so glatt verläuft.

Man kann natürlich die Frage aufwerfen, ob vielleicht bei einer der Reaktionen eine Verschiebung der Anhydrosauerstoffbrücke und eines Acetylrestes stattfinden könnte, wodurch die Bildung von Acetodibromglucose für die Lävoglucosanformel an Beweiskraft verlieren würde. Eine solche Wanderung der Sauerstoffbrücke müsste dann aber auch bei anderen Umsetzungen des Anhydrozuckers in Erwägung gezogen werden, und sie ist im vorliegenden Fall sehr unwahrscheinlich, weil — wie wir früher zeigen konnten — die Tendenz zur Bildung des Lävoglucosans sehr gross und seine Stabilität bedeutend sind.

Es kommt hinzu, dass Pentacetyl-glucose unter den Bedingungen, die beim Triacetyl-lävoglucosan Anwendung fanden, mit Phosphorpentabromid nicht in Acetodibromglucose übergeht, was doch wohl der Fall sein müsste, wenn die Acetodibromglucosebildung aus Acetyl-lävoglucosan und Phosphorpentabromid mit einer Verschiebung der Acetylgruppe und Sauerstoffbrücke verknüpft wäre.

Die von *A. Pictet* vorgeschlagene Lävoglucosanformel gibt daher die Konstitution dieses Anhydrozuckers u. E. richtig wieder.

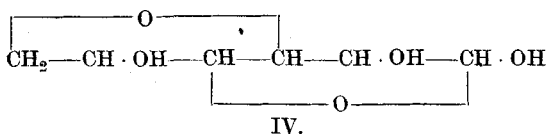
Die Konfiguration ist dann ohne weiteres gegeben; sie lässt sich durch die Formel III ausdrücken:



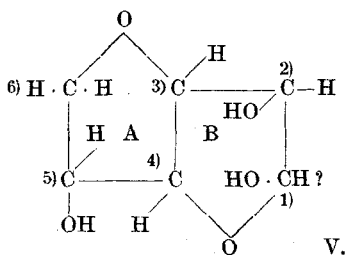
¹⁾ Helv. 4, 817 (1921).

An dem Raummodell lässt sich leicht erkennen, dass die beiden Atomringe in einem bestimmten Winkel gegeneinander gestellt sind; ferner, dass der am Kohlenstoffatom 2) haftenden OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 1) Wasserstoff und kein sauerstoffhaltiger Komplex gegenübersteht, wie dies schon *A. Pictet* ausgeführt hat. Das Lävoglucosan ist also in der Tat ein Derivat der β -Glucose, nicht der α -Form. — Der Bau des Lävoglucosans erinnert unverkennbar an jenen des Tropins.

Für die Anhydroglucose haben wir — zwischen zwei Möglichkeiten — kürzlich definitiv Formel IV bevorzugt¹⁾:



Ihre Konfiguration wird dann durch das folgende Bild dargestellt, wobei einzig die Stellung von H und OH am Kohlenstoffatom 1) fraglich erscheint:

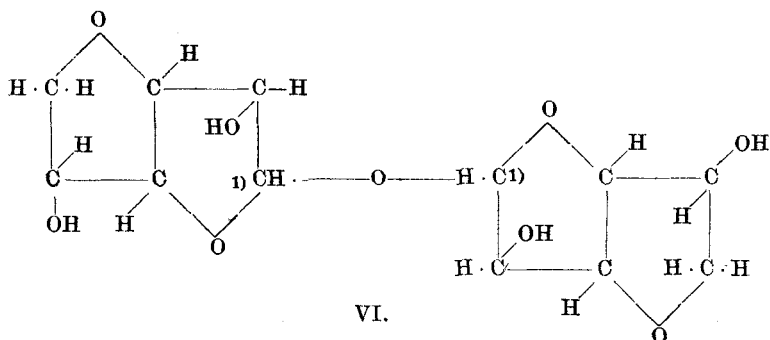


Die Formel erklärt zunächst die für einen Anhydrozucker sehr grosse Beständigkeit der Ringe (Fünferinge)¹⁾. Die Formel zeigt weiter, dass nur solche Zucker allenfalls in analog gebaute Anhydride übergehen könnten, die — wie Glucose — an den Kohlenstoffatomen 3) und 4) die OH-Gruppen zu verschiedenen Seiten der Kohlenstoffkette tragen, also Zucker der Sorbitreihe (Glucose, Mannose, Gulose, Idose). Auch hier stehen Ring A und Ring B räumlich in bestimmtem Winkel zueinander.

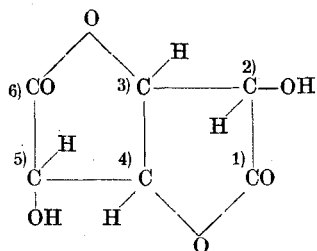
Für Diglucan und Isodiglucan²⁾ ergibt sich unter Offenlassen der Konfiguration an den C-Atomen 1) dann entsprechend die Konfigurationsformel VI.

¹⁾ Helv. **4**, 799 (1921).

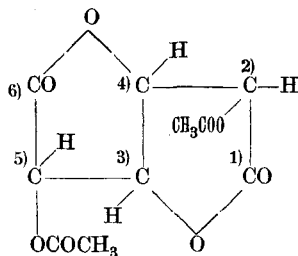
²⁾ Helv. **4**, 799 (1921).



Den Dilactonen der Zuckersäuren muss eine ähnliche Konfigurationsformel wie der Anhydroglucose zugewiesen werden; für die Mannozuckersäure Formel VII, für das bekannte Diacetylderivat des Zuckersäuredilactons Formel VIII.



Mannozuckersäure-dilacton VII.



VIII.

Auch die Dilactonbildung bei Dicarbonsäuren der Zuckerreihe erscheint nur dann möglich, wenn die OH-Gruppen der C-Atome 3) und 4) Transstellung besitzen. In der Tat sind Dilactone der Schleimsäure oder Taloschleimsäure, die endständige mittlere OH-Gruppen haben, nicht bekannt, und sie dürften auch nicht zugänglich sein.

Die Mittel zu der vorliegenden Untersuchung sind uns von der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ übermittelt worden, der wir hierfür unseren besten Dank aussprechen.

Experimentelles.

Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff auf Acetyl-lävoglucosan.

3 gr Triacetyl-lävoglucosan werden mit 6 gr flüssigem Bromwasserstoff in einer Bombenröhre eingeschmolzen und diese dann während einiger Tage, z. B. während drei Tagen, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Man öffnet hierauf, lässt den Bromwasserstoff

vergasen und nimmt den in der Röhre zurückbleibenden Rückstand in wenig Äther auf. Diese ätherische Lösung wird in Lignoïn gegossen, wobei viel Öl ausfällt. Das Öl wird wieder in Äther aufgenommen, die so resultierende Lösung wieder in Lignoïn fließen gelassen und der Prozess noch ein drittes Mal wiederholt.

Die vereinigten Lignoïn-Ätherflüssigkeiten lässt man nach Filtration zur freiwilligen Verdunstung stehen. Es scheiden sich dann bald nadelige Krystalle aus, die man nach einigen Stunden abnutscht und zunächst aus Aceton mit wenig Wasserzusatz, schliesslich aus Aceton allein umkrystallisiert.

Das so gewonnene Präparat ist reine Acetodibromglucose der Formel II, wie der Vergleich mit einem nach *E. Fischer's* Vorschrift hergestellten Präparat beweist:

Acetodibromglucose	aus Lävoglucosan	aus Glucose nach <i>Fischer</i>
Schmelzpunkt	177—178°	177—178°
Mischschmelzpunkt	177—178°	
$[\alpha]_D$ in CHCl_3	+ 189,2°	+ 191,4°

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Triacetyl-lävoglucosan.

5 gr Triacetyl-lävoglucosan und 22 gr (3 Mol.) fein gepulvertes Phosphorpentabromid wurden gemischt und in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflusskühler auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das Gemisch begann rasch zu schmelzen und Bromwasserstoffdämpfe entwickelten sich. Nach ca. $\frac{1}{4}$ Stunde hörte die Bromwasserstoffentwicklung auf. Das Erhitzen wurde jetzt, bevor Violettfärbung der Schmelze eintrat, unterbrochen und die Schmelze in Eiswasser gegossen. Dabei fiel ein helles Pulver aus, das abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton abgepresst wurde. Es wurde nun mit wenig kaltem Äther angerieben. Der Äther nahm Verunreinigungen auf. Dann wurde das Pulver abgenutscht. Es ist bereits ziemlich reine Acetodibromglucose. Ausbeute 4 gr, das ist 50 % der Theorie. Die Acetodibromglucose wurde aus wenig warmem Aceton umkrystallisiert und erwies sich hierauf in allen Eigenschaften mit einem nach der alten Methode hergestellten Vergleichspräparat identisch.

Polysaccharide XIII¹⁾: Zur Kenntniss des Inulins und der Alkalihydroxydverbindungen der Anhydrozucker

von

P. Karrer, Max Staub und A. Wälti.

(27. XII. 21.)

In der ersten Mitteilung über die Alkaliverbindungen polymerer Anhydrozucker²⁾ wurde gezeigt, dass polymere Anhydrozucker pro Grundkörper 1 Mol. Natriumhydroxyd addieren können, so dass z. B. den polymeren Alkalihydroxyd-amylosen allgemein die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_x$ zukommt. Um richtige Analysenresultate zu erhalten, muss man — wie früher ausgeführt wurde — bei Gegenwart von möglichst wenig Wasser arbeiten, denn auch die Additionsverbindungen der Anhydrozucker mit Alkalilaugen dissoziieren im Wasser mehr oder weniger stark wie viele andere Molekularverbindungen. Wir haben zu ihrer Darstellung die Amylosen oder die Stärke jeweilen in wenig 7—10-proz. Natronlauge aufgelöst, durch Alkoholfällung die Additionsverbindung niedergeschlagen und sie zur Befreiung von mitgerissenen Mengen überschüssiger Natronlauge nochmals aus sehr wenig Wasser mit Alkohol ausgefällt. So erhält man recht konstant zusammengesetzte Präparate.

Um nun zu bestimmen, wie stark durch eine solche Umfällung der Alkalihydroxydgehalt eines Präparates durchschnittlich abnimmt, haben wir noch folgende Versuche nachgeholt:

Es wurden die aus 8 bis 10-proz. Natronlauge mit Alkohol ausgefallten Alkalihydroxyd-amylosen nicht mehr umgefällt, sondern — zur Vermeidung von Dissoziation — nur mit 96-proz. Alkohol von 20° sehr gründlich ausgewaschen. Die mitgerissene freie Natronlauge wurde dadurch in der Regel vollständig ausgewaschen, der Natriumgehalt der Präparate war so, wie die Theorie es verlangt. Wurde mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann konnte eine vollkommene Entfernung der adsorbierten Natronlauge meist nicht erreicht werden; der Natriumgehalt blieb aber nur 1 bis 2% zu hoch.

¹⁾ XII. Mitt. Helv. 4, 994 (1921).

²⁾ Helv. 4, 811 (1921).

Es geht darum aus diesen Versuchen erneut hervor, dass man unter Innehaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen eindeutige Resultate inbezug auf die Zusammensetzung der Alkalihydroxyd-additionsverbindungen polymerer Anhydrozucker gewinnt, und die Tatsache zu Recht besteht, dass pro Anhydrozucker-grundkörper 1 Mol. Natriumhydroxyd fixiert wird.

Auf diese Versuche aufbauend, hat der eine von uns kürzlich¹⁾ die Cellulose als eine polymere Form des Cellobiose-anhydrids angesprochen; denn die Alkalihydroxyd-cellulose hat die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_x$.

Wir haben jetzt auch die Kaliumhydroxyd-amylosen in ähnlicher Weise wie die Natriumverbindungen isoliert und fanden in den getrockneten Präparaten folgenden Kaliumgehalt:

Kaliumhydroxyd- α -diamylose	K 10,44 %	Ber. für $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH)$	K 10,28 %
Kaliumhydroxyd- α -tetramylose	K 10,35 %	Ber. für $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH)_2$	K 10,28 %
Kaliumhydroxyd- β -hexamylose	K 8,4 %	Ber. für $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH)_3$	K 10,28 %
Kaliumhydroxyd- α -octamylose	K 10,4 %	Ber. für $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot KOH)_4$	K 10,28 %

Es wird daher auch von Kaliumhydroxyd eine Molekel pro Grundkörper des Anhydrozuckers gebunden. Einzig bei der Molekularverbindung β -Hexamylose-kaliumhydroxyd war der Kaliumgehalt immer etwas zu klein. Die erneut dargestellte Natriumhydroxyd- β -Hexamylose gab dagegen wieder den früher ermittelten richtigen Wert (ber. 6,3 % Na, gef. 6,6 %). Wir kommen weiter unten auf diesen Punkt wieder zurück.

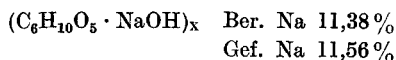
P. Karrer und L. Lang haben vor ca. $\frac{3}{4}$ Jahren in der ersten Mitteilung über Inulin geschrieben²⁾: „Ein prinzipieller Unterschied zwischen Stärke und Inulin besteht vielleicht darin, dass der Stärke ein Anhydrodisaccharid (Anhydromaltose), dem Inulin ein Anhydro-monosaccharid (Anhydrofructose) zugrunde liegt.“ Hierüber musste jetzt die Zusammensetzung des Alkalihydroxyd-inulins Auskunft geben. Natriumhydroxyd-inulin ist zwar schon von Th. Pfeiffer und Tollens³⁾ seinerzeit hergestellt worden; da diese Autoren aber auf die Dissoziation solcher Molekülverbindungen nicht genügend Rücksicht nahmen, und mit viel zu verdünnter Natronlauge arbeiteten — diese war z. B. bei der Herstellung der Natriumhydroxydstärke nur 1,7-proz. — musste ihre Angabe, dass Alkali-inulin die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_x$ besitze, im voraus berechnigte Zweifel wachrufen. Die Kaliumverbindung soll nach denselben Autoren dagegen weit mehr Kalium enthalten (13,7% K).

¹⁾ Cellulosechemie **2**, 125 (1921).

²⁾ Helv. **4**, 253₄ (1921).

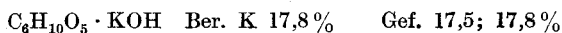
³⁾ A. **210**, 285 (1881).

Wir haben das Alkalihydroxyd-inulin jetzt nach unserer Methode hergestellt. 1 gr reines, aschefreies Inulin wurde in 6 cm³ 8-proz. Natronlauge aufgelöst, die Lösung durch Eingiessen in ca. 200 cm³ absoluten Alkohol gefällt, das Alkali-inulin wieder mit möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht und wieder mit absolutem Alkohol niedergeschlagen. Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd gab es folgende Analysendaten:



Die Präparate färben sich beim Trocknen schwach bräunlich, was offenbar mit der Unbeständigkeit des Inulins zusammenhängt, da wir Ähnliches an den Natriumhydroxyd-amylosen und der Natriumhydroxyd-stärke nicht beobachtet hatten. Für die Natriumbestimmung ist dies naturgemäss ohne Belang, dagegen fallen Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmung deswegen ungenau aus (ca. 1 % Differenz gegenüber der Theorie).

Im Natriumhydroxyd-inulin treffen, wie wir aus der Analyse ersehen, 6 Kohlenstoffatome auf 1 Mol. NaOH. Die Formel ist daher $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH})_x$ zu schreiben. Daraus muss gefolgert werden, dass das Inulin die polymere Form eines Hexose-anhydrids darstellt, und als solches kommt nur ein Fructose-anhydrid in Frage. Es ist also wirklich so, wie wir vermutet hatten: zwischen Stärke und Inulin besteht der charakteristische Unterschied, dass erstere eine polymere Form eines Anhydro-disaccharids darstellt (wie auch Glykogen und Cellulose), das Inulin aber ein polymeres Anhydro-monosaccharid ist. — Diese letztere Tatsache kommt keineswegs überraschend; ist es doch noch nie gelungen, etwa durch fermentativen Abbau oder mittelst anderer Methoden aus dem Inulin ein Disaccharid zu erhalten. Als wir das Kaliumhydroxyd-inulin mit ca. 9-proz. Kalilauge herstellten, fanden wir in ihm immer einen zu niedrigen Kaliumgehalt (12,5 % statt 17,8 %). Wir setzten voraus, dass dies darauf beruhe, dass das Kaliumhydroxyd-inulin leichter dissoziiere als das Natriumhydroxyd-inulin und nahmen die Darstellung darum jetzt mit 15-proz. Kalilauge vor; jetzt erhielten wir recht genaue Werte.



Der Kaliumgehalt wurde auch nicht mehr grösser, als wir hierauf mit 25-proz. Kalilauge das Kaliumhydroxyd-inulin bereiteten. Der Kaliumgehalt war 18,3 %. Wir treffen hier somit die nämlichen Ver-

hältnisse, wie bei der Alkali-cellulose, die wegen der relativ leichten Dissoziation erst dann richtige Werte ergibt, wenn mit einer nicht zu verdünnten Natronlauge gearbeitet wird.

Die Beobachtung, dass Inulin-kaliumhydroxyd leichter dissoziiert als Inulin-natriumhydroxyd, steht nicht vereinzelt da. Oben wurde schon darauf hingewiesen, dass auch die Kaliumhydroxydverbindung der β -Hexamylose etwas zu wenig Kalium enthält, wenn man unter analogen Bedingungen arbeitet wie bei der Darstellung der Natriumhydroxyd- β -Hexamylose. Und schliesslich dürfte auch die von anderer Seite gemachte Beobachtung, dass zur Mercerisation der Cellulose eine konzentriertere Kalilauge wie Natronlauge notwendig ist, wenn derselbe Effekt erzielt werden soll, auf derselben Erscheinung beruhen.

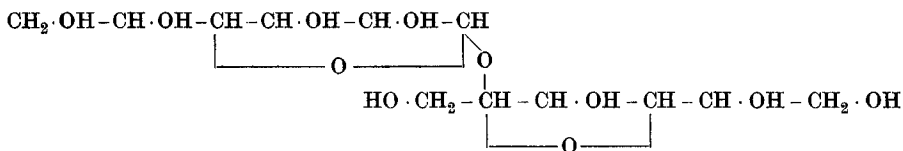
Zur Kontrolle unseres Befundes, dass Inulin eine polymere Form einer Anhydrofructose ist, haben wir auch die Acetylbromid-spaltung auf Inulin angewandt. Wir haben gezeigt, dass durch dieselbe, wenn man sie in der von uns genau angegebenen Form anwendet, Disaccharide, wie z. B. Maltose, nur in ganz untergeordneter Menge (Maltose ca. 5%) gespalten werden. Wäre daher das Inulin ein polymeres Anhydrodisaccharid, so würde die Wahrscheinlichkeit sehr gross sein, dass man mit der Acetylbromid-spaltung auch aus ihr das Derivat eines Disaccharids herausholen könnte. Das ist nun, wie wir im experimentellen Teil genau beschreiben werden, nicht der Fall; man erhält nur Fructose, trotzdem wir die Acetylbromid-einwirkung bei 0° bis $+5^{\circ}$ und möglichst kurz, d. h. nur gerade bis zur Auflösung des Inulins, währen liessen. Dieser Versuch stützt somit die aus dem Alkalihydroxydinulin gewonnenen Resultate.

Es ist interessant, zu verfolgen, wie *Pfeiffer* und *Tollens*, trotz ihren ungenauen und z. T. unrichtigen — aber unter sich wohl vergleichbaren — Experimentalbefunden schon recht bemerkenswerte Folgerungen über die Beziehungen zwischen den Molekulargrössen von Stärke und Inulin gemacht haben. Sie schreiben¹⁾: „Unter den mehrfach erwähnten allgemeinen Reserven glauben wir dem Inulin die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zuschreiben zu können, während sich aus den Kaliumbestimmungen eine noch kleinere Formel ergeben würde.“

„Auf jeden Fall zeigt sich eine sehr auffallende Differenz zwischen den Alkaliverbindungen des Inulins und der Stärke und aus den eingangs dieser Arbeit entwickelten Gründen zwischen den Molekulargrössen der genannten beiden Kohlenhydrate. Man darf deshalb nicht Inulin und Stärke, wie dies vielfach geschehen ist, in Parallele stellen.

¹⁾ A. 210, 308 (1881).

Fructoseanteil auch β -oxydisch und geben dem Rohrzucker daher die Strukturformel:



Jedenfalls kann die Konstitution der Fruktosederivate daher noch nicht als abgeklärt betrachtet werden.

Experimentelles.

Darstellung der Kaliumhydroxyd-amylosen.

0,5 gr α -Diamylose bzw. α -Tetramylose bzw. β -Hexamylose wurden in 3 cm³ 9-proz. wässriger Kalilauge aufgelöst; durch Eingiessen in ca. 100 cm³ absoluten Alkohol wurde die Kaliumhydroxyd-additionsverbindung ausgefällt, diese darauf in möglichst wenig Wasser nochmals zur Lösung gebracht und in gleicher Weise durch Alkohol wieder niedergeschlagen.

Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd fanden wir in den Präparaten folgenden Kaliumgehalt:

a) α -Diamylose-kaliumhydroxyd:

0,0878 gr Subst. verbrauchten 2,24 cm³ unserer Titrierschwefelsäure
(1. cm³ der Säure enthält 0,005059 gr H₂SO₄)

C₁₂H₂₀O₁₀ · KOH Ber. K 10,28 % Gef. K 10,44 %

b) α -Tetramylose-kaliumhydroxyd:

0,0930 gr Subst. verbrauchten 2,37 cm³ unserer Titriersäure

(C₁₂H₂₀O₁₀ · KOH)₂ Ber. K 10,28 % Gef. K 10,35 %

c) β -Hexamylose-kaliumhydroxyd:

0,2279 gr Subst. verbrauchten 4,45 cm³ Titriersäure

0,0941 gr Subst. verbrauchten 1,94 cm³ Titriersäure

(C₁₂H₂₀O₁₀ · KOH)₃ Ber. K 10,28 % Gef. K 7,96; 8,44 %

Da hier der Kaliumgehalt immer zu niedrig ausfiel (es wurden im ganzen 4 Präparate gemacht), so stellten wir nochmals β -Hexamylose-natriumhydroxyd her und fanden darin

0,0994 gr Subst. verbrauchten 2,75 cm³ der Titriersäure

(C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)₃ Ber. Na 6,31 % Gef. Na 6,66 %

Das β -Hexamylose-kaliumhydroxyd wurde jetzt ohne Umfällung hergestellt; das in Alkohol ausgefallene Pulver wurde lediglich sehr gut und häufig mit absolutem Alkohol dekantiert und ausgewaschen.

Der Kaliumgehalt eines solchen Präparates betrug 9,4 % und 9,5 %, somit noch ca. 0,8 % weniger als die Theorie erfordert. Die Versuche zeigen, dass die β -Hexamylose-kaliumhydroxyd-Verbindung ein bedeutend grösseres Dissoziationsvermögen haben muss als die entsprechende Natriumhydroxyd-molekularverbindung.

α -Octamylose-kaliumhydroxyd.

0,0582 gr Subst. verbrauchten zur Neutralisation 1,5 cm³ unserer Titrierschwefelsäure.
(C₁₂H₂₀O₁₀KOH)₄ Ber. K 10,28 % Gef. K 10,4 %

Darstellung von α -Tetramylose-natriumhydroxyd ohne Umfällung.

Die Darstellung geschah in folgender Weise: 0,5 gr Amylose wurde in 3 cm³ 8-proz. Natronlauge aufgelöst und diese Lösung in ca. 100 cm³ absoluten Alkohol eingegossen. Die pulverig gewordene Natriumhydroxyd-amylose wird jetzt unter 96-proz. Alkohol sehr gut verrieben, der Alkohol durch Dekantieren entfernt, neuer 96-proz. Alkohol zugegeben und damit wieder ausgewaschen. Schliesslich wird der Alkohol nochmals erneuert, hierauf die Verbindung abgenutscht, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet (100° Vakuum).

Natriumgehalt, titrimetrisch ermittelt	6,50 %
„ „ gravimetrisch „	6,15 %
Berechnet	6,31 %

Wurde zum Auswaschen absoluter, statt 96-proz. Alkohol benutzt und im übrigen wie oben verfahren, so wurde nicht alle adsorbierte Natronlauge ausgewaschen, der Natriumgehalt fiel 1—2 % zu hoch aus.

Inulin-Natriumhydroxyd.

Das bereits sehr reine käufliche Inulin wurde nach den Angaben von Tollens¹⁾ durch wiederholtes Ausfrieren aus Wasser bis zur Aschefreiheit gereinigt.

Zur Darstellung der unten beschriebenen Inulin-natriumhydroxyd-präparate diente eine wässrige Natronlauge von 8 % NaOH-gehalt.

1 gr lufttrockenes Inulin wurde jeweilen in 6 cm³ dieser Natronlauge zur Lösung gebracht und durch Eingiessen dieser Lösung in ca. 200 cm³ absoluten Alkohol das Inulin-natrium ausgefällt; dieses wurde hierauf

¹⁾ Handbuch der Kohlenhydrate, 3. Aufl., S. 549.

abgenutscht, dreimal mit absolutem Alkohol nachgewaschen, wieder in möglichst wenig, etwa 35° warmem Wasser aufgelöst und durch Eingiessen in 200 cm³ absoluten Alkohol nochmals ausgefällt. Wir nutschten diesen Niederschlag wieder ab, wuschen ihn mit etwas absolutem Alkohol nach und trockneten bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd, wobei die Präparate sich gelblich färbten.

Der Natriumgehalt wurde bei allen Präparaten durch Titration mit einer Schwefelsäure bestimmt, die 0,005059 gr H₂SO₄ im Liter enthielt.

Wir fanden:

1. Präparat: 0,1446 gr Subst. erforderten 7,0 cm³ obiger Schwefelsäure;
0,1330 gr Subst. erforderten 6,0 cm³ obiger Schwefelsäure;
0,1350 gr Subst. erforderten 6,3 cm³ obiger Schwefelsäure.
(C₆H₁₀O₅NaOH)_x Ber. Na 11,38 %
Gef. „ 11,56; 10,78; 11,15 %
2. Präparat: 0,1228 gr Subst. erforderten 6,6 cm³ obiger H₂SO₄
Gef. Na 12,8 %, also etwas zu hoch.
3. Präparat: 0,0458 gr Subst. erforderten 2,1 cm³ obiger H₂SO₄
Gef. Na 10,95 %
4. Präparat: 0,0652 gr Subst. erforderten 2,95 cm³ obiger H₂SO₄
Gef. Na 10,81 %.

Von letzterem Präparat bestimmten wir noch Kohlenstoff und Wasserstoff und fanden:

	C 37,2 %	H 5,9 %
Die Theorie verlangt	„ 35,65 %	„ 5,48 %

Die ungenauen Werte rühren davon her, dass sich das Präparat beim Trocknen etwas gebräunt hatte.

Einige Inulin-natriumhydroxydpräparate wurden in der Weise gewonnen, dass 1 gr lufttrockenes Inulin in 6 cm³ der obigen Natronlauge gelöst und daraus durch Eingiessen in 200 cm³ absoluten Alkohol das Natriumhydroxyd-inulin ausgefällt wurde. Dieses zerrieben wir dann zum gründlichen Auswaschen wiederholt unter absolutem Alkohol, den wir zwei- bis dreimal erneuerten. Hierauf wurde abgenutscht und wie oben im Vakuum bei 100° getrocknet. Eine Umfällung fand hier somit nicht statt.

Die Analyse solcher Präparate ergab:

1. Präparat: 0,0814 gr Subst. erforderten 3,63 cm³ unserer Titrierschwefelsäure;
0,0824 gr Subst. erforderten 3,78 cm³ unserer Titrierschwefelsäure;
(C₆H₁₀O₅NaOH)_x Ber. Na 11,38 %
Gef. „ 10,7; 11,00 %
2. Präparat: 0,1062 gr Subst. erforderten 4,8 cm³ H₂SO₄
Gef. Na 10,8 %

Um festzustellen, wie weit der Natriumgehalt der Natriumhydroxydinulinpräparate bei zweimaligem Umfällen aus Wasser abnimmt, wurde ein solches nach dem ersten Ausfällen durch absoluten Alkohol in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, nochmals in Wasser gelöst und wieder mit absolutem Alkohol niedergeschlagen.

1. Präparat: 0,0763 gr Subst. erforderten 3,0 cm³ der Titrierschwefelsäure;
 0,1660 gr Subst. erforderten 6,7 cm³ der Titrierschwefelsäure;
 0,1521 gr Subst. erforderten 6,1 cm³ der Titrierschwefelsäure;
 Gefunden Na 9,4; 9,6; 9,6%

2. Präparat: 0,1350 gr Subst. erforderten 5,4 cm³ der Titrierschwefelsäure
 0,1274 gr Subst. erforderten 5,2 cm³ der Titrierschwefelsäure;
 Gefunden Na 9,55; 9,75%

In solchen, zweimal umgefällten Natriumhydroxydinulinpräparaten ist der Natriumgehalt somit ca. 1,5% zu tief; dies rührt von der in Wasser erfolgenden partiellen Dissoziation der Molekularverbindung her.

Inulin-Kaliumhydroxyd.

1 gr Inulin wird in 6 cm³ 9-proz. Kalilauge gelöst, die Lösung in ca. 200 cm³ absoluten Alkohol eingegossen. Der pulverig gewaschene Niederschlag wird fein zerrieben und unter absolutem Alkohol, den man dreimal erneuert, sehr gut ausgewaschen. Schliesslich nutschts man ab, wäscht noch dreimal mit absolutem Alkohol nach und trocknet bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd, wobei das Präparat sich etwas bräunlich färbte.

0,1106 gr Subst. verbr. 3,4 cm³ Schwefelsäure (1 cm³ enthält 0,005059 gr H₂SO₄)
 0,1046 gr Subst. verbrauchten 3,2 cm³ Schwefelsäure

C₆H₁₀O₅ · KOH Ber. K 17,8%
 Gef. „ 12,49; 12,43%

Da der Kaliumgehalt bedeutend zu tief ist, benutzten wir für die Herstellung des folgenden Präparates eine 15-proz. Kalilauge und verfahren im übrigen wie oben. Das Präparat gab nach dem Trocknen folgende Analysendaten:

0,2692 gr Subst. verbrauchten 11,62 cm³ unserer Titrierschwefelsäure;
 0,0772 gr Subst. verbrauchten 3,4 cm³ unserer Titrierschwefelsäure;
 0,2098 gr Subst. gaben 0,0834 gr K₂SO₄

C₆H₁₀O₅KOH Ber. K 17,8%
 Gef. „ 17,5; 17,8%
 „ 17,8% (gravimetr. best.)

Endlich wurde ein Inulin-kaliumhydroxyd mit 25-proz. Kalilauge
bereitet und im übrigen wie oben verfahren.

0,1576 gr Subst. verbrauchten 7,1 cm³ unserer Titrierschwefelsäure;

0,1800 gr Subst. gaben 0,0745 gr K₂SO₄

C₆H₁₀O₅ · KOH Ber. K 17,8 %

Gef. K 18,3 % (titrim. best.)

K 18,5 % (gravim. best.)

Spaltung von Inulin mit Acetylbromid.

5 gr lufttrockenes Inulin wurden in 40 cm³ Acetylbromid bei 0°
langsam eingetragen; diese Mischung wurde bei 0—5° unter häufigem
Umschütteln bis zur Auflösung des Inulins stehen gelassen. Die Lösung
erfolgte innerhalb drei bis vier Stunden. Jetzt wurde auf Eiswasser
gegossen und die resultierende klare Lösung sogleich mit Chloroform
ausgeschüttelt; das Chloroform nahm die acetylierten Umsetzungs-
produkte des Inulins auf. Wir wuschen die Chloroformlösung erst mit
Wasser gut aus und trockneten sie hierauf mit Calciumchlorid. Jetzt
wurde das Chloroform im Vakuum verdunstet, der syrupöse Rückstand
mit kalt gesättigtem Barytwasser aufgenommen und zur Verseifung der
Acetylgruppen damit zwei Stunden aufbewahrt. Nach dem quantitativen
Ausfällen des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure schüttelten wir die
klare Lösung sofort mit etwas Silbercarbonat, um kleine Mengen von
vorhandenem Bromwasserstoff zu neutralisieren, nutschten die Silber-
verbindungen ab und fällten etwas in Lösung gegangenes Silberion mit
Schwefelwasserstoff aus. Erst jetzt, nachdem also alle Mineralsäure aus
der Lösung entfernt worden war, dampften wir das vom Silbersulfid
befreite Filtrat bei 40° im Vakuum zum Syrup ein und untersuchten
diesen mit der Osazonprobe. Ein aliquoter Teil des Syrups wurde mit
Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Phenyl-hydrazin in mög-
lichst wenig überschüssiger Essigsäure 20 Minuten auf dem Wasserbad
erhitzt. Hierbei fiel das Fructosazon (Glucosazon) als dicker Krystall-
brei und bereits sehr rein aus (Smp. = 208° korr. bei langsamem,
213° korr. bei etwas rascherem Erhitzen); irgendein anderes, leichter
lösliches Osazon konnten wir nicht beobachten.

Wie aus der eben mitgeteilten Beschreibung ersichtlich ist, legten wir
besonderen Wert darauf, nach der Acetolyse des Inulins mit Acetyl-

bromid die erhaltenen Umsetzungsprodukte nicht mehr freien Mineralsäuren auszusetzen — auch geringe Mengen solcher wurden tunlichst vermieden. Trotzdem lassen sich nur Fructosederivate als Abbauprodukte fassen; wir glauben daraus die Berechtigung für die weiter oben mitgeteilten Schlussfolgerungen ableiten zu dürfen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Alkylierung von Aminosäure-anhydriden

von

P. Karrer, Ch. Gränacher und A. Schlosser.

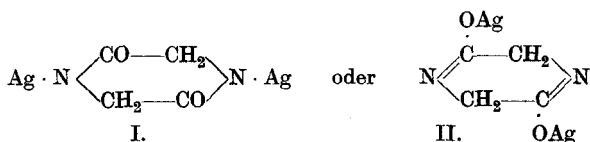
(27. XII. 21.)

Eine Arbeit von *Takaoki Sasaki* und *Tokudji Hashimoto* im letzten Heft der Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft über die Benzoylierung und Benzylisierung des Glykokoll-anhydrids¹⁾ veranlasst uns, eine erste kleine Mitteilung zu machen über Alkylierungsversuche an Aminosäure-anhydriden, die wir vor einiger Zeit begonnen haben.

Sasaki und *Hashimoto* konnten eine direkte Benzylisierung des Glycin-anhydrids nicht erzielen, weil bei solchen Versuchen entweder gar keine Reaktion, oder aber Aufspaltung des Ringsystems eintrat. Sie schlugen daher den Umweg über das N, N'-Diacetyl-glycinanhydrid ein und setzten dieses in alkoholischer Natriummethylatlösung mit Benzylchlorid um, wobei die gesuchte Verbindung erhalten wurde.

Wir haben einen etwas abweichenden Weg eingeschlagen und zunächst das Silbersalz des Glycin-anhydrids durch längeres Erwärmen mit Methyljodid zur Reaktion gebracht. Wir erhielten dabei in einer Ausbeute von 50 % und mehr Sarkosin-anhydrid; eine kleine Menge Glycinanhydrid wurde zurückgebildet.

Für das Silbersalz des Glycin-anhydrids fallen zwei Formeln in Betracht:



¹⁾ B. 54, 2688 (1921).

Wie in analogen Fällen wird man auch hier in der Bildung des Sarkosin-anhydrids keinen strengen Konstitutionsbeweis für das als Ausgangsprodukt benutzte Glycin-anhydrid-silber sehen dürfen, da sich die Sarkosin-anhydridbildung unter Zugrundelegung beider Silbersalzformeln ausreichend erklären lässt. Immerhin scheint mir in Übereinstimmung mit der an anderen Fällen entwickelten Auffassung von *H. Wislicenus*¹⁾, dass kein Grund vorliegt, von der Annahme einer direkten Substitution der Silberatome durch Methyl zu abstrahieren; und wir möchten darum der Formel I für Glycin-anhydrid-silber den Vorzug geben.

Als wir die Anhydride anderer Aminosäuren in die Silbersalze überführen wollten, erlebten wir insofern eine Überraschung, als das Leucin-anhydrid-silber unter den Bedingungen, unter welchen Glycin-anhydrid-silber sich bildet, nicht entsteht. Ob andere Wege hier zum Ziel führen, muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Einige andere Reaktionen belehrten uns bald, dass zwischen den Anhydriden der einzelnen Aminosäuren überhaupt die verschiedenartigsten Unterschiede bestehen, Unterschiede, für die wir vorläufig vergebens eine Erklärung suchen.

Erhitzt man z. B. eine Aufschlammung von Glycin-anhydrid in Alkohol zum Sieden, fügt dann etwas heisse alkoholische Calciumchloridlösung hinzu und filtriert sofort, so fällt aus dem klaren Filtrat bei dessen Aufkochen eine in Alkohol fast unlösliche Additionsverbindung mit Calciumchlorid aus²⁾. Phenylalanin-anhydrid verhält sich genau ebenso, Leucin-anhydrid dagegen gibt kein in Alkohol schwer lösliches Additionsprodukt; ob in letzterem Fall überhaupt Reaktion eintritt, ist noch nicht entschieden.

Jedenfalls scheint es uns wünschenswert, dem Grund der so verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Aminosäure-anhydride weiter nachzugehen.

Experimentelles.

5 gr Glycin-anhydrid-silber³⁾ wurden fein pulverisiert und in einem Überschuss von Methyljodid am Rückflusskühler zwei Stunden lang

¹⁾ Z. ang. Ch. **34**, 257 (1921).

²⁾ Ob sie mit der von *P. Pfeiffer* aus wässriger Lösung erhaltenen (B. **48**, 1292 (1915)) identisch ist, haben wir noch nicht geprüft.

³⁾ *Curtius* und *Goebel*, J. pr. [2] **37**, 175 (1888).

gekocht. Hierauf destilliert man das überschüssige Methyljodid ab und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisiert Sarkosin-anhydrid in hübsch ausgebildeten würfelartigen Formen. Ausbeute 1,0 gr = 55 % der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz es bei 148° und ergab folgende Analysenresultate:

0,00502 gr Subst. gaben 0,00928 gr CO₂ und 0,00327 gr H₂O

0,00585 gr Subst. gaben 1,025 cm³ N₂ (16°, 724 mm)

C ₆ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. C 50,7	H 7,0	N 19,7 %
	Gef. „ 50,42	„ 7,3	„ 19,71 %

Den durch Alkoholauszug von Sarkosin-anhydrid befreiten Silber-
rückständen kann durch Auskochen mit heissem Wasser noch eine
kleine Menge Glycin-anhydrid entzogen werden.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Glucoside X.¹⁾ Ueber den Umsatz von d,l-Acetobrom- glucose mit dem Silbersalz der d,l-Mandelsäure

von

P. Karrer, C. Nägeli und Alex. P. Smirnoff.

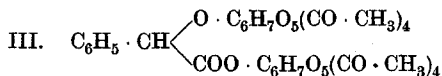
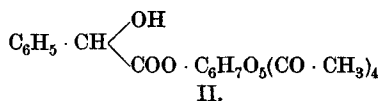
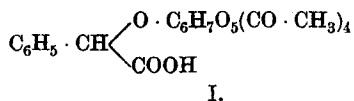
(30. XII. 21.)

Vor etwas mehr wie zwei Jahren²⁾ haben *P. Karrer* und *C. Nägeli* die überraschende Beobachtung gemacht, dass das Silbersalz der d,l-Mandelsäure, mit Acetobromglucose in Toluol umgesetzt, neben d-Tetracetylglucosido-d,l-mandelsäure (I) und d,l-Mandelsäure-d-tetracetylglucose-ester (II) noch eine weitere Verbindung (III), den d-Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-d-tetracetylglucose-ester liefert, der sich von der optisch

¹⁾ IX. Mitteilung Helv. 4, 130 (1921).

²⁾ Helv. 2, 425 (1919).

reinen l-Mandelsäure ableitet und durch Verseifung optisch reine l-Mandelsäure gibt¹⁾. Ein entsprechendes, von der d-Mandelsäure sich



herleitendes Produkt konnte nicht aufgefunden werden. In Übereinstimmung mit diesem Befund gelang es daher nur aus l-mandelsaurem Silber einen Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-tetracetylglucose-ester herzustellen, der sich mit dem aus der inaktiven Mandelsäure erhaltenen identisch zeigte; das d-mandelsaure Silber gab mit d-Acetobromglucose keinen analogen Körper.

Durch jene Versuche war somit eine sehr glatt verlaufende asymmetrische Spaltung der Mandelsäure geglückt und die Tatsache nachgewiesen, dass nur die l-Form der Mandelsäure unter den gewählten Reaktionsbedingungen zwei acetylierte d-Glucosereste aufnehmen kann, die d-Mandelsäure nicht.

Wir hatten uns damals schon vorgenommen, auch inaktive Acetobromglucose mit inaktivem mandelsaurem Silber umzusetzen, um zu erfahren, wie dann die Reaktion verläuft, und wir hofften, hierbei vielleicht einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu erhalten.

Die d,l-Acetobromglucose war aber bisher unbekannt, ebenso die l-Acetobromglucose, und es bedurfte vieler Geduld und Mühe, diese schwer zugängliche Substanz herzustellen.

Zuerst machten wir uns aus l-Arabinose, nach dem Verfahren von *Emil Fischer*²⁾ über die l-Gluconsäure die l-Glucose, die wir in Form des l-Glucose-benzoylhydrazons $\text{l-CH}_2\text{OH}-(\text{CH}\cdot\text{OH})_4\text{-CH}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ isolierten. Dieses setzten wir durch Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd zu Benzal-benzoylhydrazon und freier l-Glucose um. An dem entsprechenden d-Glucosederivat ist dieser Umsatz zuerst von *Heinrich Wolff*³⁾ studiert worden. Die l-Glucose behandelten wir mit einer Mischung von Acetylbromid-Eisessig und gewannen so die schön krystallisierende l-Acetobromglucose, deren Eigenschaften mit

¹⁾ Der Umsatz ist neuerdings mit demselben Resultat wieder ausgeführt worden.

²⁾ B. 23, 2618 (1890).

³⁾ B. 28, 162 (1895).

denjenigen der d-Acetobromglucose die erforderliche Übereinstimmung zeigten:

$$\text{l-Acetobromglucose Smp. } 88^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{D}}^{17,5} = -192,7^{\circ} \text{ (in Äther)}$$

$$\text{d-Acetobromglucose Smp. } 89^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{D}}^{17,5} = +194,0^{\circ} \text{ (in Äther)}$$

Hierauf mischten wir gleiche Teile d-Acetobromglucose und l-Acetobromglucose und gewannen die ebenfalls gut krystallisierende d,l-Acetobromglucose. Wir überzeugten uns, dass sie optisch inaktiv war und setzten sie hierauf mit d,l-mandelsaurem Silber in Toluollösung um. Dabei entstanden d,l-Tetracetylglucosido-d,l-mandelsäure (inaktiv) und d,l-Mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester (inaktiv) und dann eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung, ein Tetracetylglucosido-mandelsäure-tetracetylglucose-ester, *der optisch inaktiv war*. Dieser Körper kann, da sich d-Acetobromglucose nur mit l-Mandelsäure zu einer entsprechenden Verbindung vereinigt, nur das Racemat sein aus

d-Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-d-tetracetylglucose-ester und
l-Tetracetylglucosido-d-mandelsäure-l-tetracetylglucose-ester.

Das heisst also, der Umsatz erfolgt übers Kreuz: d-Glucoseverbindung tritt nur mit l-Mandelsäure in der besagten Weise in Reaktion, l-Glucoseverbindung nur mit d-Mandelsäure.

Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit sind bei Antipoden wiederholt beobachtet worden. Aber ein so ausgeprägt spezifisches Auswahlvermögen zwischen zwei Antipoden ist unseres Wissens bis heute nur bei Enzymen bekannt; dort treffen wir die Erscheinung, dass der eine Antipode, z. B. die d-Glucose, vergoren wird, die l-Glucose nicht. Wir haben in unserem eben geschilderten Beispiel ein vollkommenes Modell der Enzymspezifität.

Leider fehlt uns zurzeit eine befriedigende Erklärung dafür, warum die Konfiguration eine so massgebende Rolle bei der beschriebenen Reaktion spielt, warum nur die d-Glucose in die l-Mandelsäure und die l-Glucose in die d-Mandelsäure passt. Mit den heutigen Vorstellungen über Konstitution und Konfiguration organischer Verbindungen kommen wir da nicht leicht aus; und auch unsere früher als Arbeitshypothese aufgestellten Überlegungen scheinen uns heute, nach der Ergänzung des experimentellen Materials, die ursächlichen Zusammenhänge nicht befriedigend zu klären.

Experimentelles.

Darstellung von l-Glucose.

Die nach der *Fischer*'schen Vorschrift durch Reduktion des l-Glucosäurelactons erhaltene rohe l-Glucose wurde mit Benzoylhydrazin in das l-Glucose-benzoylhydrazon übergeführt, das in grossen gelblichen Nadeln krystallisierte. Die Darstellung geschah nach der von *Wolff* gegebenen Vorschrift zur Gewinnung des d-Glucose-benzoylhydrazons¹⁾.

5,2 gr l-Glucose-benzoylhydrazon wurden in 50 cm³ heissem Wasser gelöst, die Lösung mit 1,9 gr Benzaldehyd versetzt und unter Umschütteln eine Viertelstunde erhitzt. Jetzt liess man erkalten und nutschte hierauf das auskrystallisierte Benzal-benzoylhydrazon ab; dann fügte man einige weitere Tropfen Benzaldehyd zur wässerigen Lösung und kochte nochmals während einigen Minuten. Der beim abermaligen Abkühlen in sehr geringer Menge entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Syrupkonsistenz eingedampft. Da sich nochmals etwas Benzal-benzoylhydrazon ausgeschieden hatte, wurde der Syrup jetzt mit wenig Wasser verdünnt, filtriert und zur Entfernung von Spuren Benzaldehyd mit Äther ausgeschüttelt. Dann dampft man wieder im Vakuum möglichst vollständig ein und trocknet schliesslich den l-Glucosesyrup über Phosphorpentoxyd bei 100°. Auf ein Krystallisieren musste wegen der zu geringen Materialmenge verzichtet werden; die amorphe, getrocknete l-Glucose wurde in folgender Art weiter verarbeitet.

l-Acetobromglucose.

Die getrocknete l-Glucose wurde mit 6 cm³ Eisessig und 8 cm³ Acetyl bromid übergossen und unter ständigem Umschwenken und Schütteln so lange auf 40° erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Nach kurzem Stehen verdünnten wir mit 15 cm³ Chloroform und gossen diese Mischung in 100 cm³ Eiswasser. Die Chloroformschicht wurde abgelassen, nochmals mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und hierauf im Vakuum bei 60° bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Dieser Syrup wurde jetzt abgekühlt und mit wenig absolutem eiskaltem Alkohol versetzt, worauf beim Kratzen mit dem Glasstab die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei von l-Acetobromglucose erstarrte. Die Verbindung wurde

¹⁾ B. 28, 162 (1895).

abgenutscht, mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und hierauf aus Äther umkrystallisiert.

Ausbeute an reiner l-Acetobromglucose 1,2 gr. Smp. 88°. Krystallisiert in weissen Nadeln.

Polarisation:

1,0904 gr Subst. Gesamtgewicht der ätherischen Lösung 11,2954 gr
d = 0,75. Rohrlänge 1 dm.

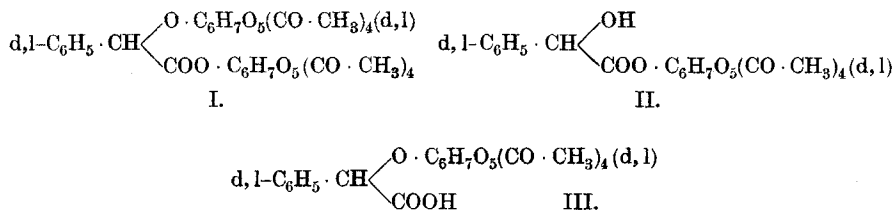
$$\alpha_D^{17,5} = -13,95^\circ \quad [\alpha]_D^{17,5} = -192,7^\circ$$

d,l-Acetobromglucose.

Gleiche Gewichtsteile d-Acetobromglucose und l-Acetobromglucose wurden in Äther gelöst. Die Lösung war optisch inaktiv. Hierauf wurde der Äther im Vakuum abgedunstet, wobei die d,l-Acetobromglucose in weissen Nadeln auskrystallisierte. Der Smp. lag bei 85°; da wir aber zu wenig Substanz besaßen, um wiederholte Umkrystallisation auszuführen, können wir nicht sagen, ob der Smp. bei weiterem Umkrystallisieren noch etwas ansteigen würde.

d,l-Tetracetylglucosido-d,l-mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester.

2 gr d,l-Acetobromglucose und 3,6 gr trockenes Silbersalz der d,l-Mandelsäure wurden zusammen innig verrieben, hierauf mit 12 cm³ trockenem, destilliertem Toluol übergossen und die Mischung während 1½ Minuten im Sieden gehalten. Dabei tritt der Umsatz ein und Silberbromid scheidet sich ab. Von diesem wird heiss abgenutscht und das Filtrat während ca. 20 Stunden auf Eis gestellt. Es hat sich dann ein Krystall-Niederschlag gebildet, der aus dem d,l-Tetracetylglucosido-d,l-mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester (I) und dem d,l-Mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester (II) besteht.



Das Toluolfiltrat enthält die d,l-Tetracetylglucosido-d,l-mandelsäure (III), die man dem Toluol mit sehr verdünntem Ammoniak entziehen und aus dieser Lösung durch Ansäuern wieder ausfällen kann.

Die ausgefallene Mischung von d,l-Tetracetylglucosido-d,l-mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester und von d,l-Mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester wird nach dem Abnutschen dreimal mit je 4 cm³ absolutem Alkohol ausgekocht. Dabei geht die letztere Verbindung im heissen Alkohol in Lösung und fällt später beim Erkalten daraus in Nadeln wieder aus; die erstere Verbindung bleibt im heissen Alkohol ungelöst und kann durch Absaugen der heissen Flüssigkeit leicht von dieser und dem darin enthaltenen d,l-Mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester getrennt werden. — Schliesslich wurde der d,l-Tetracetylglucosido-d,l-mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester zweimal aus einer Mischung von Chloroform und Essigester umkrystallisiert. Er schmilzt dann bei 227°, also etwa 8° tiefer als der d-Tetracetylglucosido-l-mandelsäure-d-tetracetylglucose-ester, ist optisch inaktiv, in Alkohol sehr schwer löslich.

Der zweimal aus Alkohol umkrystallisierte d,l-Mandelsäure-d,l-tetracetylglucose-ester ist ebenfalls inaktiv und schmilzt bei 146°.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

La préparation du cuivre catalytique

par

Jean Piccard.

(30. XII. 21.)

Il y a quelques années, *Piccard et Larsen*¹⁾ ont décrit la préparation de cuivre en poudre par réduction du sulfate de cuivre au moyen du chlorure chromeux. Ce produit était destiné à suppléer au «Naturkupfer C» ou «Kupferbronce» de *Kahlbaum*, alors introuvable aux Etats-Unis. Dernièrement seulement, j'ai eu l'occasion de comparer notre produit à celui de *Kahlbaum* et j'ai pu constater qu'il lui est bien supérieur. Ainsi, introduit dans une solution de chlorure de diazonium, il produit un dégagement abondant d'azote, tandis que le «Naturkupfer C» ne produit qu'une réaction bien lente. On sait aussi que la réaction entre le triphénylchlorométhane et le cuivre sous forme de «Naturkupfer C» n'a lieu qu'à chaud; pour opérer à froid il fallait avoir recours à l'argent. Or déjà à la température ordinaire notre poudre de cuivre entre immédiatement en réaction: Une solution benzénique de triphénylchlorométhane, agitée avec notre cuivre en poudre, se colore en jaune en moins de deux secondes par suite de la formation de l'hydrocarbure de *Gomberg*. C'est la manière la plus simple de préparer ce corps intéressant.

Il me paraît utile de porter à la connaissance de mes collègues suisses la méthode de préparation de ce cuivre réduit, méthode publiée en 1917 dans le *Journal of the American Chemical Society* et que j'ai pu perfectionner encore depuis.

Dans un ballon de trois litres on introduit 600 g. de zinc granulé, puis 190 g. de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) finement pulvérisé ou, ce qui vaut mieux, une quantité égale de bichromate de sodium ($Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$). On y ajoute ensuite, en cinq à dix minutes, par un petit entonnoir posé simplement sur l'orifice du ballon 1300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. La réaction est extrêmement vive. La couleur de la solution passe par le vert foncé au bleu très clair. L'hydrogène

¹⁾ Am. Soc, 39, 2007 (1917).

dégagé protège entièrement la solution de chlorure chromeux contre l'oxygène de l'air. Le liquide bleu clair est filtré sur de la laine de verre dans un ballon rempli préalablement d'anhydride carbonique. Pendant cette opération on dirige aussi un courant d'anhydride carbonique sur le filtre.

D'autre part, on prépare une solution de 120 gr. de sulfate de cuivre dans 700 cm³ d'eau glacée et on l'introduit dans la solution de chlorure chromeux tout en l'agitant énergiquement. La réduction du cuivre est instantanée. Le cuivre précipité est lavé par décantation cinq fois avec de l'eau, puis filtré et lavé avec de l'alcool ordinaire, de l'alcool absolu et finalement avec du benzène. Lorsqu'on veut sécher le produit on fait un dernier lavage avec du benzène contenant un peu de vaseline. Par dessiccation dans le vide, on obtient un produit rouge foncé relativement stable à l'air que nous conservons cependant volontiers en petits tubes évacués et scellés. Au toucher, la poudre a la consistance d'une farine très fine; frottée entre les doigts, elle n'a pas d'éclat métallique. On peut aussi conserver la pâte dans de l'alcool.

Le cuivre précipité à chaud se dépose rapidement, le rendement est quantitatif et les eaux de lavage ne contiennent que des quantités infimes de métal malgré leur coloration intense rouge cuivre. En refroidissant les deux solutions avant de les mélanger, on obtient un précipité beaucoup plus fin. Nous avons poussé le refroidissement jusqu'à produire dans notre solution de sulfate de cuivre une fine bouillie de glace. Précipité dans ces conditions, le cuivre devient toutefois si fin que le lavage par décantation entraîne de grandes pertes.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1921.

Juin.

122. *Briellmann (Paul)*. Über die Konstitution der Isokampholsäure. Eine neue Aufspaltung des Cyklopentanringes. Diss. Basel (Prof. Rupe).
123. *Fichter (F.)*. Leitvermögen der Arsinsäuren. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — B. **54**, 1280.
124. *Fierz (H. E.)*. Opérations fondamentales de la chimie des colorants. Traduction française de C. Vernet (Paris, Neuchâtel) Zürich.
125. *Klinger (R.)* Beiträge zur pharmakologischen Wirkung des Guanidins. Zürich. Hygien. Inst. der Univ. — Arch. exp. Pathol. **90**, 129.
126. *Kohlschütter (V.)* und *Tüscher (J. L.)*. Über Darstellung disperser Substanzen in gasförmigen Medien. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **27**, 225.
127. *Oesterle (O. A.)*. Flüchtige Körper aus Cortex Frangulae. Bern. Lab. der Dr. A. Wander A. G. — Schw. Ap. Z. **59**, 341.
128. *Sandoz (Maurice)*. Préparations et propriétés physiologiques de la tricaïne. Lausanne. Ecole de chimie de l'Univ. — Bull. Soc. Vaudoise des Sc. nat. **53**, 263.
129. *Staub (H.)*. Bahnung im intermediären Zuckerstoffwechsel. Basel. Med. Univ.-Klinik. — Bio. Z. **118**, 93.
130. *Treuthardt (A.)*. Quelques nouvelles mesures de la densité de l'air à Genève. — C. R. **172**, 1598.

Juillet.

131. *Aichner (Rudolf)*. Polypeptidbestimmung in Blutsera und Organ-Presssäften. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
132. *Anderwert (Max)*. Vergleichende Messungen der Aktionsgeschwindigkeiten photographischer Entwickler. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
133. *Bamberger (E.)*. Bemerkungen zur Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen. Zürich. — J. pr. **102**, 267.
134. *Bernoulli (A. L.)*, *Dutoit (P.)*, *Guye (Ph. A.)* et *Treadwell (W. D.)*. Rapport de la Commission suisse des poids atomiques. Bâle, Genève, Lausanne et Zurich. — Helv. **4**, 449.
135. *Briner (E.)*. Sur quelques essais négatifs de transformation d'éléments, à propos d'une leçon du professeur de Marignac sur l'unité de la matière. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — J. ch. phys. **19**, 9.
136. *Burckhardt (Hans)*. Über Campherderivate mit Seitenketten. Campholsäurementhyylester. Diss. Basel (Prof. Rupe).

137. *Frank (Heinrich)*. Zur Kenntnis der Diolsalze und der Sulfonsäuresalze dreiwertiger Metalle. Diss. Univ. Zürich (Dr. Dubsy).
138. *Galatis (L.)*. Sur quelques dérivés de la p-oxyphényl-glycine. Genève. Lab. de ch. techn. de l'Univ. — Helv. **4**, 574.
139. *Jakob (Johann)*. Ein Beitrag zur Theorie der festen Lösungen, der Mischkrystallbildung und des Isomorphismus. Zürich. Mineral-petrogr. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. Kr. **56**, 295.
140. *Jaquerod (A.) et Borel (Ch.)*. Etude sur les variations de densité de l'air atmosphérique. Neuchâtel. Lab. de phys. de l'Univ. — J. ch. ph. **19**, 11.
141. *Kehrmann (F.)*. Konstitution und Farbe. Theorie der chinoiden organischen Oniumsalze. Lausanne. Organ.-chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 527.
142. *Kehrmann (F.) und Effront (Iwan)*. Über Nitroso-derivate des Phenazoniums. Lausanne. Organ.-chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 517.
143. *Kehrmann (F.), Ramm (M.) und Schmajewski (Ch.)*. Neue Synthese von Carbazin-Farbstoffen. Lausanne. Organ.-chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 538.
144. *Laar (J. J. van)*. Sur quelques relations entre les températures (absolues) critiques d'ébullition et de fusion. La Tour de Peilz. — J. ch. ph. **19**, 3.
145. *Lanz (Paul)*. Eine Synthese des α -Naphthocumaranons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
146. *Naegeli (Adolf)*. Zur Kenntnis der Bildungsbedingungen des graphitischen Kohlenstoffes. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
147. *Pfau (Alexander St.)*. Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode. Vernier bei Genf, Lab. der Firma Givaudan & Cie. — J. pr. **102**, 276.
148. *Pictet (Amé) et Pictet (Jaques)*. Sur la polymérisation des glucosanes. Genève. — C. R. **173**, 158.
149. *Pictet (Amé) et Reilly (Joseph)*. Sur la lévulosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **4**, 613.
150. *Pictet (Jaques)*. Sur les dextrines de polymérisation. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
151. *Ramm (Marie)*. Sur les rhodulines les plus simples. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
152. *Reilly (Joseph)*. Sur la distillation des méthylcelluloses sous pression réduite. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **4**, 616.
153. *Reverdin (Frédéric)*. Essais de nitration de la méthylène-di-p-phénétidine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **4**, 580.
154. *Rilliet (Auguste) et Kreitmann (Louis)*. Sur le 6-aminopipéronal et ses dérivés. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **4**, 588.
155. *Ruzicka (L.)*. Über Derivate von δ - und ε -Aminosäuren. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 472.
156. *Ruzicka (L.)*. Synthetische Versuche in der Chininreihe. Über Chinin-ähnliche Verbindungen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 482.
157. *Ruzicka (L.)*. Synthetische Versuche in der Chininreihe. Aliphatische Chinatoxine. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 486.
158. *Ruzicka (L.) und Meyer (Jules)*. Über Sesquiterpenverbindungen. Überführung des Cadinens in einen Naphtalinkohlenwasserstoff. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 505.
159. *Ruzicka (L.) und Trebler (H.)*. Zur Kenntnis des Pinens. Konstitution des Nitrosopinens und seiner Umwandlungsprodukte. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 566.

160. *Schnabel (Alfred)*. Zum Mechanismus der antihämolytischen Wirkung der Chinaalkaloide. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — Zeitschr. Immunitätsforschung **32**, 153.
161. *Siegfried (K.)*. Beitrag zur Blausäurefrage. Zofingen. — Schw. Ap.-Z. **59**, 325.
162. *Smirnoff (Alexander P.)*. Über die Konstitution von N-Arylderivaten des 4 (γ)-Pyridons. Zürich. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 599.
163. *Spiro (K.)*. β -Oxydation und paarige Bindung. Basel. Pharmakol. Lab. der chem. Fabrik vorm. Sandoz. — Helv. **4**, 459.
164. *Spiro (K.)*. Über Calcium-Kaliumwirkung. Basel. — Schweiz. med. Wochenschrift **51**, 457.
165. *Stäger (Hans)*. Zur Kenntnis von Elektrodenvorgängen. Diss. Bern (Prof. Kohl-schütter).
166. *Treadwell (W. D.)*. Reduktionen mit Zink und Cadmium in der Massanalyse. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 551.
167. *Tschirch (A.)*. Besitzt die Pflanze Hormone? Bern. — Vierteljahrshr. der naturf. Ges. in Zürich **66**, 201.
168. *Weber (Hans Bernhard)*. Beiträge zur Variationsstatistik als Hilfswissenschaft der Pharmakognosie. Zur Kenntnis der Chinasäure. Diss. Bern (Prof. Rosenthaler).
169. *Wenger (P.)* et *Trampler (A.)*. Contribution à l'étude du dosage du carbone total et nouvelle méthode de dosage du carbone graphitique dans les ferro-alliages. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **4**, 547.

Août.

170. *Bamberger (Eugen)*. Arylhydroxylamine und Arylazide, eine Parallele. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — A. **424**, 233.
171. *Bamberger (Eugen)*. Das Verhalten der Arylhydroxylamine gegen Halogenwasserstoffsäuren. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — A. **424**, 297.
172. *Baur (Emil)* und *Herzfeld (Eugen)*. Über die Labgerinnung der Milch als Reizleitungsvorgang. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **98**, 460.
173. *Georgiewics (G.)*. Kurzgefasstes Lehrbuch der Farbenchemie. (Wien) Zürich.
174. *Glatfelder (Albert)*. Versuche zur Synthese des Bergaptens. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
175. *Hepner (Benjamin Benedikt)*. Zur Kenntnis der substituierten α -Imidoviolsäuren. Diss. Univ. Zürich (Dr. Lifschitz).
176. *Joffe (Leiva Chaïm)*. Photochemische Studien in der Triphenylmethanreihe. Diss. Univ. Zürich (Dr. Lifschitz).
177. *Kaase (Walther)*. Beiträge zur Walden'schen Umkehrung. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
178. *Lindenbein (H. A. R.)*. La kuckersite, étude d'un dépôt marin phytogène du silurien inférieur d'Esthonie. Genève. Univ. — Arch. Gen. **3**, 379 et thèse. Genève (Prof. Chodat, Collet et Pictet).
179. *Lubeck (E.)*. Sur les acides m-nitro-bromo-cinnamiques. Thèse. Genève (Dr. Reich).
180. *Metzger (Heinrich)*. Pharmakochemische Untersuchungen in der Reihe der aromatischen Sulfamide. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
181. *Negreanu (Alexander)*. Halochromieerscheinungen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Pfeiffer).
182. *Reschofsky (Hedwig)*. Über den Ersatz der Aminogruppe durch Halogen und Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

183. *Schenker (Robert)*. Zur Kenntnis der Lipase von *Aspergillus niger*. Basel. Botan. Anstalt der Univ. — Bio. Z. **120**, 164.
184. *Spiro (K.)*. Über Ergotamin. — Schweiz. med. Wochenschrift **1921**, Nr. 32.
185. *Spiro (K.)* und *Stoll (A.)*. Über die wirksamen Substanzen des Mutterkorns. — Schweiz. med. Wochenschrift **1921**, Nr. 23.

Septembre.

186. *Bornand (M.)*. Catalases végétales, applications de la catalase en hygiène alimentaire. Lausanne. Lab. cantonal du service sanitaire. — Travaux de ch. alimentaire **12**, 125.
187. *Effront (Ivan)*. Sur les dérivés nitrés des phénazonium. Sur les spectres d'absorption de quelques sels carbonium. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
188. *Ferla (Joao)*. Umsetzungen mit Dicyan. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
189. *Georg (Augustin)*. Untersuchungen über die Art der Bindung des Kohlehydratbestandteils von Mucin. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
190. *Kohlschütter (V.)* und *d'Almendra (A.)*. Über topochemische Reaktionsbeeinflussung und Formentwicklung. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **45**, 1961.
191. *Müller (Hermann)*. Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Hay-Probe beim Nachweis der Gallensäuren im Urin. Zürich. Med. Klinik der Univ. — Schweiz. med. Wochenschrift **1921**, 821.
192. *Naegeli (Carl)*. Synthese von Glucosiden der α -Oxy-carbonsäuren. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
193. *Rietmann (Bruno)*. Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in den menschlichen Organen unter besonderer Berücksichtigung der Schilddrüsen und Strumen. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
194. *Rosenmund (Karl W.)* und *Zetzsche (Fritz)*. Über die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren. Oxydative katalytische Dehydrierung von Alkoholen. Bern. Inst. für org. Chemie. — B. **54**, 1092, 2033.
195. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Bern. — Schw. Ap.-Z. **59**, 465.
196. *Rosenthaler (L.)*. Jodsäure als mikrochemisches Reagenz zum Nachweis organischer Basen. Bern. — Schw. Ap.-Z. **59**, 477.
197. *Veuillet (Fernand)*. Über einige Eiweissabbauprodukte in den normalen und pathologischen Faeces. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
198. *Weiss (Hans)*. Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung des Chlor- und Milchzuckerhaltes der Milch. St. Gallen. Kantonales Lab. — Mitt. Lebensmittelunters. **12**, 133.
199. *Widmer (Franz)*. Synthesen in der Catechingruppe. Synthese des Aspidinols. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

A. P.

Sur les produits dits de suroxydation des leucodérivés des colorants de triphénylméthane

par

F. Kehrmann, Gustave Roy et Marie Ramm.

(8. I. 22).

Les fabricants de couleurs d'aniline savent depuis longtemps, que lors de l'oxydation des leucodérivés par le bioxyde de plomb en vue de la préparation de colorants du triphénylméthane, il faut éviter avec soin d'employer un excès d'oxydant.

Si l'on n'opère pas avec la quantité théorique, ou, ce qui est souvent indiqué, contrôlée d'avance par un essai en petit, les rendements diminuent et la qualité du produit laisse à désirer. Jusqu'à présent, rien de certain ne nous paraît être connu sur la nature des produits accessoires qui se forment alors. Au cours de recherches entreprises dans une autre direction, nous avons été amenés à examiner cette question de plus près.

Si, à la température ordinaire, on ajoute du bioxyde de plomb pulvérisé, par petites portions, à une solution de vert malachite pas trop étendue et acidulée par de l'acide sulfurique, tout en agitant, la couleur verte fait place peu à peu à une couleur jaune orangé. Pour suivre la marche de la réaction, on dilue de temps en temps une prise d'essai par beaucoup d'eau; si la coloration reste verdâtre, on continue l'addition de bioxyde de plomb; lorsque après dilution, la couleur reste franchement jaune orange, on filtre pour éliminer les sels de plomb. Au filtrat, coloré en orange intense, on ajoute un excès d'acide perchlorique à 25 % qui précipite aussitôt un sel bien cristallisé en fines et longues aiguilles oranges. Nous avons constaté que ce sel est le *diperchlorate* de *tétraméthyl-diphénoquinone-imonium*, car il est identique au perchlorate, que l'on obtient en oxydant la tétraméthyl-benzidine en milieu acide et en précipitant la solution jaune-orange par l'acide perchlorique.

Traité de la même façon, le vert brillant fournit le sel correspondant, dérivé de la tétra-éthyl-benzidine.

Des quantités plus considérables encore des deux sels s'obtiennent, lorsqu'on soumet au même traitement le tétraméthyl-diaminobenzhydrol ou son analogue éthylé. Dans ce cas la réaction est accompagnée d'un dégagement gazeux assez considérable qui indique que le carbone mis en liberté se dégage sous forme de bioxyde ou peut-être d'oxyde de carbone. Dans le cas du vert malachite, ce doit être de l'acide benzoïque ou de la benzaldéhyde qui se forme; nous avons constaté en effet la formation d'acide benzoïque. En consultant la littérature, nous avons trouvé un travail de *Rosenstiehl*¹⁾, dans lequel ce savant dit avoir obtenu la tétraméthyl-benzidine en oxydant le tétraméthylhydrol par le bioxyde de plomb. Il a traité le chlorhydrate de l'hydrol en solution acétique par une suspension de bioxyde de plomb dans l'eau (le poids du bioxyde de plomb étant double de celui de l'hydrol); le liquide était devenu d'un jaune verdâtre intense, tandis que du bioxyde de carbone se dégageait. En précipitant la solution par un excès de soude caustique, il avait obtenu, par cristallisation dans le benzène, la tétraméthyl-benzidine, découverte par *Bourgeois* et lui.

Dans le même travail se trouvent quelques données intéressantes sur les produits d'oxydation de l'hydrol et sur leurs réactions. Nous allons les rapporter ici.

„La première, découverte par M. *Alfred Bourgeois*, consiste à dissoudre la tétraméthyl-benzidine dans un mélange d'une partie d'acide nitrique et de 9 parties d'eau, en volume; cette dissolution se fait rapidement et à une température peu élevée²⁾. Le liquide, limpide au début, se remplit par refroidissement de fines aiguilles orangées. C'est la benzidine dinitrée, d'après MM. *Michler* et *Pattinson*, remarquable par son mode de formation.

La deuxième réaction caractéristique est due à M. *Ch. Lauth*³⁾. Elle consiste à traiter la solution chlorhydrique de la tétraméthyl-benzidine par le perchlorure de fer. On obtient un précipité cristallisé, formé par une matière colorante verte, aussi fugace que belle, et qui ne colore que la soie. C'est sans doute cette matière colorante, qui donne sa couleur verte au produit brut de l'oxydation du tétraméthyl-diamidobenzhydrol.“

Nous savons actuellement, par les travaux de *Willstätter* et de ses collaborateurs⁴⁾ que le produit vert de *Lauth* n'est autre chose que le

¹⁾ Bl. [3] 13, 273 (1895).

²⁾ Bull. Soc. ind. Rouen 1882, 503.

³⁾ C. R. 111, 886 (1890).

⁴⁾ *Willstätter* und *Kalb*, B. 37, 3761 (1904); *Willstätter* und *Piccard*, B. 41, 3250 (1908).

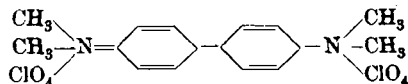
sel mériquinoidique imonium de la tétraméthyl-benzidine. Par contre, M. *Bourgeois*, ainsi que MM. *Michler* et *Pattinson*, n'ayant pas eu connaissance du fait, que la tétraméthyl-benzidine donne par oxydation en présence d'acide le sel imonium jaune-orange, il nous a semblé nécessaire de répéter l'essai de nitration. Comme nous l'avions prévu, la formation de la dinitro-tétraméthyl-benzidine est toujours précédée de l'apparition du sel imonium, fait qui avait échappé à ces savants. Cette réaction se produit aussi bien avec l'acide nitrique, employé par M. *Bourgeois*, qu'avec l'acide nitreux, utilisé par MM. *Michler* et *Pattinson*. L'emploi de ce dernier réactif permet aussi bien que l'autre d'obtenir quantitativement le sel imonium en solution acide, et de le précipiter sous forme de perchlorate.

Le nitro-dérivé ne se forme dans la solution que par l'action prolongée de l'acide nitrique en excès (à chaud très rapidement).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Oxydation du vert malachite en solution sulfurique par le bioxyde de plomb.

On dissout 2 gr. à chaud dans 200 gr. d'eau, puis on ajoute 50 gr. d'acide sulfurique à 20 %. La solution refroidie est additionnée de 10 gr. de bioxyde de plomb par petites portions et en agitant, puis filtrée. Au filtrat, qui est coloré en orange intense, on ajoute 15 à 20 cm³ d'acide perchlorique, filtre après 30 minutes de repos, redissout dans de l'eau tiède acidulée par une goutte d'acide sulfurique et précipite à nouveau par l'acide perchlorique. On a ainsi recueilli 0,91 gr. = 33 % de la théorie d'un sel bien cristallisé, qui a pu être identifié au perchlorate obtenu en appliquant le même procédé d'oxydation au tétraméthyl-diaminobenzhydrol. Pourtant ce dernier a fourni un rendement de beaucoup supérieur, atteignant parfois 60 % de la théorie. La composition de ce sel correspond à la formule suivante



$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}_8$	Calculé Cl 16,17	N 6,37 %
	Trouvé „ 16,28	„ 6,57 %

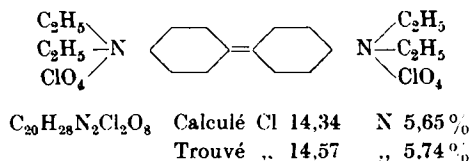
Longues aiguilles brillantes, orange foncé, assez solubles dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude, peu solubles dans de l'eau contenant un peu d'acide perchlorique. La solution dans l'acide sulfurique concentré est orange et ne se modifie pas par dilution avec de l'eau.

En absence d'acide libre les solutions aqueuses et alcooliques deviennent vite verdâtres par suite de la formation d'un sel mériquinoïdique.

Le premier filtrat, épuisé par l'éther, a abandonné une petite quantité d'acide benzoïque, reconnu à l'odeur caractéristique de son éther éthylique.

II. Oxydation du vert brillant.

2 gr. de vert brillant cristallisé, dissous dans 250 cm³ d'eau et 50 gr. d'acide sulfurique à 20 %, sont oxydés par 10 gr. de bioxyde de plomb. Le filtrat orange-rougeâtre est précipité à l'état de perchlorate, qui est repurifié par dissolution dans 800 cm³ d'eau tiède, et reprécipitation. Nous avons obtenu 0,90 gr de perchlorate pur, soit 37 % de la théorie. Le filtrat a fourni, à l'extraction par l'éther, 0,5 gr. d'acide benzoïque, soit 85 % de la théorie. Le perchlorate correspond à la formule



Il ressemble en tous points à son homologue inférieur; il est moins soluble dans l'eau et la couleur de sa solution sulfurique est légèrement plus rougeâtre.

Le même sel a été obtenu, avec un rendement de 60 % environ de la théorie, à partir de l'hydrol tétraéthylé.

III. Action de l'acide nitrique sur la tétraméthyl-benzidine.

A la solution froide de 0,2 gr. de tétraméthyl-benzidine dans 3 gr. d'acide acétique glacial, on ajoute 5 gouttes d'acide nitrique fumant. A la troisième goutte tout se prend en une masse d'un beau vert qui vire rapidement au rouge brun, le long des parois du verre surtout, sous l'action des vapeurs nitreuses. L'addition des deux dernières gouttes rend le tout limpide et d'un beau rouge orangé. On ajoute environ 20 gr. d'eau et on filtre après avoir remué la liqueur qui s'est troublée.

Sur le filtre nous avons recueilli 0,12 gr. de dinitro-tétraméthyl-benzidine = 44 % de la théorie. Le filtrat, additionné d'une quantité suffisante d'acide perchlorique, a fourni 0,19 gr. de perchlorate du sel imonium = 52 % de la théorie. Nous avons donc retrouvé sous forme de ces deux dérivés, 96 % de la substance initiale.

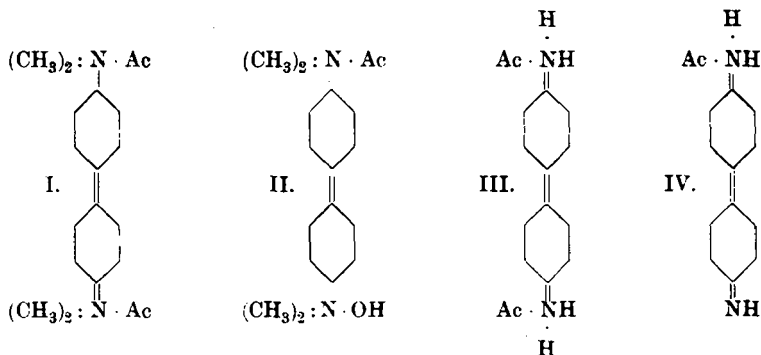
IV. Action de l'acide azoteux.

On dissout 0,2 gr. de tétraméthyl-benzidine dans 20 gr. d'acide chlorhydrique à 10 %, puis on ajoute goutte à goutte une solution diluée de nitrite de sodium en léger excès. La solution devient orange, mais reste limpide à froid. On peut en précipiter toute la tétraméthyl-benzidine sous forme de perchlorate imonium.

Par contre, si l'on chauffe, le dérivé dinitré précipite peu à peu sous forme de flocons et l'on obtient le tout sous cette forme, pourvu que l'excès d'acide azoteux ait été suffisant.

Un fait qui mérite d'être retenu, c'est que les bases imonium des benzidines tétraalcoylées, tout en étant biacides, ne forment que l'unique série de sels biacides et ne présentent par conséquent qu'une seule nuance en solution neutre et acide.

C'est en effet exactement ce que le caractère ammonium complet de ces sels permet de conclure a priori (voir les formules I et II). En revanche les sels imonium des benzidines incomplètement alcoylées ou exemptes de groupes alcoylés à l'azote doivent exister dans deux séries de nuances différentes, p. ex. formules III et IV.



Nous nous proposons de vérifier ces prévisions théoriques.

Lausanne, Laboratoire organique de l'Université,
le 7 janvier 1922.

Konstitution und Farbe VIII

von

F. Kehrman.

(I. II. 22.)

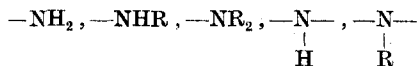
Der jetzige Stand unserer Kenntnis des Zusammenhangs zwischen der Salzbildung basischer organischer Komplexe einerseits und den dabei häufig auftretenden positiven oder negativen Farbänderungen andererseits erlaubt es vielfach, die beiden Gruppen von Erscheinungen in kausalen Zusammenhang zu bringen. Obwohl es jetzt ziemlich allgemein anerkannt ist, dass der Sättigungszustand der in Betracht kommenden säure-bindenden Gruppen eine ausschlaggebende Rolle spielt, ist es anscheinend noch nicht versucht worden, die grosse Mehrzahl, wenn nicht sämtliche bekannten hierher gehörigen Tatsachen zusammenzufassen und übersichtlich zu gruppieren.

Meine andauernde Beschäftigung mit dem Gegenstand hat mich kürzlich dazu veranlasst, einen solchen Versuch zu machen, und ich gestatte mir, nachstehend das Resultat dieser Überlegungen mitzuteilen.

Fragt man sich, welche Arten von basischen Atomen in Betracht kommen, so sind es vorzugsweise die Elemente N, S, O, C und J, und unter ihnen ist der Stickstoff das in dieser Beziehung weitaus wichtigste Element. Wir werden daher mit ihm zu beginnen haben, bemerken aber, dass nachstehend unter Änderungen des Sättigungszustandes nur solche Änderungen zu verstehen sind, die durch unsere Konstitutionsformeln zum Ausdruck gebracht werden.

A. Organische Substanzen, die mit Säuren Salze bilden, können die folgenden Arten von basischen stickstoffhaltigen Atomgruppen enthalten. Sie sind teils gesättigt, teils ungesättigt.

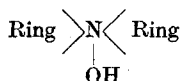
1. Amin-reste, in offenen Ketten sowie als Ringglieder (Carbazol, Thiodiphenylamin usw.).



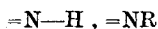
2. Ammonium-reste und Diazonium-reste. In den erstgenannten



kann der Stickstoff auch als Ringglied auftreten, wie z. B. in den Piperidinium-basen



3. Imin-reste und dreiwertig funktionierender, doppelt gebundener



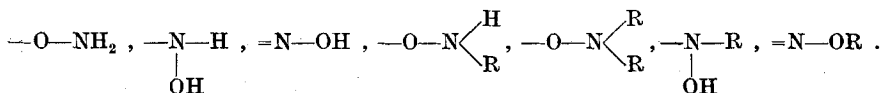
Stickstoff als Glied einer offenen Kette oder eines Ringes, wie z. B. in den Azokörpern, den Azomethinen, ferner im Pyridin, Chinolin, Acridin, Phenazin und vielen anderen Körperklassen.

4. Imonium- und Cyclimonium-reste, wie z. B. in der Imonium-base



aus Tetramethylpheno-safranin und aus Krystallviolett, sowie ferner in den ringförmigen Azonium- und Acridinium-basen und ähnlichen Körpern.

5. Die Isonitroso-gruppe und andere Reste des Hydroxylamins



Alle diese Gruppen sind zur Salzbildung mit Säuren befähigt und die Untersuchung des Einflusses dieser Salzbildung auf die Farbe hat zur Ableitung der folgenden Regeln geführt.

1. Die Addition von Säuren an ungesättigte Gruppen bewirkt Farberhöhung, wenn dadurch der ungesättigte Zustand verschwindet. Beispiele sind die Salzbildungen der Amin-reste (siehe oben sub 1), wobei eine gesättigte Ammonium-gruppe entsteht.

Der Erfolg ist ungefähr der gleiche, wie wenn die Amino-gruppen durch Wasserstoff ersetzt würden.

Nun bewirkt in einigen Fällen die Einführung neuer Amin-reste in bereits amidierte Farbstoffe ausnahmsweise Farberhöhung. Wie ich kürzlich¹⁾ zeigen konnte, ist die im allgemeinen farbvertiefende Wirkung der Einführung weiterer Amin-reste in bereits mit solchen beladene basische Molekel um so schwächer, je stärker basisch die Molekel vorher bereits war, und kann in einigen Fällen das Vorzeichen wechseln, d. h. negativ werden.

Bekannte Beispiele sind die Verwandlung von Aposafranin in Pheno-safranin, von Malachitgrün in Krystallviolett. In diesen Fällen wird die negative Wirkung der Amin-reste durch deren Salzbildung rückgängig gemacht. Beispiele: Das zweisäurige Krystallviolett ist grün wie einsäuriges Malachitgrün; das zweisäurige Fuchsin hat die Farbe des einsäurigen *Doebner'schen* Violetts. Aber auch hier ist der Erfolg ungefähr derselbe, wie wenn diese Amino-gruppen durch Wasserstoff ersetzt worden wären.

Unter allen Umständen wird aber — und das ist das Gemeinsame in den Erscheinungen — die durch die Einführung von Amin-resten hervorgerufene, meistens positive, seltener negative Farbänderung durch deren Salzbildung nahezu annulliert.

Ebenso wie die Salzbildung der Amin-reste wirkt bekanntlich deren Chinolisierung resp. ihre Überführung in die vollkommene Ammonium-gruppe



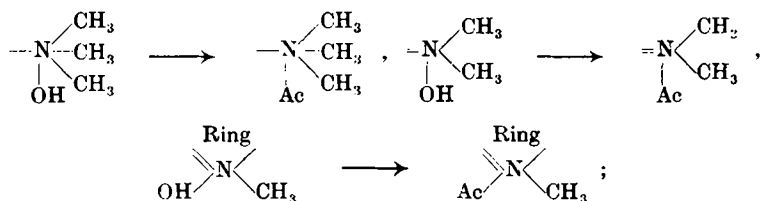
II. Addition von Säuren an ungesättigte Gruppen bewirkt umgekehrt Farbvertiefung, wenn der ungesättigte Zustand bestehen bleibt, obwohl, formal genommen, dreiwertiger Stickstoff in fünfwertigen übergeht.

Beispiele sind: die Bildung von Imonium-salzen durch Säure-addition an Imin-reste =NH =NR (Auramin-base und Salz); ferner die Anlagerung von Säuren an Azokörper, Azine, Azomethine, Chinolin, Pyridin, Acridine und andere. (Siehe oben sub 3.)

III. Wenn die Salzbildung von keiner Änderung im Sättigungszustand begleitet ist, so tritt auch keine Farbänderung auf, gleichgültig, ob die Gruppen an sich gesättigt oder ungesättigt sind.

¹⁾ Helv. 2, 380 u. folg. (1919).

Beispiele sind die Salzbildungen der Ammonium-, Imonium-, Cyclimonium- und Diazonium-gruppen



Die Änderung des Sättigungszustandes bei der Neutralisation dieser Basen durch Säure, wenn sie auch nicht gleich Null sein kann, kommt in unseren Konstitutionsformeln nicht zum Ausdruck. (Siehe oben sub 2 und 4.)

Die Wirkung der Salzbildung der Reste des Hydroxylamins mit Säure auf die Farbe (sub 5) ist noch zu wenig studiert, um darüber etwas Bestimmtes aussagen zu können.

B. Basische organische Substanzen können ferner die folgenden Arten von basischen sauerstoff- und schwefel-haltigen Gruppen aufweisen.

1. Die Hydroxyl- und Sulfhydryl-gruppe, sowie deren Äther, —SH, —OH, —SR, —OR, ferner —S— und —O— in Ringen.

2. Die der Ammonium-gruppe entsprechende gesättigte Sulfonium-gruppe



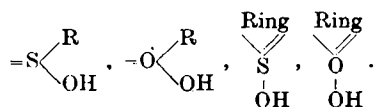
während die entsprechende Oxonium-gruppe



noch nicht in der Form freier Basen bekannt ist.

3. =S und =O in den Aldehyden, Ketonen, Thioketonen und Chinonen.

4. Die ungesättigte Thionium- und Oxonium-gruppe, sowie die Cycloxonium- und Cyclothionium-gruppe



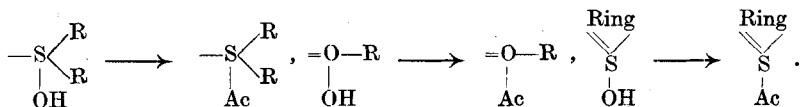
I. Bei manchen dieser Gruppen (besonders sub 1) ist es nicht genügend bekannt, ob bei ihrer Salzbildung Farbänderungen auftreten, insbesondere bei der Salzbildung der Alkohole und Äther.

In Analogie mit dem Verhalten der Amin-reste sollte hier *Farberhöhung* auftreten, da der, wenn auch nicht sehr ausgeprägte ungesättigte Zustand verschwindet. Salze ringförmig gebundenen Schwefels und Sauerstoffs sind ebenfalls in dieser Hinsicht noch nicht genügend studiert.

II. Die Addition von Säuren an die ungesättigten Gruppen bewirkt *Farbvertiefung*¹⁾, wenn der ungesättigte Zustand bestehen bleibt. Beispiele sind die Salzbildungen der Ketone, Thioketone und Chinone, wobei rein formal genommen zweiwertiger Sauerstoff und Schwefel vierwertig werden. (Vergl. weiter oben sub 3.)

III. Wenn die Salzbildungen von keiner Änderung des Sättigungszustandes begleitet sind, gleichgültig, ob die Gruppen gesättigt oder ungesättigt sind, so tritt keine Farbänderung auf.

Beispiele sind die Salzbildungen der Sulfonium-basen, sowie der offenen und ringförmigen Thionium- und Oxonium-basen



C. Die Wirkung der Salzbildung von Jodonium-basen auf die Farbe ist noch so gut wie unbekannt.

D. Die Vinylen-gruppe —CH=CH— verhält sich anscheinend ähnlich wie die Azo-gruppe, d. h. bei ihrer Salzbildung durch Addition von Säuren tritt Farbvertiefung auf, wobei der ungesättigte Zustand bestehen bleibt.

Beispiele sind die Bildung tieffarbiger Sulfate ungesättigter Kohlenwasserstoffe²⁾ und Ketone³⁾.

Die Addition von Haloiden der Metalloide und Metalle wirkt im allgemeinen ebenso, wie die Addition von Säuren, ist aber weniger systematisch untersucht. Eine Anführung von Beispielen erübrigt sich hier.

Das recht einheitliche Bild, welches sich so gezeigt hat, kann — wenn auch nur scheinbar — getrübt werden, wenn bei der Salzbildung

¹⁾ Die Körper der Auringruppe bilden vielleicht eine Ausnahme.

²⁾ Vergl. Borsche und Meng, Über die Sulfate der Diphenyl-cyclopentadiens B. 41, 190 (1908).

³⁾ Kehrman und Effront, B. 54, 417 (1921).

Umlagerungserscheinungen auftreten, wenn also die basisch erscheinenden Substanzen sich in bezug auf die daraus entstehenden Salze wie Pseudobasen im Sinne von *Decker*¹⁾ und *Hantzsch* verhalten.

Überall dort, wo das Wesen dieser Umlagerungserscheinungen genügend erforscht ist, wo man denselben also genügend Rechnung tragen kann, bleiben die ausgesprochenen Regeln in Kraft. Beispiel: die Verwandlung der farblosen benzoiden Carbinolbasen der Triphenylmethan-farbstoffe in die farbigen chinoiden Basen und Salze.

Es erscheint daher kaum mehr zweifelhaft, dass obigen Regeln die Bedeutung von Gesetzmässigkeiten zuerkannt werden muss. Ihre Gültigkeit ist unabhängig davon, ob Valenz- oder Koordinationsformeln benutzt werden.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität,
28. Januar 1922.

Über Beziehungen zwischen Fetten und Kohlehydraten

von

Hans Müller.

(23. I. 22.)

Die Forschungen der letzten Jahre haben gelehrt, dass für den Umsatz der Kohlehydrate gewisse Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen (Milchsäure, Methylglyoxal usw., Brenztraubensäure) die wichtigsten sind. Diese Tatsache ist auch darum von besonderer Bedeutung, weil ebenfalls bei den Eiweissstoffen das Alanin (und substituierte Alanine) ein wichtiger Baustein ist, und weil der Übergang von Alanin in Milchsäure ebenso nachgewiesen ist, wie der umgekehrte Vorgang, die Bildung von Alanin aus Brenztraubensäure²⁾. Inter-

¹⁾ Die Natur der „Pseudobasen“ ist zuerst von *H. Decker*, B. **25**, 3327 (1893) und besonders *J. pr.* [2] **47**, 223 (1893), Zur Geschichte der sogen. Chinolinium-basen s. a. B. **35**, 2589 (1902) bei den Chinolinium-basen erkannt worden, während die Benennung als Pseudobasen von *Hantzsch* herrührt.

²⁾ *C. Neuberg* und *L. Langstein*, Arch. f. Anat. u. Physiol. **1913**, Suppl., 514. *G. Embden*, in Gemeinschaft mit *Hanni Fellner*, *K. Kondo* und *E. Schmitz*, Bio. Z. **29**, 423 (1910); **38**, 393, 407, 414 (1912).

mediäre Beziehungen zwischen Kohlehydraten und Eiweissstoffen sind also auf solchem Wege dem Verständnis zugänglich.

Anders steht es mit den Fetten; sie sind, wenn wir vom Glycerin absehen, d. h. in ihrer Hauptmasse nicht unpaarig (3), sondern paarig aufgebaut; und doch muss ein einfacher Zusammenhang bestehen, denn nicht nur die Umsetzung von Kohlehydraten in Fette ist sicher nachgewiesen und als synthetischer Vorgang in seiner Reaktionsfolge anschaulich zu übersehen, sondern auch der umgekehrte Weg ist für den Tierkörper als sehr wahrscheinlich, für den Pflanzenkörper als festgestellt anzusehen. Nach der Theorie der β -Oxydation¹⁾ sind aber als Oxydationsprodukte der Fette anzusehen: Essigsäure, bezw. Oxalsäure und von beiden führt kein einfacher Weg zu Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen.

Nun ist aber die β -Oxydation wohl nicht als ausschliessendes Gesetz für den intermediären Stoffwechsel anzusehen. Verschiedene Gründe chemischer wie biologischer Natur sprechen, worauf kürzlich hingewiesen wurde²⁾, dafür, dass neben der β -Oxydation auch eine δ -Oxydation statthat, oder einfacher, dass ein paariger Abbau stattfindet, d. h. Abspaltung nicht nur von C_2 , sondern auch von C_4 - bzw. C_6 -Gruppen, so dass z. B. auch Bernsteinsäure und Buttersäure als intermediäre Produkte des Fettstoffwechsels anzusehen sind.

Die weiteren Schicksale der letzteren Säure sind vielfach behandelt worden, aber auch auf die erstere ist der Organismus eingestellt; denn nach den Untersuchungen von *Battelli* und *Stern*³⁾, *Thunberg* u. a. existiert eine Succino-oxydase, die im Sinne der *Wieland*'schen Dehydrogenisation aus der Bernsteinsäure die Fumarsäure bildet. Von dieser auch im frischen Fleisch von *H. Einbeck*⁴⁾ (bei *E. Salkowski*) nachgewiesenen Säure mit vier Kohlenstoffatomen führt nun, wie wir im Laufe einer begonnenen grösseren Arbeit fanden, ein so einfacher Weg zu dem Centalkörper des Kohlehydratstoffwechsels, der Milchsäure⁵⁾, dass der Versuch sich sogar zur Vorlesungsdemonstration eignet. Als decarboxylierendes Agens eignet sich frische Hefe. Versetzt man im Gärungsröhrchen eine Lösung von fumarsaurem Natrium mit Hefe,

¹⁾ Literatur siehe *Helv.* **4**, 459 (1921).

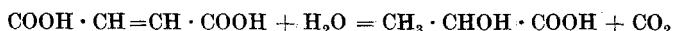
²⁾ *Bio. Z. Festband f. Hofmeister.* **127**, 299 (1922).

³⁾ *Bio. Z.* **31**, 478 (1911).

⁴⁾ *H.* **90**, 301 (1914).

⁵⁾ Damit erklärt sich *M. Cremer*'s Befund der Gluconeogenie aus Bernsteinsäure und Fumarsäure. *Berl. Klin. Wehschr.* **50**, 1457 (1913).

so tritt alsbald Kohlendioxydentwicklung ein und in der Gärflüssigkeit gelingt nach einigen Stunden bei der üblichen Methodik (Wasserdampfdestillation, Konzentrierung der Destillate) der Nachweis der Milchsäure: wir haben also einen Prozess vermutlich nach der einfachen Gleichung:



Dieser Weg von der Bernsteinsäure zur Milchsäure ist teilweise analog dem, der von der Buttersäure zur β -Oxybuttersäure, bezw. bei Hinzukommen einer (vermutlich nach dem Fichter'schen¹⁾ Schema der Persäurebildung stattfindenden) Oxydation, zu Acetessigsäure und Aceton führt²⁾, also ebenfalls zu einem Körper mit drei Kohlenstoffatomen, der aber wohl kaum, wie die Milchsäure, als Zwischenprodukt des Kohlehydratstoffwechsels angesehen werden kann. Da eine Acetonbildung, die der aus Fetten entspricht, in genau derselben Weise auch beim Eiweissstoffwechsel nachgewiesen ist³⁾, liegt es nahe, auch die obigen Befunde über Bernsteinsäure und Fumarsäure für die Fragen des Eiweissstoffwechsels heranzuziehen, zumal ja C. Neuberg (mit M. Ringer)⁴⁾ die Bernsteinsäure als Oxydationsprodukt der Glutaminsäure festgestellt hat.

Im Mittelpunkt des gesamten Zellstoffwechsels (z. B. auch bei der synthetischen Harnsäurebildung) steht ein Drei-Kohlenstoff-Skelett, und damit ist das physiologisch und klinisch nachgewiesene Miteinander-Verwebtsein des Stoffwechsels der drei Körperklassen auch chemisch anschaulich gemacht, wie folgende kleine Tabelle lehrt:

I. Fettsäuren bezw. deren Umsatzprodukte:

- a) aus Eiweiss: sog. Acetonkörper (über Homogentisinsäure), Bernsteinsäure (über Glutaminsäure), Keto-, Oxysäuren und Alkohole aus den zugehörigen Aminosäuren.
- b) aus Kohlehydraten: Synthese aus Brenztraubensäure bezw. Acetaldehyd.

II. Kohlehydrate bezw. deren Umsatzprodukte:

- a) aus Eiweiss: Glucose aus Aminosäuren (G. Lusk), Bernsteinsäure (Cremer), Milchsäure aus Alanin,
 „ „ Bernsteinsäure bezw. Glutaminsäure.

¹⁾ Fr. Fichter, Z. El. Ch. 27, 487 (1921).

²⁾ E. Friedmann, Hofmeister's Beiträge 11, 371 (1908); mit Mochizuki und Maase, Bio. Z. 55, 443, 450 (1913).

³⁾ Vergl. G. Katsch, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 134, 59 (1920).

⁴⁾ Bio. Z. 71, 226 (1915); 91, 131 (1918).

- b) aus Fetten: Milchsäure aus Bernsteinsäure.
Glucose aus Bernsteinsäure und Fumarsäure.

III. Eiweisspaltprodukte:

- a) aus Fetten: Alanin aus Bernsteinsäure (über Milchsäure, Brenztraubensäure);
b) aus Kohlehydraten: Alanin aus Milchsäure.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, namentlich auch über die Natur und Verbreitung der decarboxylierenden Agentien.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt, Januar 1922.

Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins

von

Fr. Fichter und Emil Rothenberger.

(28. I. 22.)

In der Literatur findet sich nur eine einzige Notiz über die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins, von *Walther Löb*¹⁾; er beobachtete an Platinanoden in schwefelsaurer Lösung bei Zusatz von Chromsäure die Bildung von Tetramethylbenzidin, die er indes der Wirkung der Chromsäure zuschrieb. Infolge der Möglichkeit, ziemlich konzentrierte Lösungen von Dimethylanilin in wässriger Schwefelsäure herzustellen, bietet aber gerade diese Base ein vorzügliches Material zum Studium der Einwirkung des anodischen Sauerstoffs auf aromatische Körper, von denen so viele in wässrigen Elektrolyten überhaupt unlöslich sind, und es wurde darum eine eingehendere Untersuchung der Reaktion durchgeführt. Dabei zeigte es sich sofort, dass die Chromsäure völlig überflüssig ist, indem sowohl an Platin- wie an Bleidioxidanoden ein starker Angriff des Dimethylanilins stattfindet; doch war es infolge der verwickelten Reaktion und der zunächst sehr geringen Ausbeuten bei der ersten Bearbeitung durch Dr. *Jakob Müller*²⁾ nicht möglich, den

¹⁾ Z. El. Ch. 7, 608 (1901).

²⁾ Diss. Basel 1918; einzelne Angaben daraus sind der Vollständigkeit halber mitaufgenommen.

Verlauf völlig aufzuklären. Dies gelang erst bei der Fortsetzung dieser mühevollen und langwierigen Versuche, deren Ergebnisse hier kurz zusammengefasst sind¹⁾.

A. Oxydation an Bleidioxidanoden.

Lösungen von Dimethylanilin²⁾ in etwas überschüssiger doppelt-normaler Schwefelsäure³⁾ werden an einer zylindrischen Bleianode oder in einem Bleitopf mit 0,007—0,009 Amp./cm² elektrolysiert, während eine rotierende Bleikolbenkathode die Rührung besorgt. Sobald der Strom geschlossen ist, nimmt der Elektrolyt eine dunkelbraune Farbe an, die allmählich über grün in blau umschlägt; bei längerer Elektrolyse verschwindet die blaue Farbe wieder und wird durch eine dunkelgrüne ersetzt. Da über den Verlauf der Oxydation von vornherein gar nichts ausgesagt werden kann, so wurden gewöhnlich auf 1 Mol. Dimethylanilin 2 Farad durchgesandt.

Zur Aufarbeitung wird entweder direkt mit Ammoniak ein dunkelbrauner ölicher, mit Dimethylanilin vermischter Niederschlag gefällt, oder zuerst mit Schwefeldioxyd die gefärbten Oxydationsprodukte reduziert, die Lösung ausgekocht, und erst dann mit Ammoniak gefällt, was einen hellbraunen, trockenen Niederschlag ergibt. Die gefällte Base wird in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gereinigt, und schliesslich aus Amylalkohol umkrystallisiert. Sie besteht aus Tetramethylbenzidin, dem noch etwas rötlich gefärbte Stoffe anhaften, und schmilzt bei 196°.

0,1086 gr Subst. gaben 0,3186 gr CO₂ und 0,0829 gr H₂O

0,2134 gr Subst. gaben 21,2 cm³ N₂ (16°, 742 mm)

C₁₆H₂₀N₂ Ber. C 79,94 H 8,39 N 11,67 %

Gef. „ 80,01 „ 8,54 „ 11,45 % (J. Müller)

Das Tetramethylbenzidin gibt in alkoholischer Lösung mit Ferri-chlorid oder mit Kaliumdichromat eine intensive Grünfärbung⁴⁾. Die

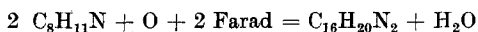
¹⁾ Die handschriftliche Dissertation *E. Rothenberger*, Basel 1922, einzusehen auf der Universitätsbibliothek Basel, enthält das gesamte experimentelle Material.

²⁾ Die Chem. Fabr. *Durand & Huguenin A. G.* in Basel stellte uns diese Base in vorzüglicher Reinheit zur Verfügung, wofür ihr auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen sei.

³⁾ Etwa in dem Verhältnis von 3 Mol. Base auf 4—6 Val. H₂SO₄; in kryst. Zustand bekannt ist nur das saure Sulfat C₈H₁₁N · H₂SO₄, *L. Vignon* Bl. [2] **50**, 206 (1888).

⁴⁾ Vergl. *R. Willstätter* und *L. Kalb*, B. **37**, 3756 (1904); *R. Willstätter* und *Jean Piccard*, B. **41**, 3250 (1908).

Ausbeute ist nicht sehr gut, denn das Tetramethylbenzidin ist eben nicht das einzige Oxydationsprodukt; man erkennt dies schon daraus, dass nach der Gleichung



mit 1 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin die beste Ausbeute erzielt werden müsste, während in Wirklichkeit die Anwendung von 2—3 Farad sich als vorteilhafter erweist. Das kommt nicht etwa davon her, dass der anodische Sauerstoff unverbraucht entweicht; im Gegenteil ergaben Gasmessungen eine sehr gute Stromausnützung. Bei dieser Gelegenheit aber liess sich feststellen, dass stets erhebliche Mengen von Kohlendioxyd, etwas Kohlenoxyd, sowie Stickstoff (der nur am Anfang der Versuche noch mit Luftstickstoff vermischt war) entwichen, was eine gleichzeitig verlaufende, tiefgreifende zerstörende Oxydation des Dimethylanilins beweist.

Bei einem grossen Oxydationsversuch mit 363 gr Dimethylanilin wurde das Basengemisch im Vakuum destilliert; nach Entfernung von 190 gr unverändertem Dimethylanilin stieg der Siedepunkt, und es konnte aus einer Fraktion von 200—210° (10 mm) (in den höhern Fraktionen folgt Tetramethylbenzidin, dann ein dunkelrotes Harz, und es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand) in kleiner Menge eine Base vom Smp. 86—87° isoliert werden, die aus Alkohol Blättchen des quadratischen Systems ergab; ähnlich krystallisierte sie aus Amylalkohol und aus Aceton. Mit Ferrichlorid gibt sie in alkoholischer Lösung eine hellgrüne Färbung, die aber zum Unterschied von der mit Tetramethylbenzidin erhaltenen auch beim Ansäuern mit Salzsäure bestehen blieb.

0,1479 gr Subst. gaben 0,4387 gr CO₂ und 0,1411 gr H₂O

0,1739 gr Subst. gaben 17,5 cm³ N₂ (19°, 739 mm)

C₁₇H₂₂N₂ Ber. C 80,26 H 8,72 N 11,02 %

Gef. „ 79,92 „ 8,52 „ 11,40 %

Der Analyse und dem Verhalten nach handelt es sich um (noch nicht ganz reines) Tetramethyl-diamino-diphenylmethan (CH₃)₂N·C₆H₄·CH₂·C₆H₄·N(CH₃)₂. Allerdings schmilzt reines Tetramethyl-diamino-diphenylmethan bei 90°, aber der Mischschmelzpunkt mit einem synthetisch dargestellten Präparat ging nicht unter 86° herunter, und ein Vergleich beider Körper, des elektrochemischen und eines nach *Biehringer*¹⁾ dargestellten synthetischen Präparates ergab volle Übereinstimmung des Verhaltens gegenüber Ferrichlorid, Braunstein in

¹⁾ J. pr. [2] 54, 240 (1896).

essigsaurer Lösung, Natriumnitrit in salzsaurer Lösung, Chloranil in alkoholischer Lösung, und bezüglich der Krystallform. Es mag bei dieser Gelegenheit daran erinnert werden, dass *E. Bamberger* und *P. Leyden*¹⁾ durch Erhitzen von Dimethylanilinoxid neben vielen anderen Produkten ebenfalls Tetramethyl-diamino-diphenylmethan erhielten, das auch zunächst bei 85°, dann bei 89° schmolz. Dass jene Bildungsweise in einem inneren Zusammenhang mit der elektrochemischen steht, wird sich aus dem zweiten Abschnitt dieser Arbeit ergeben. In beiden Fällen entsteht offenbar intermediär Formaldehyd, der sich dann mit unverändertem, überschüssigem Dimethylanilin kondensiert; vom Nachweis des Formaldehyds bei der Elektrolyse wird noch die Rede sein.

Anhangsweise sei hier mitgeteilt, dass sich Diäthylanilin bei der elektrochemischen Oxydation an Bleisuperoxydanoden ähnlich wie Dimethylanilin verhält, mit dem Unterschiede, dass die Reaktion viel einfacher und fast ohne Nebenprodukte verläuft und nur Tetraäthylbenzidin liefert.

B. Oxydation an Platinanoden.

Da schon *Michler* und *Pattinson*²⁾ gefunden haben, dass Dimethylanilin bei der Oxydation mit Bleidioxid in schwefelsaurer Lösung in geringer Menge Tetramethylbenzidin liefert, so könnten die bisher beschriebenen Oxydationen nur als die elektrochemische Nachahmung jenes rein chemischen Versuchs erscheinen; nicht die Chromsäure, wie *W. Löb* annahm, sondern das Bleidioxid wäre das wirksame Oxydationsmittel, das jeweils elektrochemisch regeneriert würde. Eine derartige Auffassung trägt aber dem Umstande nicht Rechnung, dass der anodische Sauerstoff stets, unabhängig von der Natur der Anode, eine äusserst intensive Wirkung ausübt; sie kommt im vorliegenden Falle durch den gleichzeitig eintretenden Abbau, sowie durch den verwickelten Verlauf des Oxydationsprozesses zur Geltung, der neben den bisher isolierten Körpern noch höher molekulare Kondensationsprodukte liefert.

Dass aber das Dimethylanilin durch anodischen Sauerstoff in spezifischer und charakteristischer Weise oxydiert wird, ergab sich namentlich durch die Untersuchung der Oxydation an Platinanoden.

Als Anode diente ein Platintiegel, dessen benetzte Oberfläche 76,7 cm² mass; die Kathode bestand aus einem rotierenden Bleikolben. Die Stromstärke wurde auf Grund vieler Vorversuche auf 1,5 Amp. ein-

¹⁾ B. 34, 12 (1901).

²⁾ B. 14, 2163 (1881).

gestellt, so dass eine Stromdichte von ca. 0,02 Amp./cm² herrschte. Der Elektrolyt bestand aus 9,7 gr Dimethylanilin in 60 cm³ 2-n. Schwefelsäure. Da es sich herausstellte, dass oft Störungen an der Kathode durch Abscheidung festen Tetramethylbenzidins infolge der Verarmung an Schwefelsäure auftraten, so wurde das Verhältnis von 3 Val. Säure auf ein Mol. Base gewählt und tüchtig gerührt. Die Dauer der Elektrolyse war 172 Minuten, entsprechend 258 Amp.-Min. oder 2 Farad auf ein Mol. Dimethylanilin; die Temperatur wurde durch äussere Kühlung des Platintiegels auf ca. 10° gehalten. Wie an Bleidioxydanoden, so sieht man auch hier sofort Färbungen auftreten, zuerst in rascher Folge gelb und braun, dann längere Zeit blau, und schliesslich bei fortgesetzter Elektrolyse braun.

a) *Isolierung des Tetramethylbenzidins.*

Das Hauptprodukt der elektrolytischen Oxydation ist auch in diesem Falle, ohne Bleidioxydanode, das Tetramethylbenzidin. Um es zu isolieren, alkalisiert man mit Ammoniak, treibt das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf über, und bekommt im Kolben eine dunkle harzige Masse, die nach nochmaliger Lösung in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak trocken, wenngleich noch gefärbt erscheint. Die Ausbeuten an solchem rohen Tetramethylbenzidin bei verschiedener Elektrolysendauer sind in folgender Tabelle zusammengestellt; es kamen jeweils 19,4 gr Dimethylanilin in Anwendung:

Strommenge in Farad pro 1 Mol Dimethylanilin	regeneriertes Dimethylanilin in gr	Tetramethylbenzidin		Summe der erhaltenen Prod.	
		in gr	in % ¹⁾	in gr	in % ¹⁾
1	14,5	4,8	24,7	19,3	99,5
1,5	10,0	5,8	29,9	15,8	81,4
2	8,9	6,2	31,9	15,1	77,8
3	6,0	8,1	41,7	14,1	72,7

Wie man sieht, hält sich die Zerstörung der organischen Stoffe an Platinanoden in mässigen Grenzen. Direkte Messungen ergaben die auffallende Tatsache, dass bis zu 10 Farad auf 1 Mol. Dimethylanilin angewandt werden müssen, bevor erhebliche Mengen von Kohlendioxyd entweichen, während an Bleidioxydanoden solches von Anfang an nach-

¹⁾ Bezogen auf die angewandten 19,4 gr Dimethylanilin.

weisbar ist; dafür lässt sich an Platinanoden die Bildung von Formaldehyd durch den Geruch leicht konstatieren.

b) *Isolierung der Base Smp. 57°.*

Das Tetramethylbenzidin ist aber weder das einzige noch das interessanteste Produkt der Oxydation. Von der naheliegenden Vermutung ausgehend, dass unter den Oxydationsprodukten auch phenolartige Stoffe stecken, wurde die Aufarbeitung unter Verzicht auf Isolierung des Tetramethylbenzidins so durchgeführt, dass sämtliche in Wasser unlöslichen Basen zugleich mit den Sulfationen durch Fällung mit Bariumhydroxyd in geringem Überschuss (bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Phenolphthalein) in den Niederschlag gebracht wurden, der sofort abgesaugt wurde. Aus dem heissen Filtrat wurde das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlendioxyd entfernt, und damit ein neues Filtrat erhalten, in dem im wesentlichen nur noch die in Wasser löslichen Produkte der elektrolytischen Oxydation steckten. Ihre Gegenwart verriet sich durch die rasch eintretende Dunkelfärbung dieser Lösung, die beim Eindampfen auf dem Wasserbad eine zersetzte, schwarze klebrige Masse liefert, die sich in verdünnten Säuren mit blauer Farbe löst und mit Ammoniak wieder gefällt werden kann. Wegen der grossen Empfindlichkeit der vorhandenen Stoffe dampft man im evakuierten Fraktionierkolben auf dem Wasserbad unter Einleitung eines Kohlendioxydstroms durch die Siedekapillare rasch ein, wobei noch etwas gelöstes Dimethylanilin mit dem Wasser übergeht, und erhält einen dunkelbraunen öligen dickflüssigen Rückstand, der in Äther völlig unlöslich ist, aber mit Hilfe von Alkohol in einen kleineren Fraktionierkolben übergeführt werden kann und, nach Entfernung des Alkohols bei ca. 60 mm Druck in schwachem Kohlendioxydstrom, im Vakuum aus einem Ölbad oder Salpeterbad destilliert wird. Dabei erhält man neben einem Rest von Dimethylanilin unter 11 mm Druck zwischen 190 und 200° ein hellgelbes Öl, das in der Vorlage erstarrt, und das, aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 57° aufweist. Über-raschenderweise ist nun dieser Körper in Wasser nicht löslich, wohl aber in Äther; die Eigenschaften des ursprünglich aus der wässrigen Lösung erhaltenen Produktes sind also durch die Destillation im Vakuum tiefgreifend verändert worden. Der neue Stoff ist eine Base und löst sich in wässrigen Säuren leicht auf; die freie Base sowohl als namentlich ihre Lösung in Säuren ist ungemein empfindlich gegen oxydierende Einflüsse und färbt sich dabei blau. Wir kommen später nochmals auf diese Erscheinung zurück, und möchten hier nur darauf hinweisen, dass

es mit ihrer Hilfe möglich ist, kleine Mengen der Base Smp. 57° in dem beim Konzentrieren des Filtrats vom Bariumcarbonatniederschlag überdestillierenden Wasser nachzuweisen.

Die Destillation des dickflüssigen Rückstands verläuft leider nichts weniger als glatt, und die Ausbeuten an krystallisierbarer Base waren anfänglich äusserst bescheiden. Stets bleibt im Destillierkolben ein Rückstand von schwarzen hochsiedenden Zersetzungs- und Kondensationsprodukten in Form eines spröden Harzes, mit dem nichts anzu- fangen ist (bis zu 6 gr aus 19,4 gr Dimethylanilin).

Dazu tritt aber ein noch viel schlimmerer Übelstand, der oft zum Verluste ganzer Versuchsansätze führte, nämlich die Neigung des Roh- produktes, bei der Destillation im Vakuum bei einer Badtemperatur von 180—220° sich explosionsartig zu zersetzen, im schlimmsten Fall unter hörbarem Knall und unter Zertrümmerung des Kölbchens, gewöhn- lich nur unter Aufblähen und Übersäumen einer schwarzen teerartigen Masse, wobei deutlich die Bildung von Wasserdampf wahrgenommen wird; die Zersetzungsprodukte zeichnen sich durch einen sehr üblen Geruch (ähnlich faulendem Kohl) unvorteilhaft aus.

Rein zufällig wurde nun gelegentlich beobachtet, dass die unan- genehmen Explosionen seltener auftraten, wenn der dickflüssige Ein- dampfungsrückstand der wässrigen von den Bariumsalzen abfiltrierten Lösung nicht sofort der Destillation im Vakuum unterworfen wird. Bei systematischen Versuchen zeigte es sich, dass das Stehenbleiben am wirksamsten ist, wenn man den fertigen Eindampfungsrückstand in Alkohol aufnimmt; gleichlanges Aufbewahren anderer Elektrolyte in der ursprünglichen schwefelsauren Lösung oder nach Fällung mit Barium- hydroxyd hat geringen Erfolg. Die Ausbeute an Base Smp. 57° aus je 19,4 gr Dimethylanilin betrug beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung des Eindampfungsrückstandes

nach 10 Tagen	nach 20 Tagen	nach 30 Tagen
0,31 gr	0,50 gr	0,70—0,91 gr

Eine 30 Tage lang gestandene Portion gibt keine Explosion mehr.

c) Zusammensetzung und Eigenschaften der Base Smp. 57°.

Die Base ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol leicht, in Wasser vollkommen unlöslich. Das Umkrystallisieren gelingt am besten aus reinem Alkohol oder aus alkoholischer Lösung unter Zusatz von Wasser; man muss Übersättigung und zu hohe Tempe- ratur (die zur Abscheidung von Öltropfen führt) vermeiden. Gewöhnlich

erhält man die Base in langen Nadeln; aus konzentrierten Lösungen bilden sich bei ruhigem Stehen schöne grosse Tafeln. Eine krystallographische und optische Untersuchung ergab, dass beide Formen monoklin und krystallographisch identisch, nur habituell verschieden sind. Der Smp. liegt bei 57°, der Sdp. bei 195° unter 11 mm Druck.

- I. 0,1915 gr Subst. gaben 0,5607 gr CO₂ und 0,1390 gr H₂O (*J. Müller*)
 II. 0,1577 gr Subst. gaben 0,4597 gr „ und 0,1166 gr „
 III. 0,2991 gr Subst. gaben 0,6390 gr „ und 0,1560 gr „
 IV. 0,2137 gr Subst. gaben 22,1 cm³ N₂ (20°, 745 mm) (*J. Müller*)
 V. 0,1362 gr Subst. gaben 14,4 cm³ „ (11°, 743 mm)
 VI. 0,3405 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 30,45 cm³ 0,1-n. HCl

C ₁₅ H ₁₈ N ₂ ¹⁾	Ber. C	79,60	H	8,02	N	12,38 %
	Gef. „	I. 79,85	„	8,12	„	IV. 11,81 %
	„ „	II. 79,50	„	8,26	„	V. 12,39 %
	„ „	III. 79,57	„	7,97	„	VI. 12,53 %

0,6608 gr Subst. gaben in 18,72 cm³ Benzol eine Siedepunkterhöhung von 0,488°
 (Konstante 3280).

Mol.-Gew. Ber. 226,24 Gef. 236

Die auffälligste und schönste Reaktion der Base Smp. 57° ist die intensive Blaufärbung, die sie in alkoholischer oder noch besser in mineralsauer-wässriger Lösung mit Spuren von Ferrichlorid oder anderen

¹⁾ Es muss dazu bemerkt werden, dass bei so hochmolekularen Stoffen die Elementaranalysen nicht mit Sicherheit auf die Formel schliessen lassen. Obige Zahlen wären allenfalls auch noch vereinbar mit der Zusammensetzung C₁₆H₂₀N₂ des Tetramethylbenzidins (Ber. 79,94 % C, 8,39 % H, 11,67 % N, Mol.-Gew. 240,18). Die Analysen der vorliegenden Base geben leicht zu niedrige Werte für C und H, offenbar infolge ihrer Flüchtigkeit.

Bei der Diskussion der Formel und der Struktur der Base wurde darum auch die Möglichkeit geprüft, ob es sich um das dem Tetramethylbenzidin isomere Tetramethyldiphenylin handle; das dritte in Betracht kommende Isomere, das Tetramethyl-1,1'-diaminodiphenyl, scheidet von vornherein aus, da es nach *Hugo Keller* (Diss. München 1911) bei 73° schmilzt. Das Tetramethyldiphenylin wurde von *P. Reuland*, B. 22, 3016 (1889), beschrieben; es schmilzt nach seiner Angabe bei 51–52° und zeigt Blaufärbung mit Chloranil. Zur Prüfung der Hypothese wurde Diphenylin, das uns von der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt war, mit Dimethylsulfat in Tetramethyldiphenylin übergeführt bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (diese ausgezeichnete Methylierungsmethode stammt aus der erwähnten, bei *W. Schlenk* ausgeführten Diss. *H. Keller*). Die erhaltene Base zeigte den Smp. 51–52°, den Sdp. 206–207° (11 mm), lieferte ein hochrotes Pikrat, und gab mit Chloranil eine schmutzigglaue Färbung, aber mit Ferrichlorid keine Reaktion; der Mischschmelzpunkt mit der elektrolytischen Base ging auf 19–21° herunter. Die elektrolytische Base ergibt mit Spuren von Ferrichlorid intensive Blaufärbung, aber kein Pikrat; mit Chloranil färbt sie sich ebenfalls blau. Der Vergleich hat also zur Evidenz erwiesen, dass die beiden Basen nicht identisch sind.

Oxydationsmitteln (z. B. mit Brom, von dem ein Überschuss Grünfärbung erzeugt), auch schon mit Luftsauerstoff gibt. In konz. Säuren z. B. konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, erhält man mit Ferri-chlorid eine intensiv braunrote Färbung; überschichtet man dann vorsichtig mit Wasser, so schlägt in der überstehenden verdünnten Lösung die Farbe in Blau um. Es ist bisher nicht gelungen, diese intensiv gefärbten Stoffe in krystallisiertem Zustand zu fassen.

Perchlorat der Base $C_{15}H_{18}N_2$. Die Base ist nur schwach und bildet daher mit schwachen Säuren keine Salze; so gelang es nicht, ein Pikrat zu erhalten, auch nicht in alkoholischer Lösung.

Durch Verreiben der festen gepulverten Base mit 60-proz. Perchlorsäure entstanden hellblaue Blättchen, die auf Ton getrocknet wurden. Sie schmolzen bei 186—187° und verpufften einige Grade oberhalb heftig.

0,4945 gr Subst. gaben 0,6345 gr Nitronperchlorat¹⁾

0,2188 gr Subst. gaben 0,2915 gr „ „

$C_{15}H_{18}N_2 \cdot HClO_4$ Ber. ClO_4' 30,44 %

Gef. „ 31,24; 31,69 %

Dem Salz haftete offenbar noch etwas freie Perchlorsäure hartnäckig an.

Acetylierung. Die Base $C_{15}H_{18}N_2$ liess sich nicht acetylieren; die einzige Veränderung, die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eintrat, war eine immer zunehmende Blaufärbung.

Methylierung. 0,5 gr der Base $C_{15}H_{18}N_2$ wurden durch heftiges Rühren auf dem Wasserbad mit 5 gr Dimethylsulfat und 5 gr Kaliumcarbonat in 5 cm³ Wasser im Verlauf von anderthalb Stunden in eine wasserlösliche Verbindung verwandelt; aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung fiel auf Zusatz von Kaliumjodid das Jodmethylat aus; das aus Wasser feine, seidenglänzende Blättchen vom Smp. 202° bildet. Der Zusatz von Ferrichlorid bewirkt keine Blaufärbung mehr.

0,3047 gr Subst. gaben 0,1940 gr AgJ

$C_{15}H_{18}N_2 \cdot CH_3J$ Ber. J 34,47 %

Gef. „ 34,48 %

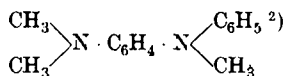
Bei der Destillation im Vakuum spaltet das Jodmethylat wieder Methyljodid ab, und bei 195° unter 11 mm ging die ursprüngliche Base von den ursprünglichen Eigenschaften über. Nach dem Ausfall der Acetylierung und der Methylierung erscheint die Base $C_{15}H_{18}N_2$ als bitertiär, mit der Fähigkeit der Bildung quaternär-tertiärer Additionsprodukte.

¹⁾ Fr. Fichter und Max Schmid, Z. an. Ch. **98**, 141 (1916).

Nitrosierung. Sie gelang nicht glatt, weil erstens die Base selbst durch salpetrige Säure so gut wie durch andere Oxydationsmittel in die blauen Farbstoffe übergeführt wird, und weil zweitens das entstehende Nitrosoderivat offenbar sehr zersetzlich ist. Die durch Nitrosieren bei -10 bis -5° mit der berechneten Menge Kaliumnitrit erhaltene, zuerst blaue, dann schmutzig-grüne salzsaure Lösung gab ausser dunkeln amorphen Produkten beim Extrahieren mit Äther grüne Nadelchen vom ungefähren Smp. $147-149^{\circ}$. Aus der grünen Farbe ist zu schliessen, dass es sich nicht um ein Nitrosamin, sondern um ein im Kern nitrosiertes Derivat handelt.

d) *Struktur der Base $C_{15}H_{18}N_2$ vom Smp. 57° .*

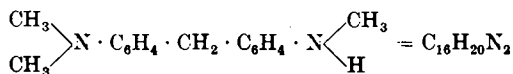
Zieht man in Betracht, dass nach den schönen Untersuchungen von C. Wurster¹⁾ das Tetramethyl-p-phenylendiamin und seine Verwandten eine ganz spezifische Leichtigkeit zur Bildung intensiv blauer Oxydationsprodukte besitzt, so wird man für die Base $C_{15}H_{18}N_2$ eine Formel suchen müssen, die eine analoge Struktur aufweist; man kommt so zu der Annahme eines Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins



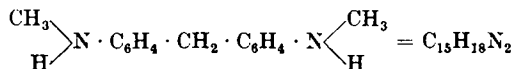
Mit dieser Strukturformel sind alle bisherigen Beobachtungen vereinbar; der Körper muss infolge seiner unsymmetrischen Struktur nur ein Mono-jodmethylat bilden, und infolge der zweiten Phenylgruppe, als Diphenylaminderivat, eine schwache Base sein. Diese zweite Phenylgruppe gewährt aber die Möglichkeit der Einführung eines Nitrosoresstes

¹⁾ C. Wurster und E. Schobig, B. 12, 1807 (1879); vergl. R. Willstätter und Jean Piccard, B. 41, 1458 (1908).

²⁾ Es wurden auch noch zwei weitere, in der Literatur bekannt gewordene Basen mit der vorliegenden verglichen, nämlich das Trimethyldiamino-diphenylmethan



von J. v. Braun, B. 41, 2145 (1908), Smp. 57° , Sdp. $245-246^{\circ}$ (9 mm), gibt keine Blaufärbung mit Ferrichlorid, und das Dimethyl-diaminodiphenylmethan



der Bad. Anilin- und Sodafabrik, DRP. 60011; Frdl. 3, 91, Smp. $56-57^{\circ}$, krystallisiert nur schwer, gibt ebenfalls keine Blaufärbung mit Ferrichlorid.

in den Kern; dass diese Reaktion bei substituierten Diphenylaminen zu zersetzlichen Produkten führt, weiss man aus den Angaben von Cloëz¹⁾ über das Nitroso-methyl-diphenylamin.

e) *Theorie der Bildung des Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins.*

Aus der bisherigen Schilderung geht hervor, dass bei der elektrochemischen Oxydation des Dimethylanilins an Bleidioxidanoden neben Tetramethylbenzidin das Tetramethyl-diamino-diphenylmethan, an Platinanoden neben Tetramethylbenzidin das Trimethyl-phenyl-p-phenylen-diamin entsteht. Allerdings ist die Bildung der beiden Basen nicht ausschliesslich an die beiden genannten Anodenmaterialien geknüpft; so liess sich bei dem oben erwähnten grossen Versuch an Bleidioxidanoden etwas Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin nachweisen, und andererseits kann man auch beim Arbeiten an Platinanoden durch Alkalisieren mit Natronlauge und Extrahieren mit Äther kleine Mengen von Tetramethyl-diamino-diphenylmethan durch die Farbreaktion mit Ferri-chlorid auffinden. Aber in grossen Zügen lässt sich doch daran festhalten, dass das Anodenmaterial für den Verlauf der vorliegenden Oxydation entscheidend ist, und zwar nicht nur bezüglich der beiden typischen Endprodukte, sondern in dem Sinne, dass Bleidioxid einen weitergehenden oxydativen Abbau hervorruft als Platin, an dem reichlichere Ausbeuten der interessanten Stoffe entstehen.

Man macht nun allgemein bei der elektrochemischen Oxydation organischer Verbindungen die Erfahrung, dass Platinanoden die Bildung von Peroxyden begünstigen; solche Peroxyde spielen eine dominierende Rolle für die Erklärung der auffallendsten elektrochemischen Oxydationen, wie der *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthese²⁾, der Bildung von Benzaldehyd aus Toluol³⁾, und von p-Nitrobenzylalkohol aus p-Nitrotoluol⁴⁾. Auch beim Dimethylanilin ist die Bildung eines Peroxyds möglich, denn das von *E. Bamberger*⁵⁾ und seinen Schülern entdeckte und untersuchte Dimethylanilinoxid weist den Charakter eines solchen auf: es entsteht aus Dimethylanilin durch die Einwirkung von Hydroperoxyd oder *Caro'scher* Säure, d. h. von Oxydationsmitteln, die erfahrungsmässig ähnlich wirken wie Platinanoden.

¹⁾ C. R. **124**, 898 (1897).

²⁾ *Fr. Fichter* und *Ed. Krummenacher*, *Helv.* **1**, 146 (1918).

³⁾ *Fr. Fichter* und *Eldor Uhl*, *Helv.* **3**, 22 (1920).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *Gérald Bonhôte*, *Helv.* **3**, 395 (1920).

⁵⁾ *B.* **32**, 342, 1882 (1899); *B.* **34**, 12 (1901); **35**, 1082 (1902); **39**, 4285 (1906).

In der Tat würde die Annahme von Dimethylanilinoxyd als Elektrolysenprodukt auf einen Schlag verschiedene Beobachtungen erklären und eine grosse Schwierigkeit lösen. Dimethylanilinoxyd ist eine starke Base, die in Äther unlöslich ist; seine Salze zeichnen sich durch bitteren Geschmack aus. Destilliert man es, so zersetzt es sich in äusserst verwickelter Weise unter Bildung einer grossen Zahl verschiedener Stoffe, die alle nicht mehr den Charakter von Aminoxyden tragen und darum nun in Äther löslich sind.

Genau dasselbe aber beobachtet man bei der Oxydation des Dimethylanilinsulfats an Platinanoden. Die oxydierte Lösung schmeckt stark bitter, und das Oxydationsprodukt ist — abgesehen vom Tetramethylbenzidin und vom unverbrauchten Dimethylanilin — in Wasser leicht, in Äther unlöslich. Erst nach der Destillation, deren explosiver Verlauf ebenfalls für ein Superoxyd spricht, werden in Äther lösliche Stoffe erhalten¹⁾.

Ein speziell zu diesem Behuf angestellter, mit aller Sorgfalt durchgeführter Versuch bewies, dass aus der oxydierten Lösung nach dem Alkalisieren mit Ammoniak höchstens Spuren der Base $C_{15}H_{18}N_2$ mit Äther extrahiert werden können.

Nun wurde in Anlehnung an *Bamberger* versucht, aus der elektrolysierten Lösung durch Fällung mit Pikrinsäure Dimethylanilinoxyd zu isolieren. Mit heisser Pikrinsäurelösung erhält man aber ölige, dunkle Fällungen; nur beim Arbeiten in der Kälte gelingt die Abscheidung fester, allerdings amorpher Niederschläge vom ungefähren Smp. 56 bis 60°; vor dem Zusatz von Pikrinsäure wird der Elektrolyt durch Neutralisieren mit Ammoniak, Filtrieren und erschöpfendes Extrahieren mit Äther von unverändertem Dimethylanilin und Tetramethylbenzidin befreit. Aus dem Filtrat der ersten Pikratfällung erhält man durch Eindampfen auf ein Drittel und erneuten Zusatz heisser Pikrinsäurelösung eine kleine Menge (0,1—0,2 gr aus 19,4 gr Dimethylanilin) eines gelb bis orange gefärbten Pikrates vom Smp. 135—137°, das sich beim Vergleich

¹⁾ Noch eine weitere Beobachtung gehört hierher. Bei den ersten Oxydationsversuchen wurde der dunkelgefärbte Elektrolyt vor der weiteren Verarbeitung mit Schwefeldioxyd aufgehellt; die Ausbeuten an Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin gingen aber dadurch sehr zurück, so dass später diese Reduktion unterblieb. Nach *E. Bamberger* und *Fred. Tschirner* (B. 32, 1882 [1899]) wird Dimethylanilinoxyd durch Schwefeldioxyd tiefgreifend verändert, so dass dieses Verhalten durchaus verständlich erscheint. Das oben empfohlene längere Stehen des Elektrolysenprodukts vor der Destillation ist so aufzufassen, dass während der Ruhezeit dieselbe Reaktion sich abspielt wie bei der Destillation, aber langsam und ohne stürmische Zersetzung.

mit einem synthetischen Präparat als Dimethylanilinoxyd-pikrat erwies (Misch-Smp. 132—133°).

0,1576 gr Subst. gaben 21,76 cm³ N₂ (22°, 742 mm)

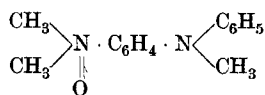
C₁₄H₁₄O₈N₄ Ber. N 15,38 %

Gef. „ 15,18 %

Damit ist wohl bewiesen, dass Dimethylanilin durch Oxydation an Platinanoden in Dimethylanilinoxyd¹⁾ übergeführt werden kann (wozu gerade 2 Farad auf 1 Mol. nötig sind); aber es ist kaum angängig anzunehmen, das Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin entstehe direkt aus Dimethylanilinoxyd. Denn in den zahlreichen Zersetzungversuchen, die *E. Bamberger* und seine Schüler²⁾ mit Dimethylanilinoxyd angestellt haben, trat kein Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin auf, und auch bei einem Versuche, nach *E. Bamberger* dargestelltes Dimethylanilinoxyd nach der oben beschriebenen Methode im Vakuum zu destillieren, wurde nicht die geringste Andeutung einer mit Ferrichlorid sich blau färbenden Base erhalten.

Das amorphe, schwerer lösliche Pikrat vom ungefähren Smp. 50 bis 60° muss also die Muttersubstanz des Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins enthalten, vielleicht neben Dimethylanilinoxypikrat; dass dies der Fall ist, geht daraus hervor, dass die aus dem Pikrat über das Chlorhydrat mit Hilfe von Silberoxyd dargestellte schwarze Base ihrerseits bei der Destillation im Vakuum unter den bekannten Erscheinungen ziemlich glatt die krystallisierte Base Smp. 57° lieferte; aus 3 gr Chlorhydrat entstanden 0,31 gr Trimethylphenyl-p-phenylendiamin.

Nun muss der Umstand in Betracht gezogen werden, dass das Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin eine Dimethylaminogruppe enthält, und demgemäss selbst ein Aminoxyd liefern können muss; dieses



könnte im Elektrolysenprodukt vorliegen. Dann müsste aber eine einfache Reduktion vom Aminoxyd zur Base selbst führen. Allein Versuche in dieser Richtung mit Zinn und Salzsäure und mit Schwefelammonium

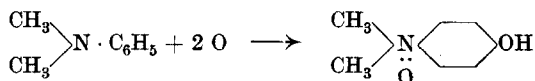
¹⁾ Bei der grossen Ähnlichkeit zwischen der biochemischen und elektrochemischen Oxydation ist es nicht unwichtig, darauf hinzuweisen, dass *A. Suwa* (Pflügers Arch. d. Physiol. **128**, 425; **129**, 231 [1909]) im Muskelextrakt des Dornhais Trimethylaminoxyd gefunden hat.

²⁾ *E. Bamberger* und *P. Leyden*, B. **34**, 12 (1901).

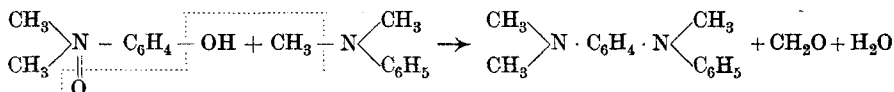
ergaben nur so geringe Spuren des Trimethylphenyl-p-phenylendiamins, dass auch eine solche Annahme von der Hand zu weisen ist.

Am plausibelsten ist die Anschauung, das fragliche Aminoxydgemisch enthalte ein besonderes, gerade für die elektrochemische Oxydation charakteristisches Zwischenprodukt. Das aus dem rohen Pikrat dargestellte Chlorhydrat ist leider ebenfalls amorph und dunkel gefärbt, so dass auf seine Analyse nicht zu viel Wert zu legen ist, um so mehr, als es auch bei monatelangem Stehen im Vakuumexsiccator immer noch an Gewicht abnahm. Aber der dabei gefundene Chlorgehalt von 22,38 % liegt so hoch, dass nur eine Base mit einem Phenylrest in Frage kommt, vorausgesetzt, dass das Salz einsäurig ist.

Alle diese Überlegungen führen nun zu folgender Arbeitshypothese: Dimethylanilin wird einerseits oxydiert am tertiären Stickstoff, andererseits im Kern, und liefert so das Aminoxyd des p-Dimethylaminophenols



Das letztere erleidet bei der Destillation eine tiefgreifende Zersetzung (darum der reichliche undestillierbare Rückstand), wobei, teilweise wenigstens, eine Kondensation des Kernes mit dem stets vorhandenen unangegriffenen Dimethylanilin eintritt

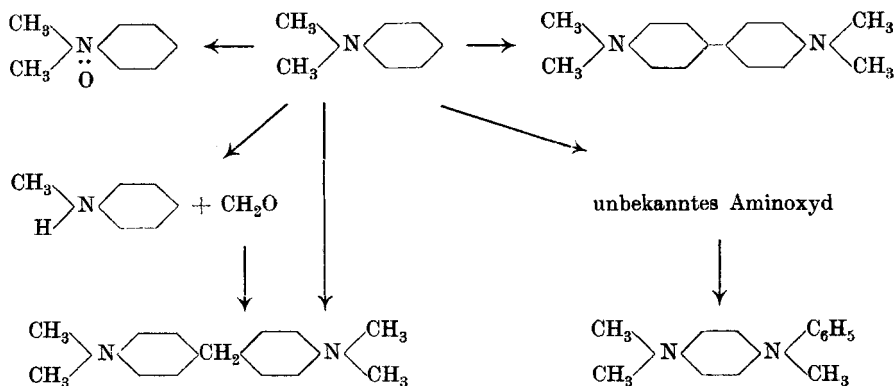


Dass ein derartiger Angriff der Methylgruppen des Dimethylanilins unter den vorliegenden Bedingungen durchaus möglich ist, lehrt der bei der Aufarbeitung der Elektrolyse beobachtete Geruch nach Formaldehyd, sowie der leicht zu erbringende Nachweis von Monomethylanilin im regenerierten Dimethylanilin. Bei der grossen Oxydierbarkeit des Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamins ist es sehr wichtig, dass nicht die Base selbst, sondern ihre aminoxydartige, oxydationsbeständige Muttersubstanz bei der Elektrolyse entsteht. Die Blaufärbung des Elektrolyten rührt wohl nicht vom Trimethyl-phenyl-p-phenylendiamin her, sondern ist eher auf die Anwesenheit von Tetramethyl-diaminodiphenylmethan (das mit $\text{PbO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ blau wird) oder auf die gleichzeitige gegenseitige Einwirkung von Formaldehyd, Dimethylanilin und Oxydationsmittel¹⁾ zurückzuführen.

¹⁾ Reaktion auf Formaldehyd, vergl. *S. Reich et H. O. Serpek*, *Helv.* **3**, 139 (1920).

Da, wie oben geschildert, im Elektrolysenprodukt auch Dimethylanilinoxid (als Pikrat isoliert) nachweisbar ist, so muss noch die Möglichkeit erörtert werden, ob alle Elektrolysenprodukte aus Dimethylanilinoxid als primärer Oxydationsstufe hervorgehen; das ist denkbar, weil Tetramethylbenzidin und Tetramethyl-diamino-diphenylmethan ihrerseits unter den von *E. Bamberger* und *P. Leyden* studierten Zersetzungsprodukten des Dimethylanilinoxids vorkommen. Ein derartiger Verlauf ist aber nicht eben wahrscheinlich, weil dann nicht einzusehen ist, warum Bleidioxydanoden und Platinanoden verschiedene Produkte ergeben. Das von Anfang an als solches nachweisbare Tetramethylbenzidin dürfte somit auch bei der Elektrolyse, wie mit so vielen andern Oxydationsmitteln, aus Dimethylanilin direkt entstehen; diese Reaktion entspricht der ebenfalls elektrochemisch realisierbaren Bildung von p-Diphenol aus Phenol¹⁾.

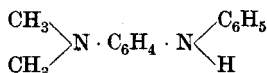
Eine schematische Zusammenstellung sämtlicher Oxydationsprodukte ergibt



Dass das Tetramethyl-diamino-diphenylmethan leichter an Bleidioxydanoden entsteht, hat seinen Grund wohl darin, dass dort das unangegriffene Dimethylanilin nicht in Dimethylanilinoxid übergehen kann und darum der Kondensation mit dem Formaldehyd eher anheimfällt.

f) Versuch zur Synthese des Trimethylphenyl-p-phenylendiamins.

O. Fischer und *L. Wacker*²⁾ haben durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenylhydrazin das Dimethylphenyl-p-phenylendiamin



¹⁾ *Fr. Fichter et Emile Brunner*, Bl. [4] 19, 281 (1916).

²⁾ B. 21, 2612 (1888)

erhalten, Blättchen aus Ligroin, Sdp. 207° unter 11 mm, Smp. 130°, dessen Salze ebenfalls mit Ferrichlorid die blaue Farbreaktion, aber weniger intensiv, zeigen. Aber die Methylierung gelingt nur sehr schwer; trotz der Einwirkung eines 10-fachen Überschusses von Dimethylsulfat und 30-proz. Natronlauge während 48 Stunden wurde im wesentlichen nur die Dimethylaminogruppe in die quaternäre Base verwandelt, ohne dass die Phenylaminogruppe reagiert hätte. Die beste Probe von Jodmethylat aus zahlreichen Versuchen ergab weisse Blättchen vom Smp. 198—199°.

0,2773 gr Subst. gaben 0,1786 gr AgJ	
C ₁₅ H ₁₉ N ₂ J (quaternär-sekundär)	Ber. J 35,48 %
C ₁₆ H ₂₁ N ₂ J (quaternär-tertiär)	Ber. „ 34,47 %
	Gef. „ 34,81 %

Das Jodmethylat, mit Natronkalk im Vakuum destilliert, gab ein Basengemisch vom Smp. 123—124°, aus dem nur am Rand einige Nadelchen Smp. 57° herauswuchsen, viel zu wenig, um eine genauere Untersuchung zu gestatten.

Über die Fortsetzung dieser sowie über synthetische Versuche in anderer Richtung soll gelegentlich später berichtet werden.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1921.

Polysaccharide XIV. Zur Kenntnis der Amylosen

von

P. Karrer und Elisabeth Bürklin.

(I. I. 22.)

Aus dem Abbau der β -Hexamylose mit Acetylbromid und aus der Zusammensetzung der Natriumhydroxyd- β -hexamylose hat der eine von uns früher den Schluss gezogen, dass die β -Hexamylose eine polymere Form eines Disaccharid-anhydrids darstellen muss und nicht diejenige eines Trisaccharid-anhydrids. Um darüber weitere Klarheit zu gewinnen, haben wir nun die durch Acetylierung der β -Hexamylose hergestellte sogenannte Triamylose in den Kreis unserer Untersuchung einbezogen. Dieselbe ist in Wasser von 20° recht schwer löslich, was der Grund gewesen sein mag, warum *Pringsheim* sich auf die Molekulargewichtsbestimmung der acetylierten Triamylose beschränkt und eine solche mit der freien Triamylose nicht vorgenommen hatte.

Die „Triamylose“ stellten wir genau nach der Vorschrift von *H. Pringsheim* her.

Die aus ihrer Acetylverbindung isolierte und öfter umkrystallisierte Triamylose wurde hierauf im Verhalten gegen Acetylbromid geprüft. Wir fanden, dass aus ihr bei 0° bis + 5° mit Acetylbromid und sehr wenig Eisessig genau dieselbe Menge Acetobrom-maltose und Heptacetyl-maltose gebildet wird, wie aus der entsprechenden Menge Maltose selbst; die Triamylose verhält sich in dieser Beziehung wie α -Diamylose, β -Hexamylose oder *Zulkowsky'sche* Stärke. Aus 1 gr Triamylose erhielten wir 0,533 gr reine Heptacetyl-maltose vom Smp. 178°, während nach den Erfahrungen an der Maltose (80% Ausbeute an Acetobrom-maltose, davon maximal 30% des Gewichtes Heptacetyl-maltose) aus 1 gr „Triamylose“ maximal 0,505 gr Heptacetyl-maltose erwartet werden durften, sofern keine Triamylose, sondern eine Verbindung $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$ vorlag. Unsere Acetylbromidsplaltung verlief also besonders glatt und wir konnten in diesem Fall selbst mit der Osazonprobe keine Glucose nach der Acetolyse nachweisen.

Dieser Versuch lehrt, dass die Triamylose kein Trisaccharid-anhydrid, sondern ein Maltose-anhydrid oder eine polymere Form eines solchen sein muss. Wir wollen das Ergebnis der weiteren Untersuchung gleich vorweg nehmen: es hat sich gezeigt, dass die Triamylose identisch ist mit der β -Hexamylose und dass somit bei der Acetylierung der β -Hexamylose mit Essigsäure-anhydrid und wenig Zinkchlorid eine Depolymerisation der β -Hexamylose nicht stattfindet. In allen Eigenschaften stimmt die Triamylose mit der β -Hexamylose überein, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

1. Die Natriumhydroxydverbindung der Triamylose, die wir in der an ähnlichen Körpern schon öfter beschriebenen Weise herstellten, hatte folgenden Natriumgehalt:

$(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_x$ Ber. Na 6,31% Gef. Na 6,72%

2. Der Pankreassaft, mit dem wir α -Diamylose und α -Tetramylose zu reduzierendem Zucker abbauen konnten, der aber die β -Hexamylose nicht angriff, war auch auf die Triamylose ohne Einwirkung.

3. Der Krystallwassergehalt der aus Wasser krystallisierten β -Hexamylose war 14,26%, dies entspricht 9 Mol. Krystallwasser (für $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot 9H_2O$ berechnen sich 14,28% H_2O), wie schon *H. Pringsheim* gefunden hatte. In der in gleicher Weise hergestellten krystallisierten Triamylose fanden wir 14,17% Krystallwasser, somit genau gleich viel.

4. Die Löslichkeit der β -Hexamylose in Wasser von 18° bestimmten wir zu 2,1%; die Löslichkeit der Triamylose war unter denselben Bedingungen 2,2%.

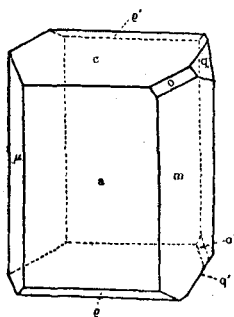
5. Die spez. Drehung der β -Hexamylose ist in reinem Zustand $+157^\circ$ bis 158° . Diejenige der Triamylose fanden wir in einem Präparat $+156,5^\circ$, in einem anderen $+158,4^\circ$, in einem dritten $+158,6^\circ$.

6. Molekulargewichtsbestimmungen der Triamylose lassen sich leider in Wasser nicht genau ausführen; die Löslichkeit ist zu gering und die Ausschläge sind daher zu klein.

7. Die krystallographische Untersuchung der β -Hexamylose und der Triamylose, die in freundlicher Weise durch Herrn Kollegen Prof. P. Niggi und Herrn E. Widmer ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

„Es krystallisieren beide Körper monoklin und zeigen folgende Formen: a {100} (nach welcher der Habitus beider Körper ein tafeliger ist); m {110} und c {001}, ferner μ {1 $\bar{1}$ 0}, q {011}, o {111}, e {10 $\bar{1}$ }. Die Flächen der Zone [001] sind parallel c gestreift.

An den bis jetzt gemessenen Krystallen trat mit der Fläche q (011) nur q' (01 $\bar{1}$) und mit o (111) nur o' ($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$) auf, so dass die monoklin hemimorphe Symmetrie vorzuliegen scheint.



Flächenwinkel:

	<i>Triamylose</i>	<i>β-Hexamylose</i>
a : c Mittel	$69^\circ 05'$	Mittel $69^\circ 06'$
m : m'	$55^\circ 28'$	$55^\circ 32'$

Spaltbarkeit:

<i>Triamylose</i>	<i>β-Hexamylose</i>
nach {010} {001} {100}	nach {010} {001} {100}

Optisches Verhalten:

<i>Triamylose</i>	<i>β-Hexamylose</i>
Gerade Auslöschung auf {100}	Gerade Auslöschung auf {100}
Auf Spaltblättchen parallel {010} :	Auf Spaltblättchen {010} :
Die opt. Achsenebene bildet mit c einen Winkel von ca. 22° im stumpfen Winkel β .	Die opt. Achsenebene bildet mit c einen Winkel von 22° im stumpfen Winkel β .

Auf {010} tritt die spitze, negative Bisektrix (n_α) aus. Der scheinbare Winkel der optischen Achsen beträgt schätzungsweise $50-60^\circ$.

Aus diesen vergleichenden Daten geht klar hervor, dass β -Hexamylose und Triamylose identisch sind, und dass somit die Acetylierung der β -Hexamylose mit Essigsäure-anhydrid-Zinkchlorid ohne Depolymerisation verläuft. Die Unterschiede, die man seinerzeit an den Eigenschaften der β -Hexamylose und Triamylose beobachtet hatte, sind nicht so gross, dass sie nicht auf geringe Verunreinigung oder Zufälligkeiten zurückgeführt werden könnten; sie beschränken sich auf den Krystallwassergehalt, wo *Pringsheim* 12,4 und 13,4% statt wie wir 14,11% gefunden hatte (β -Hexamylose 14,2%), und auf die Werte der spezifischen Drehung, wo *Pringsheim* ca. 152° , wir ca. 157° — 158° fanden (β -Hexamylose 157 — 158°). Dagegen hat schon *Pringsheim* gezeigt, dass die Jod- wie die Bromadditionsprodukte von Triamylose und β -Hexamylose genau dieselbe prozentuale Zusammensetzung haben.

Es bleibt noch die Frage, warum die Molekulargewichtsbestimmung der sogenannten acetylierten Triamylose zu kleine Werte ergeben hatte — auf ihr beruht ja die Auffassung der Verbindung als Triamylose. Wir haben auch an den Acetylverbindungen anderer Anhydrozucker die Beobachtung gemacht, dass deren Molekulargewichtsbestimmung unter Umständen ungenaue oder unrichtige Werte ergibt und werden in einer spätern Mitteilung solche Fälle beschreiben. *Es scheint uns daher angebracht, Molekulargewichtsbestimmungen acylierter Anhydrozucker nur mit Vorsicht zu verwerthen*; diese Warnung ist um so notwendiger, als neuerdings dieses Verfahren zur Ermittlung der Molekelgrösse der Anhydrozucker verschiedentlich benutzt worden ist. Im oben beschriebenen Fall hat es jedenfalls versagt.

Unsere Befunde scheinen uns in verschiedener Hinsicht von allgemeinerem Interesse zu sein.

Erstens verschwindet mit der Triamylose aus der Stärkechemie das letzte Polysaccharid, das aus mehr wie zwei Glucoseresten sich aufbaut. Wir stehen jetzt der Tatsache gegenüber, dass aus Stärke auf allen bisher betretenen Wegen nur Maltose bzw. Maltose-anhydrid und dessen polymere Formen isoliert werden konnten, wie dies die neue Auffassung vom Stärkeaufbau verlangt. Wahrscheinlich ist die β -Hexamylose polymerisationsisomer mit den α -Amylosen. Bemerkenswert bleibt, dass solche Isomere, wie sie die α -Amylosen und β -Hexamylose sind, schon durch Erhitzen in Lösungsmitteln ineinander umgewandelt werden.

Zweitens zeigt der Fall der β -Hexamylose, dass es polymere Anhydrozucker gibt, die sich beim Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und wenig Zinkchlorid nicht depolymerisieren. Dies ist darum von Bedeutung, weil man nach dieser Methode auch Cellulose, Stärke etc.

häufig acetyliert hat, meistens allerdings bei Anwesenheit von etwas grösseren Mengen Zinkchlorid, und geneigt ist, anzunehmen, dass hierbei ein mehr oder weniger tiefer Abbau eintrete. Ost hat aber schon darauf hingewiesen, dass von den zur Acetylierung zugesetzten Katalysatoren Zinkchlorid die Cellulose am wenigsten zerstört, und der Versuch scheint nicht aussichtslos, die Acetylierung so zu leiten, dass ein Abbau überhaupt nicht Platz greift. Es öffnet sich hier ein grösserer Fragenkomplex, auf den wir in einer spätern Abhandlung zurückzukommen beabsichtigen.

Endlich zeigt der Fall β -Hexamylose-Triamylose, wie leistungsfähig unsere Acetylbromidspaltung und Untersuchungsmethode mittelst den Alkalihydroxyd-additionsverbindungen zur Konstitutionsermittlung polymerer Anhydrosucker sind, denn sie waren es ja, die uns zuerst anzeigten, dass die β -Hexamylose keine polymere Triamylose, sondern ein polymeres Maltose-anhydrid sein muss.

Experimenteller Teil.

Da es sich im folgenden um einen Vergleich zwischen der β -Hexamylose und der Triamylose handelt, so verwenden wir für letztere noch die Bezeichnung „Triamylose“; wir wissen nun, dass diese eine über die Acetylverbindung regenerierte β -Hexamylose ist.

Überführung der „Triamylose“ in Heptacetyl-maltose.

1 gr „Triamylose“ wurde mit 10 gr Acetylbromid und 6 Tropfen Eisessig in einem mit eingeschliffenem Kühler und Calciumchloridrohr versehenen Kolben 48 Stunden bei 0° stehen gelassen. Hierbei trat Lösung ein. Dann wurde auf Eis gegossen, die rohe Acetobrommaltose fiel aus. Sie wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und die Ätherlösung nach der Filtration eine halbe Stunde mit Silbercarbonat geschüttelt. Hierauf wurde der Niederschlag, aus Silberverbindungen und Heptacetyl-maltose bestehend, abgenutscht, mit etwas Äther nachgewaschen und nachher zweimal mit Chloroform ausgekocht. Der Chloroformauszug hinterliess beim Eindampfen 0,533 gr reine Heptacetyl-maltose vom Smp. 178°.

In dem Äther, der vom Niederschlag der Heptacetyl-maltose und den Silberverbindungen abgenutscht worden war, suchten wir nach Glucose. Wir verdampften den Äther, liessen den Rückstand zur Verseifung der Acetylverbindungen mit n. Natronlauge stehen und erhitzen hierauf die schwach essigsäure Lösung mit Phenylhydrazin.

Schwer lösliches Glucosazon beobachteten wir dabei nicht. Es können daher bei der Acetylbromidspaltung der Triamylose höchstens sehr kleine Mengen Traubenzucker entstanden sein.

Natriumhydroxyd-additionsverbindung der „Triamylose“.

0,5 gr Triamylose wurden in 3 cm³ reiner, 10-proz. Natronlauge gelöst, die Lösung unter Rühren in ca. 100 cm³ absoluten Alkohol gegossen, das ausgefallene weisse Pulver abgenutscht, dreimal mit absolutem Alkohol nachgewaschen, hierauf in möglichst wenig (ca. 2 cm³) Wasser gelöst und nochmals in gleicher Weise in absolutem Alkohol gefällt. Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd ergab die Analyse folgenden Natriumgehalt:

0,0498 gr Subst. erforderten zur Neutralisation 1,4 cm³ Schwefelsäure
(1 cm³ enthält 0,005095 gr H₂SO₄)

(C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)₃ Ber. Na 6,31 % Gef. Na 6,72 %

Krystallwasserbestimmung in der β-Hexamylose und „Triamylose“.

Beide Präparate waren nebeneinander in derselben Weise aus Wasser krystallisiert, und nachher gleich lang an der Luft getrocknet.

0,1508 gr β-Hexamylose verloren im Trockenschrank bei 105–110°
0,0215 gr H₂O = 14,26 % H₂O

0,1403 gr Triamylose verloren im Trockenschrank bei 105–110°
0,0199 gr H₂O = 14,17 % H₂O

Ber. für (C₁₂H₂₀O₁₀)₃ · 9 H₂O H₂O 14,28 %

Bestimmung der Wasserlöslichkeit von β-Hexamylose und „Triamylose“.

0,5166 gr getrocknete β-Hexamylose wurden bei 18° drei Stunden mit 20 cm³ Wasser auf der Maschine geschüttelt. Ungelöster, getrockneter Rückstand 0,1021 gr
Löslichkeit der β-Hexamylose 2,07 %

0,5166 gr „Triamylose“ wurden mit 20 cm³ Wasser bei 18° drei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Ungelöster, getrockneter Rückstand 0,0708 gr
Löslichkeit im Wasser 2,22 %

Polarisation der Triamylose.

1. Präparat:

0,0900 gr Subst. Gesamtgewicht der wässerigen Lösung 10,314 gr, d=1,003

Rohrlänge 0,5 dm. $\alpha_D^{19} = +0,685^\circ$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+0,685 \times 10,314}{0,5 \times 1,003 \times 0,0900} = +156,5^\circ$$

2. Präparat:

0,1059 gr Subst. Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 11,074 gr, $d = 1,003$

Rohrlänge 1 dm. $\alpha_D^{18} = + 1,52^\circ$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1,52 \times 11,074}{1 \times 1,003 \times 0,1059} = + 158,4^\circ$$

3. Präparat:

$$[\alpha]_D^{16} = + 158,6^\circ.$$

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide XV¹⁾.

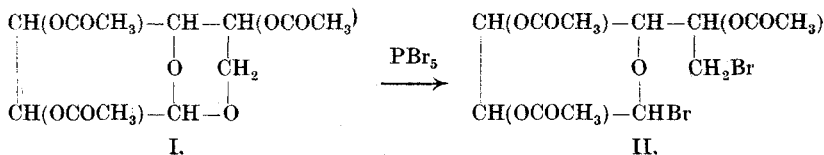
Die Konstitution der Diamylose und des der Cellulose zu Grunde liegenden Anhydrozuckers (Cellosan)

von

P. Karrer und Alex. P. Smirnof.

(2. II. 22.)

Kürzlich haben wir eine neue Methode zur Konstitutionsbestimmung der Anhydrozucker beschrieben²⁾. Sie besteht darin, dass die Sauerstoffbrücke des Anhydrozuckers durch Einwirkung von Phosphor-pentabromid geöffnet wird, wobei an die Kohlenstoffatome, die vorher Ausgangs- und Endpunkte der Sauerstoffbrücke gewesen waren, an Stelle des Sauerstoffs, Bromatome treten. So gab Triacetyl-lävoglucosan (I) mit Phosphor-pentabromid Aceto-1,6-dibromglucose (II)

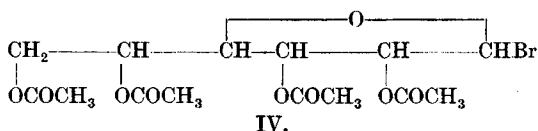
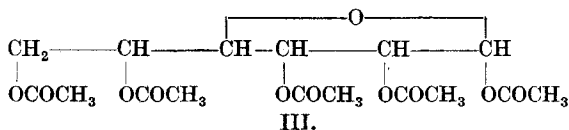


¹⁾ XIV. Abhandlung Helv. 5, 181 (1922).

²⁾ Helv. 5, 124 (1922).

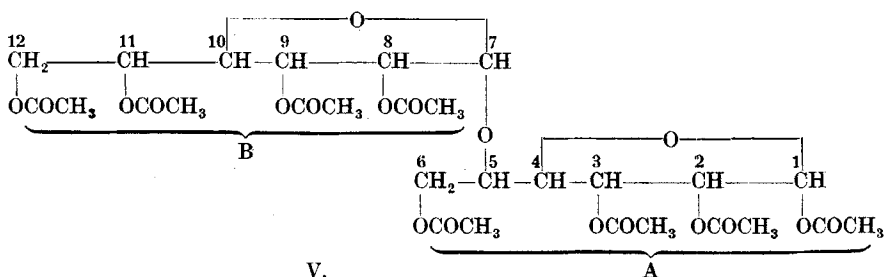
Bevor wir die Reaktion auf kompliziertere Anhydrozucker wie Diamylose, Stärke und Cellulose anwandten, prüften wir das Verhalten der Acetylverbindungen einiger einfacher Zucker gegenüber Phosphor-pentabromid. Die Einwirkung von Phosphorpentabromid dauerte in allen Fällen zwölf Minuten und fand auf dem siedenden Wasserbad statt.

Pentacetylglucose III gab hierbei wohl grosse Mengen Aceto-1-bromglucose IV (ca. 60 %), aber keine sicher nachweisbare Mengen Aceto-1,6-dibromglucose (siehe weiter unten).



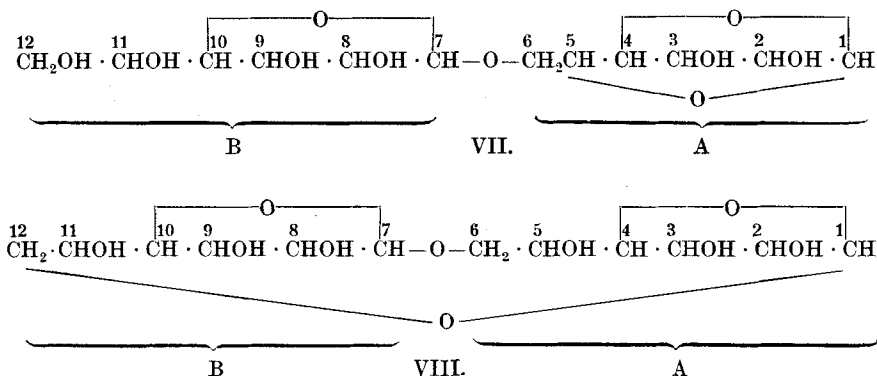
Um festzustellen, dass nicht eine unrichtige oder ungenügende Aufarbeitung des Reaktionsproduktes daran schuld war, dass keine Aceto-1,6-dibromglucose gefunden wurde, setzten wir in weiteren Versuchen der Pentacetylglucose vor dem Umsatz mit Phosphorpentabromid 5 % Acetodibromglucose bei, und liessen hierauf die Reaktion in normaler Weise sich abspielen. Jetzt konnten wir Aceto-1,6-dibromglucose neben der Aceto-1-bromglucose sicher nachweisen. Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass unter den Reaktionsbedingungen, unter denen wir arbeiteten, die acetylierte Hydroxylgruppe 6 der Pentacetylglucose durch Brom nicht, oder nur in äusserst geringem Betrage substituiert wird, und dass als Hauptprodukt Aceto-1-bromglucose auftritt.

Hierauf wurde acetylierte Cellobiose, deren Konstitution V einwandfrei erwiesen ist¹⁾, der Phosphorpentabromid-behandlung aus-



¹⁾ Haworth, Soc. 119, 194 (1921); Karrer und Widmer, Helv. 4, 263, 295 (1921); Bergmann und Schotte, B. 54, 1568 (1921).

speziellen ist es bisher nicht bekannt, ob die Sauerstoffbrücke vom C-Atom 1 nach einem C-Atom desselben Traubenzuckerrestes geschlagen ist (also nach 2, 3 oder 5, wie die Formel VII darstellen will), oder ob die Sauerstoffbrücke nach der zweiten Glucosemolekel, z. B. nach C-Atom 12 (oder 11, 9, 8) führt (Formel VIII):

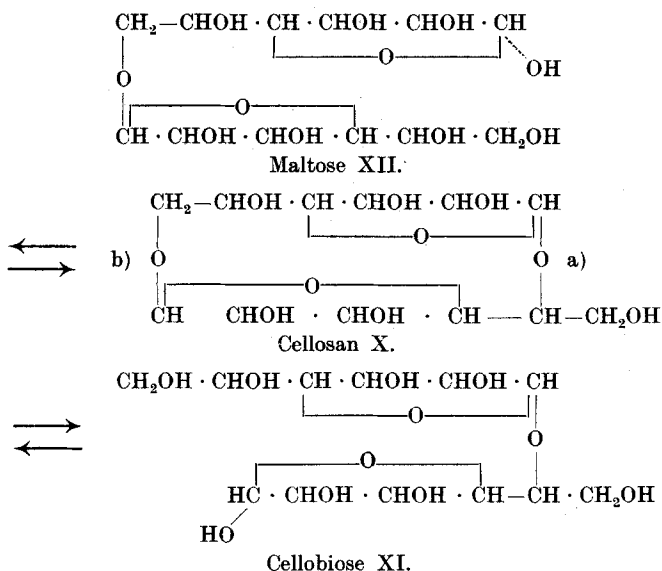


Wie leicht einzusehen ist, können aus einer acetylierten Anhydromaltose, in welcher die Sauerstoffbrücke von 1 nach 2, 3 oder 5 geht, bei der Phosphorpentabromid-spaltung nur eine Aceto-tribromglucose (aus der Hälfte A) und Aceto-1-monobromglucose (aus Hälfte B) entstehen. Eine acetylierte Anhydromaltose, mit der Brücke von 1 nach 8, 9, 11 oder 12, wird dagegen aus der A-Hälfte Aceto-1,6-dibromglucose, aus der B-Hälfte entweder auch Aceto-1,6-dibromglucose (wenn die Brücke von 1 nach 12 führt), oder irgend eine andere Aceto-dibromglucose entstehen lassen müssen; dagegen darf hier keine Aceto-1-monobromglucose sich bilden. Der Versuch hat nun für den zweiten Fall entschieden. Bei der Phosphorpentabromid-spaltung der acetylierten Diamylose bekamen wir Aceto-1,6-dibromglucose, dagegen keine Aceto-1-monobromglucose. Hiermit ist bewiesen, dass in der Diamylose die Anhydrosauerstoffbrücke vom Kohlenstoffatom 1 nach einem solchen des zweiten Glucoserestes (nach 8, 9, 11 oder 12) führt. Wir werden weiter unten wieder darauf zurückkommen.

Die acetylierte Stärke verhält sich beim Umsatz mit Phosphorpentabromid wie acetylierte Diamylose; dies war zu erwarten, da die Stärke eine polymere Form der Diamylose ist. Man erhält also bei der Phosphorpentabromid-spaltung der acetylierten Stärke Aceto-1,6-dibromglucose und keine Aceto-1-monobromglucose. Die Analogie zwischen Stärke und α -Amylosen ist um einen Punkt vermehrt; die

Sie gibt uns aber noch weitere Aufschlüsse.

Es ist aus der Formel leicht ersichtlich, dass das Cellosan, der Anhydrosucker, welcher der Cellulose zugrunde liegt, nicht nur als Anhydrid der Cellobiose XI, sondern auch als Anhydrid der Maltose XII (oder Isomaltose)¹⁾ aufgefasst werden kann.



Je nachdem, an welcher der beiden glucosidischen Bindungen die Spaltung erfolgt, muss Cellobiose oder Maltose (bezw. Isomaltose) sich bilden können.

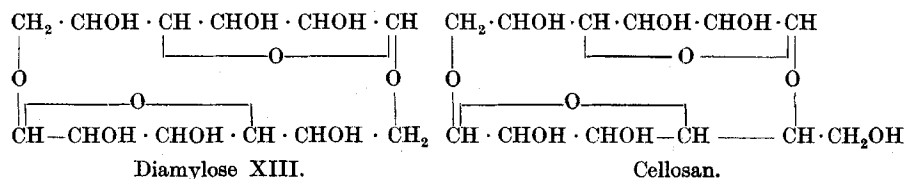
Nun hat man bisher Maltose bei der Hydrolyse der Cellulose nicht erhalten können. Dies ist leicht verständlich. Die Maltose ist so säureempfindlich, dass sie auch aus Stärke durch Säurespaltung kaum rein gewonnen werden kann; man bedient sich darum zu ihrer Darstellung aus Stärke der Fermente. Bei der Cellulose bedarf es bekanntlich noch viel energischerer Hydrolysebedingungen, um reduzierenden Zucker zu erzeugen; hierbei bleibt, wenn man die Acetolyse anwendet, die Cellobiose als Acetat teilweise erhalten; gebildete Maltose muss infolge ihrer grösseren Labilität bei diesem Prozess zerfallen. Wir verstehen jetzt aber sehr gut, warum es nicht gelingt, bei der Acetolyse der Cellulose mehr als 40—43 % Cellobiose-acetat zu isolieren, und warum sich selbst unter Einrechnung der hierbei der Zerstörung anheimfallenden

¹⁾ Die Frage, ob Maltose- oder stereoisomere Isomaltose-bindungen vorliegen, ist noch nicht sicher zu entscheiden; Maltosegruppierung ist indessen aus verschiedenen Gründen wahrscheinlicher.

Octacetyl-cellobiose, nur 50 bis 60% Cellobiose in der Cellulose nachweisen lassen¹⁾: die Spaltung der Cellosanmolekel wird an beiden glucosidischen Bindungen a und b vor sich gehen, an b wohl etwas schneller als an a; es bilden sich also gleichzeitig Cellobiose- und Maltose-derivate, die ersteren bleiben teilweise erhalten, die letzteren werden zerstört. — Auch die Acetyl bromidspaltung der Cellulose bedarf — wie früher gezeigt worden ist²⁾ — so energischer Reaktionsbedingungen, dass Acetobrommaltose nicht gefunden wird: entweder muss man die Reaktion bei 40—45° vornehmen, oder es sind bei dem Acetyl bromidabbau eine so grosse Menge Eisessig und so lange Reaktionsdauer notwendig, dass die allenfalls gebildete Acetobrommaltose sich nicht erhalten kann. Auch die Ausbeute an der viel beständigeren Acetobromcellobiose blieb bei allen Versuchen sehr schlecht.

Durch die Isolierung der Aceto-1,6-dibromglucose aus acetylierter Cellulose ist jetzt auf anderem Wege die Maltosegruppierung (ev. Isomaltosegruppierung) in der Cellulose — unter Umgehung jeder Hypothese — mit Sicherheit festgestellt. Diese Verbindung kann sich überhaupt nur dann bilden, wenn in der acetylierten Cellulose Cellobiose und Maltosebindungen abwechseln. Anhänger der alten Kettenformel der Cellulose werden vielleicht einwenden, dass die Kette aus abwechselnd aneinander gereihten Cellobiose- und Maltosekomplexen bestehen könnte, was das Auftreten der Aceto-1,6-dibromglucose auch verständlich erscheinen liesse. Wir haben indessen keinen Grund, an der gut fundierten Anhydridformel der Cellulose Zweifel zu hegen.

Nachdem die Formel des Cellosans, des Grundkörpers der Cellulose, erkannt ist, kehren wir zur Diamylose, dem Grundkörper der Stärke, zurück. Weiter oben wurde gezeigt, dass die Sauerstoffbrücke, die von 1 ausgeht, nur nach 8, 9, 11 oder 12 führen kann. Die Stellung 1—11 scheidet jetzt aus, denn dadurch würde die Verbindung identisch mit dem Cellosan. Von den Stellungen 1—8, 1—9 und 1—12 kommt unseres Erachtens nur die letzte in Frage (Formel XIII), denn sie allein erklärt die Eigenschaften der Diamylose und der Stärke ausreichend:



¹⁾ Karrer und Widmer, Helv. 4, 174 (1921); K. Freudenberg, B. 54, 767 (1921).

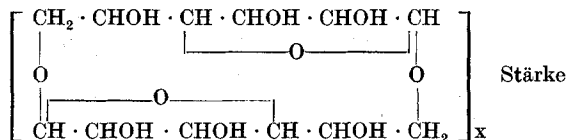
²⁾ Helv. 4, 700 (1921).

Sie zeigt zunächst, warum aus Diamylose (und Stärke) 100 % Maltose erhalten werden können; denn einerlei, an welcher der beiden glucosidischen Bindungen Spaltung vor sich geht, es muss in beiden Fällen Maltose entstehen¹⁾. (Dass die Verhältnisse beim Cellosan anders liegen, wurde oben gesagt.) Diese Diamyloseformel erklärt auch ungezwungen, warum die Diamylose und die Stärke leichter hydrolyisierbar sind als die Cellulose: in der Diamylose ist die Glucosidifizierung mit zwei primären Alkoholgruppen durchgeführt; im Cellosan greift eine Glucosidbindung nach einer sekundären Alkoholgruppe. Möglicherweise haben aber auch sterische Ursachen Einfluss auf die Beständigkeitsverhältnisse der beiden Ringzucker²⁾.

Einem ungemein klaren, und in seiner Einfachheit wunderbaren Prinzip der pflanzlichen Kohlenhydratsynthese stehen wir gegenüber:

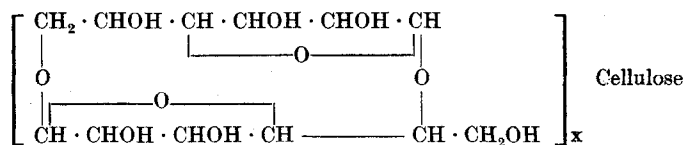
Der Grundkörper der Stärke (und des Glykogens) und der Cellulose ist die Maltose. Durch Anhydrierung zwischen den Hydroxylen 1 und 12 der Maltosemolekel wird die Diamylose, der Grundkörper der Stärke, gebildet; durch Anhydrierung zwischen den OH-Gruppen 1 und 11 bildet sich das Cellosan, das Grundglied der Cellulose. Ein polymerer Zustand der Diamylose ist die Stärke, eine polymere Form des Cellosans die Cellulose. Wie durch eine einfache Umstellung von einzelnen Aminosäuren in den Eiweissmolekeln vom Organismus Eiweissstoffe erzeugt werden, die dem Angriff der Fermente nicht mehr unterliegen, so dass sie als Gerüst-eiweissstoffe Verwendung finden können, so liegt es im Ermessen der Pflanze, durch anders verlaufende Anhydrierung der Maltose statt Reservestoffe (Stärke, Glykogen) Gerüstsubstanz, Cellulose, zu erzeugen. Wir sehen hier an einem neuen Beispiel, mit wie einfachen Mitteln die Natur eine zweckentsprechende Variation hervorzubringen versteht.

Die Formeln der Stärke und der Cellulose sind jetzt, ohne Berücksichtigung der Konfiguration, in folgender Art zu geben:



¹⁾ Wenn nur die eine Glucosidbindung α -, die andere β -glucosidisch wäre, sollte unter Umständen auch Isomaltose auftreten können. Die Frage, ob Isomaltose aus Stärke primär entstehen kann, hat zwar schon viele Bearbeitungen, aber keine Abklärung gefunden. Wir kommen auf diese Konfigurationsverhältnisse in einer späteren Arbeit zurück.

²⁾ Ein ähnlicher Beständigkeitsunterschied besteht schon zwischen Cellobiose und Maltose.



In diesen erscheint uns einzig die Höhe des Polymerisationsgrades, trotz vielen eigenen Beobachtungen und solchen verschiedener anderer Autoren, noch nicht genügend abgeklärt zu sein; bestimmt wissen wir nur, dass er nicht hoch ist.

Nimmt man an, dass in solchen Gebilden die Kohlenstoffatome sich in ihrer natürlichen Lage befinden, so dass zwei Kohlenstoffvalenzen immer Tetraëderwinkel einschliessen, so lässt sich an Hand des Modelles leicht zeigen, dass die beiden Sauerstoffbrücken in der Diamylose und im Cellosan räumlich benachbart liegen, und dass in der Molekel eine grosse Spannung nicht existiert. Da aber über die wirkliche räumliche Lagerung der Kohlenstoffatome nichts sicheres bekannt ist, so möchten wir uns auch heute versagen, auf andere nahe-liegende Konsequenzen, die sich aus einem solchen Molekelmodell ergeben würden, einzugehen.

Über die Phosphorpentabromid-spaltung der acetylierten Disaccharide und Anhydrozucker ist zunächst allgemein zu sagen, dass sie durchaus nicht glatt verläuft. Immer bilden sich bedeutende Mengen öli-ger, nicht krystallisierender Produkte, die mit der Dauer der Phos-phorpentabromid-einwirkung zunehmen und das Auskrystallisieren der Aceto-1-monobromglucose und Aceto-1,6-dibromglucose ausserordent-lich erschweren. Diese Öle enthalten jedenfalls die bei einzelnen Reak-tionen notwendigerweise entstehenden, mit der Aceto-1,6-dibromglucose isomeren Aceto-dibromglucosen, ferner Bromierungsprodukte noch er-halten gebliebener Disaccharidkomplexe, Zersetzungsprodukte, und vielleicht auch in den Acetylgruppen bromierte Körper, die analog gebaut sein mögen, wie die von *Brigl*¹⁾ in einer schönen Arbeit be-schriebene 1-Chlor-2-(trichloracetyl)-3,5,6-triacetylglucose.

Es ist dem grossen Krystallisationsvermögen der Aceto-1-brom-glucose und der Aceto-1,6-dibromglucose zu verdanken, dass ihre Isolierung auch unter ungünstigen Umständen möglich wird; beträcht-liche Anteile dieser beiden bromierten Zucker werden indessen von den Ölen immer zurückgehalten. Am besten gelingt ihre Isolierung, indem

¹⁾ H. 116, 1 (1921).

man das Rohprodukt in wenig Äther löst, hierauf soviel Lignoïn zusetzt, dass ein grosser Teil des Öles wieder ausfällt, die Äther-Lignoïnmischung filtriert und sehr langsam verdunsten lässt. Dann scheidet sich hierbei die Aceto-1,6-dibromglucose oder die Aceto-1-monobromglucose aus. Das durch den Lignoïnzusatz aus dem Äther gefällte ölige Produkt wird wieder in Äther aufgenommen, neuerdings durch Lignoïnzusatz in zwei Fraktionen geschieden und die Fraktionierung in gleicher Weise fortgeführt.

Auf diesem Wege ist es sehr leicht, aus acetylierter Diamylose, Stärke und Cellulose, also in allen jenen Fällen, wo Aceto-1-bromglucose nicht auftritt, die Aceto-1,6-dibromglucose zu isolieren. Ebenso ist es sehr einfach, aus acetylierter Glucose und acetylierter Cellobiose, aus denen nur Aceto-1-monobromglucose, keine Aceto-1,6-dibromglucose entsteht, erstere rein zu erhalten. Schwierig ist es dagegen, Aceto-1,6-dibromglucose neben Aceto-1-bromglucose nachzuweisen, wie dies z. B. bei der Spaltung der acetylierten Maltose nötig war, ferner in jenen Versuchen, in denen wir der Pentacetylglucose künstlich Aceto-1,6-dibromglucose zusetzen, um sie nachher wieder aufzusuchen. Immerhin glauben wir uns auf Grund zahlreicher Versuche zu dem Schluss berechtigt, dass unter Anwendung der beschriebenen Reaktionsbedingungen die in 6-Stellung der Acetylglucose befindliche Acetoxygruppe nicht oder nicht in erheblichem Betrag durch Brom ersetzt wird, denn in allen durchgeführten Umsetzungen der Pentacetylglucose mit Phosphorpentabromid ist es uns nicht gelungen, Aceto-1,6-dibromglucose nachzuweisen, während in allen Versuchen, in denen 5% Acetodibromglucose zugesetzt war, die Auffindung dieser Substanz wieder gelang, ebenso bei zwei Umsetzungen der acetylierten Maltose. Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass die oben angegebenen Diamylose-, Stärke- und Cellosan-Formeln sich nicht allein auf das Auftreten der Aceto-1,6-dibromglucose, sondern ebenso sehr auf das Fehlen der so leicht nachweisbaren Aceto-1-monobromglucose stützen, und dass die Maltosebindung im Cellosan auch darum gesichert erscheint, weil unter Annahme von lauter Cellobiose-gruppierungen in der Cellulose die Stellungen 5 der Traubenzuckermolekel nicht acetyliert wären und Aceto-1,6-dibromglucose auch aus diesem Grunde nicht auftreten könnte.

Die Mittel zu der vorliegenden Untersuchung sind uns von der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ übermittelt worden, der wir hiefür unseren besten Dank aussprechen.

Experimentelles.

1. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Pentacetylglucose.

10 gr trockene Pentacetylglucose werden mit 50 gr Phosphorpentabromid gemischt und in einem mit eingeschliffenem Rückflusskühler versehenen Kölbchen 12 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die klare, hellbraune Schmelze wird in 500 cm³ Eiswasser gegossen, wobei ein öliges Produkt ausfiel. Dieses wurde wiederholt mit frischem Wasser gut gewaschen, hernach in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wuschen wir mit Wasser, verdünnter Natriumbisulfitlösung, darauf nochmals mit Wasser. Jetzt wurde sie getrocknet, auf ein kleines Volumen (15 cm³) konzentriert und mit 70 cm³ Ligroin versetzt. Es entstand hierbei sofort ein dicker Krystallbrei von Aceto-1-monobromglucose (6 gr, Smp. nach dem Umkrystallisieren aus Äther 87 bis 90°). Das Filtrat von der ausgefallenen Aceto-1-monobromglucose, ebenso die mit neuem Ligroin versetzten Mutterlaugen, aus denen die Aceto-1-bromglucose umkrystallisiert worden war, wurden zur langsamen Verdunstung in kleinen Krystallisierschalen hingestellt. Es schieden sich, trotz Impfung mit Aceto-1,6-dibromglucose, in keinem Fall Krystalle dieser Verbindung aus, sondern ausser wenig Aceto-1-monobromglucose wurden nur Öle erhalten.

Im ganzen sind fünf Umsätze von Pentacetylglucose mit Phosphorpentabromid in der oben beschriebenen Art durchgeführt worden. Trotz sehr weitgehender Fraktionierung bei der Krystallisation der erhaltenen Aceto-1-monobromglucose konnte Aceto-1,6-dibromglucose nicht nachgewiesen werden.

2. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Pentacetylglucose, der 5% Aceto-1,6-dibromglucose zugesetzt war.

10 gr Pentacetylglucose, 0,5 gr Acetodibromglucose und 50 gr Phosphorpentabromid wurden nach der Vorschrift von Beispiel 1 umgesetzt und aufgearbeitet. — Die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung engte man auf 20 cm³ ein und fügte hierauf 100 cm³ Ligroin hinzu, wobei ein dicker Krystallbrei von Aceto-1-monobromglucose entstand. Von diesem wurde abgenutscht, zum Filtrat nochmals 20 gr Ligroin gefügt, diese Flüssigkeit hierauf zur sehr langsamen Krystallisation stehen gelassen (Impfen mit Acetodibromglucose). Die an den Gefässwandungen sich allmählich abscheidenden Krystallkrusten wurden nach 18 Stunden mit wenig Äther abgespült und die in Äther schwer lös-

lichen Anteile in wenig kaltem Aceton gelöst. Beim Zusatz von einigen Tropfen Wasser zur Acetonlösung krystallisierte die Aceto-1,6-dibromglucose aus. Smp. 174°. Mischschmelzpunkt mit einem bei 175° schmelzenden Vergleichspräparat von Aceto-1,6-dibromglucose: 174°. Die Ausbeute war sehr gering (weniger wie 0,1 gr), was zeigt, dass erhebliche Mengen der zugesetzten Aceto-1,6-dibromglucose bei der Aufarbeitung verloren gegangen sind.

Ein zweiter Versuch verlief ähnlich wie dieser.

3. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Octacetyl-cellobiose.

5 gr Octacetyl-cellobiose und 22 gr Phosphorpentabromid werden auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluss bis zur Bildung einer braunen, ruhig fliessenden Schmelze erhitzt. Dann giesst man in ca. 300 cm³ Eiswasser, wobei eine halbfeste Masse ausfällt. Sie wird nun mit Wasser gut gewaschen, in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser, wenig Kaliumbisulfit und wieder mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und hierauf auf 10 cm³ eingengt. Nun versetzt man mit 30 cm³ Ligroïn. Dabei fällt ein Öl aus. Zu der davon abgegossenen Flüssigkeit fügt man noch 20 cm³ Ligroïn, filtriert und stellt diese Flüssigkeit zur Krystallisation hin. Das Öl lösen wir neuerdings in wenig Äther, fällen durch Ligroïnzusatz die Hauptmenge davon wieder aus und stellen die davon abgetrennte und filtrierte Flüssigkeit ebenso zur Krystallisation. Schliesslich wiederholt man diesen Prozess noch zweimal mit dem Öl.

Aus allen zur Krystallisation beiseite gestellten Flüssigkeiten krystallisierte bald Aceto-1-monobromglucose aus. Sie wurde von dem anhaftenden Öl mechanisch getrennt und aus Äther umkrystallisiert und hatte dann die bekannten Eigenschaften. — Aceto-1,6-dibromglucose war trotz genauer Prüfung nirgends zu finden.

4. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Octacetyl-maltose.

Der Versuch wurde in genau derselben Weise ausgeführt wie bei der Verwendung von Octacetyl-cellobiose. Die Dauer des Erhitzens betrug 12 Minuten.

In den zur Krystallisation hingestellten Äther-Ligroïnlösungen krystallisierte bald Aceto-1-monobromglucose aus; in einer Krystallisierschale traten Krystallkrusten auf, die in Äther weniger leicht löslich waren und Aceto-1,6-dibromglucose, verunreinigt mit etwas Aceto-

1-monobromglucose, enthielten. Der Schmelzpunkt des mit Äther gewaschenen Produktes war schon ohne Umkrystallisieren nur wenige Grade unter demjenigen der reinen Aceto-1,6-dibromglucose.

Ein zweiter Versuch verlief ähnlich. Eine ganz bestimmte Arbeitsweise zur Trennung der Monobrom- und Dibromverbindung lässt sich nicht geben; es muss jede einzelne Krystallisation auf ihre Natur geprüft werden, dann entgeht einem die Aceto-1,6-dibromglucose neben der leichter nachweisbaren Monobromverbindung bei einiger Übung und Erfahrung nicht.

5. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf acetylierte Diamylose, acetylierte Stärke und acetylierte Cellulose.

Da der Umsatz in allen drei Fällen ganz genau gleich verläuft, so genügt es, wenn die Methode einmal beschrieben wird.

10 gr acetylierte Diamylose oder acetylierte Stärke oder acetylierte Cellulose und 50 gr Phosphorpentabromid werden 10 bis 12 Minuten auf dem Wasserbad im mit eingeschliffenem Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt. Die Schmelze giesst man in Eiswasser. Das anfangs ölig ausgefallene Produkt wird bald fest. Man löst es in Äther, wäscht den Äther mit Wasser, Bisulfitlösung und nochmals mit Wasser, trocknet schnell mit Calciumchlorid und konzentriert auf 20 cm³. Nun werden ca. 60 cm³ Ligroïn zugefügt, wodurch eine erhebliche Menge öligere Produkte gefällt wird. Die Äther-Ligroïn-Lösung wird klar filtriert und zu sehr langsamer Krystallisation hingestellt. Das Öl nahmen wir erneut in wenig Äther auf, fraktionierten wieder durch Ligroïnzusatz, stellten die Äther-Ligroïn-Flüssigkeit zur Krystallisation und behandelten das Öl ein drittes evtl. ein viertes Mal in gleicher Weise.

Nach einigen Stunden, besonders beim Kratzen der Gefässwände, beginnen sich in einzelnen oder in allen Krystallisierschalen Krystallkrusten abzuscheiden. Sie werden nach 36 bis 48 Stunden mit wenig Äther abgewaschen, in wenig kaltem Aceton gelöst und zu dieser Lösung bis zur Trübung Wasser zugesetzt. Dann krystallisiert die Aceto-1,6-dibromglucose in langen Nadeln innert wenigen Minuten rein aus.

Aceto-1-monobromglucose konnte niemals nachgewiesen werden; dagegen ist es sehr leicht, die Aceto-1,6-dibromglucose sowohl aus acetylierter Diamylose, acetylierter Stärke und acetylierter Cellulose zu erhalten; die Ausbeute ist indessen aus den oben angeführten Gründen schlecht.

Den Umsatz mit acetylierter Diamylose führten wir dreimal, den mit Acetylstärke und Acetylcellulose je zweimal aus, ohne in irgend einem Fall eine Abweichung zu konstatieren.

Schmelzpunkt der Aceto-1,6-dibromglucose aus Stärke 174°;

$$[\alpha]_D^{19} = +190,3^{\circ}.$$

Schmelzpunkt der Aceto-1,6-dibromglucose aus Cellulose 175°;

$$[\alpha]_D^{19} = +192^{\circ}.$$

Schmelzpunkt der Vergleichsprobe aus Pentacetyl-glucose 175° (nach *E. Fischer*).

$$[\alpha]_D^{19} = +189,7^{\circ}.$$

Mischschmelzpunkte 175°.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen I. Allgemeine Fassung des Satzes von Mendelejeff über die numerischen Beziehungen der primären, tertiären und quartären C-Atome

von

Herman Decker.

(2. II. 22.)

Für den Fall der Äthylenreihe hat *Mendelejeff* eine Gleichung aufgestellt, welche die in der Überschrift bezeichneten Beziehungen festlegt.

Es soll hier gezeigt werden, dass sich eine allgemeine derartige Gleichung für alle Kohlenwasserstoffe bzw. binären Kohlenstoffverbindungen ableiten lässt.

Definitionen:

$C_n H_m$ sei die Formel eines Kohlenwasserstoffs,

qu „ „ Zahl seiner quartären C-Atome

te „ „ „ „ tertiären C-Atome

se „ „ „ „ sekundären C-Atome

pr „ „ „ „ primären C-Atome.

Aus

$$n = qu + te + se + pr \text{ und } m = te + 2se + 3pr \quad (I) \quad (II)$$

folgt die Hauptgleichung oder der allgemeine Valenzsatz

$$m - 2n = pr - 2qu - te \quad (III)$$

Dem Ausdruck $m - 2n$ kommt aber eine besondere Bedeutung in der *Ordnung der homologen Reihen* zu, indem er die homologe Reihenkonstante p bildet, wie aus folgendem ersichtlich:

Numerische Ordnung der homologen Reihen.

Reihenordnung: homologe	Ordnungs-Formel: $C_n H_{2n+p}$	Ordnungs-Konstante: $m - 2n$
Paraffinreihe	$C_n H_{2n+2}$	+ 2
Äthylenreihe	$C_n H_{2n}$	0
Acetylenreihe	$C_n H_{2n-2}$	- 2
Terpenreihe	$C_n H_{2n-4}$	- 4
Benzolreihe	$C_n H_{2n-6}$	- 6
Naphtalinreihe	$C_n H_{2n-12}$	- 12
u. s. w.	$C_n H_{2n-p}$	- p .

Es ist damit verständlich, für homologe Reihen:

$$m - 2n = p^1) = pr - te - 2qu \quad (IV)$$

zu setzen.

Es folgt aus dieser Gleichung, falls $qu = 0$ und $te = 0$:

$$pr = p$$

¹⁾ Der numerische Wert von p ist darnach die spezifische Reihenkonstante, die innerhalb der homologen Ordnung die Reihe definiert. Man wäre versucht, eine Bezeichnung für $\frac{p}{2}$ zu suchen, um sagen zu können „erste positive homologe Reihe“ für Paraffin, „0-Reihe“ für Äthylenreihe und „erste negative Reihe“ für Acetylenreihe; allein die homologen Reihen mit ungerader Konstante existieren auch, es sind das die Reihen, die die Radikale umfassen, die sich ja als lebendig und reell erwiesen haben.

Da aber $\lim. p = 2$, bzw. $p \leq 2$ ist, was aus der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs folgt, und die Anzahl der primären Kohlenstoffatome nicht negativ werden kann, so folgt für $p = 0$, $pr = 0$, d. h. „In der Äthylenreihe kann kein primärer Kohlenstoff bestehen, falls keine tertiären und quartären vorhanden sind“; der Satz gilt auch umgekehrt. Es ist dies der Fall der Cycloparaffine.

Ist aber $p = 2$, so ist $pr = 2$, d. h. „In der Paraffinreihe ist der einzige Fall zu finden, wo primäre Gruppen, und zwar nur 2, ohne tertiäre bzw. quartäre, bestehen“. Das ist offenbar der Fall der normalen Paraffinreihe.

Die Gleichung (III) wird also:

$$pr - p = 2qu + te \quad (V)$$

Oder: „Die Beziehungen von pr , te und qu werden in jeder homologen Reihe von der Reihen-Konstanten p bestimmt.“

Der Satz von Mendelejeff¹⁾

lautet: „In der Äthylenreihe ist die Anzahl der primären Kohlenstoffatome gleich der Summe der tertiären und der doppelten Anzahl der quartären.“

In unserer Definition also

$$pr = 2qu + te \quad (VI)$$

Es ist nun sofort ersichtlich, dass die Anwendung unseres allgemeinen Satzes III oder IV in dem speziellen Falle der Äthylenreihe, wo $m = 2n$ und $p = 0$, zum Mendelejeff'schen Satze führt.

Anwendung in der homologen Benzolreihe.

Während also in der Paraffinreihe die Gleichung

$$pr - 2 = 2qu + te \quad (VII)$$

lautet, würde die homologe Benzolreihe

$$pr + 6 = 2qu + te \quad (VIII)$$

ergeben. Man überzeuge sich an den Beispielen Toluol, Hexamethylbenzol usw.

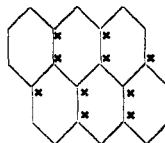
¹⁾ Siehe auch 5. russ. Auflage der „Grundlagen der Chemie“ 1889, S. 270.

Anwendung auf aromatische Kerne oder sog. Arene.

Die Arene (Arylwasserstoffe), die keine primären oder sekundären Kohlenstoffatome enthalten, ergeben, da $pr = 0$:

$$-p = 2qu + te \quad (IX)$$

Beispiel: Anthranthren¹⁾ $C_{22}H_{12}$



Da das Anthranthren der Reihe C_nH_{2n-32} angehört, müssen $2qu + te = 32$ sein, wie auch aus der Formel zu ersehen ist.

Ringtheorem über die Anzahl der Benzolringe Rar und die quartären Kohlenstoffatome der Arene.

Es besteht eine einfache und elegante Beziehung zwischen diesen Grössen in der Gruppe der Arene:

$$Rar = \frac{qu}{2} + 1 \quad (X)$$

oder: Die Anzahl der Ringe eines Arens ist gleich der Hälfte der Anzahl seiner quartären Kohlenstoffatome plus eins.

Daraus folgt

$$\frac{Rar^1 - 1}{Rar^2 - 1} = \frac{qu'}{qu''} \quad (XI)$$

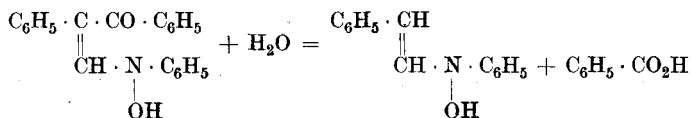
I. „Die Anzahl der quartären Kohlenstoffatome eines Arens verhält sich zu der Zahl eines beliebigen zweiten wie der *Quotient* aus der Zahl der Ringe plus eins.“

II. Die *Summe der Ringzahl* zweier Arene ist gleich der halben Summe ihrer quartären Kohlenstoffatome plus zwei.

$$Rar^1 + Rar^2 = \frac{qu' + qu''}{2} + 2$$

¹⁾ Decker und v. Fellenberg, A. 356, 292 (1907).

des Alkalis bei der Abspaltung des Essigsäurerestes nicht stehen, sondern es wird auch noch Benzoësäure entfernt und man erhält das Phenylvinyl- (oder Styryl-)derivat des Phenylhydroxylamins:



Die Konstitution dieses Körpers darf als sicher feststehend betrachtet werden, da er auch auf anderem Wege (aus dem Kondensationsprodukt von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylen-phenyl-essigsäure-ester; vergl. die Arbeit von *Rupe* und *Grünholz*¹⁾) dargestellt werden konnte. Mit Brom in Eisessiglösung behandelt, liefert er ein sehr unbeständiges Dibromadditionsprodukt (von *Grünholz* in Chloroform-bromierung erhalten), das leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff in ein Monobromderivat übergeht.

Führt man die Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylen-desoxybenzoïn in alkoholischer Lösung durch, so muss man vorsichtig arbeiten, da sonst leicht viel schmierige Nebenprodukte entstehen. Man erhält hier das zu erwartende Phenylhydroxylaminderivat; es ist aber mit dem oben beschriebenen nicht identisch, sondern isomer. Auch dieser Körper ist unlöslich in Alkalien und nicht durch Cupriacetat oxydierbar.

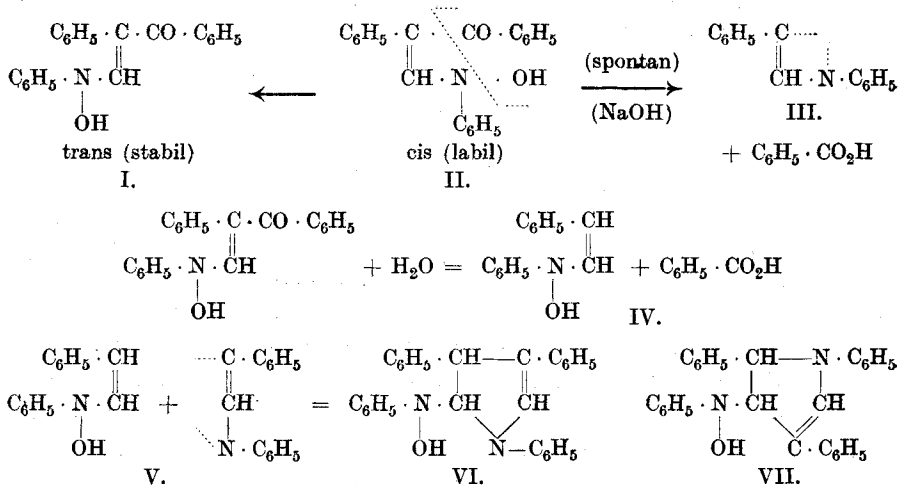
Was nun diese Isomerie betrifft, so ist Strukturisomerie auf Grund der Bildungsweise dieser Körper und ihres Verhaltens ausgeschlossen; dafür kann bewiesen werden, dass sie stereoisomer sind. Denn durch Erwärmen mit sehr verdünnter alkoholischer Schwefelsäure wird die zweite in die erste Verbindung umgelagert. Wir können also mit grosser Sicherheit die erste, durch Eisessig-kondensation dargestellte Verbindung als die stabile (I), die trans-Verbindung, die zweite als die labile, die cis-Verbindung (II) ansprechen.

Beim Erwärmen mit Alkalien wird auch aus der cis-Verbindung Benzoësäure abgespalten; aber die Reaktion verläuft hier in ganz anderem Sinne, als bei dem trans-Isomeren, denn es entsteht ein ganz anderer, hochschmelzender Körper (Smp. 180°). Es ist recht bemerkenswert, dass genau der gleiche Körper auch beim blossen Zusammenschmelzen von Oxymethylen-desoxybenzoïn mit Phenylhydroxylamin unter heftiger Reaktion sich bildet. In dieser letztgenannten Synthese

¹⁾ Vergl. die folgenden Mitteilungen.

glauben wir den Schlüssel zur Lösung der Frage nach dem Verlaufe dieser Reaktionen sowohl als nach der Konstitution des Körpers vom Smp. 180° gefunden zu haben.

Natronlauge spaltet aus dem cis-Körper zuerst Benzoësäure ab, wobei das Hydroxyl des Phenylhydroxylaminrestes mitwirkt; dieselbe Reaktion findet aber auch beim Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien statt, indem das zuerst gebildete cis-Phenylhydroxylamin-derivat Benzoësäure abgibt. Wie man auch die Reaktion zu deuten versucht, man erhält immer den gleichen Spaltling III mit je einer freien Valenz am Kohlenstoff und am Stickstoff. Es ist aber zu erwarten, dass sowohl unter der Einwirkung des Alkalis als beim Zusammenschmelzen der Komponenten eine gewisse Menge der trans-Verbindung sich bildet, und nun kann eine Anlagerung sich vollziehen, denn diese letztere Substanz wird in dem einen Falle durch das Alkali, im andern durch das bei der Kondensation der Ausgangsmaterialien entstandene Wasser in das Styrylderivat verwandelt (IV):

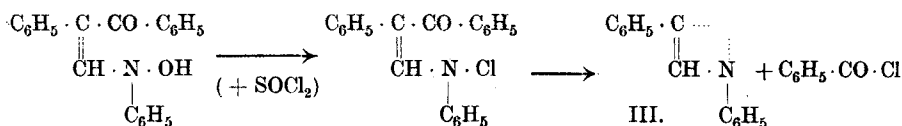


und diese Addition führt dann (Gleichung V) zu einem ringförmigen Körper, zu einem Phenylhydroxylaminderivat eines Triphenylpyrrolines (VI). Die bei der cis-Verbindung so ganz anders als bei dem isomeren trans-Körper verlaufende Einwirkung von Alkali dürfte als ein weiterer Beweis für die Auffassung, dass wir es hier mit Stereoisomerie zu tun haben, angenommen werden.

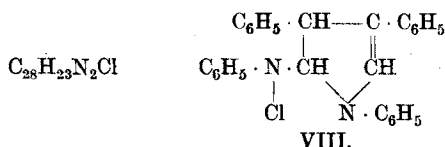
Die Konstitution des Pyrrolinkörpers möchten wir nicht als sicher bewiesen hinstellen, denn die Anlagerung des Spaltlings III kann ja auch noch in einem anderen Sinne verlaufen (Körper VII).

Die neue Substanz ist alkali-unlöslich, Cupriacetat ist ohne Einwirkung darauf; beim Behandeln mit Brom werden zwei Atome angelagert, worauf aber sogleich unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein Monobromderivat entsteht. Des weiteren gibt der Körper ein Pikrat.

Erwähnenswert ist ferner, dass der gleiche ringförmige Körper, das heisst ein Chlorderivat, entsteht, wenn man auf das cis-Hydroxylaminderivat Thionylchlorid einwirken lässt; denn in diesem Falle wird der Benzoylrest als Benzoylchlorid entfernt und es entsteht wieder das Zwischenprodukt III.

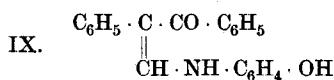


Man erhält nämlich dieselbe Substanz, wenn man das Pyrrolinderivat mit Thionylchlorid behandelt:



Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein von cis-trans-Isomerie erblicken wir darin, dass die cis-Verbindung sich leicht mit Dimethylsulfat methylieren lässt, die trans-Verbindung dagegen nicht. Im letzteren Falle wirkt eben der der N-Hydroxylgruppe nahestehende Phenylrest hindernd, während dieser in dem cis-Isomeren weiter entfernt steht (Formeln I und II).

Durch Kondensation von Oxymethylen-desoxybenzoïn mit para-Aminophenol konnte leicht der Körper:



erhalten werden; er war durchaus verschieden von den beiden Phenylhydroxylaminderivaten, vor allem leicht in Alkalien löslich. Damit war bewiesen, dass bei der Phenylhydroxylamin-kondensation nicht etwa eine Umlagerung zum Aminophenol sich vollzieht.

Experimenteller Teil.

Acetylverbindung des trans-β-(α-Benzoyl)-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins.

9 gr Oxymethylen-desoxybenzoïn¹⁾, suspendiert in 30 bis 40 cm³ Eisessig, werden mit 4,4 gr frisch bereitetem Phenylhydroxylamin portionenweise versetzt. Wenn man beständig umrührt, so geht die Oxymethylenverbindung allmählich in Lösung; die Farbe geht von Gelb in Braun über und die Masse erwärmt sich stark. Zur Beendigung der Reaktion stellt man noch einige Zeit aufs kochende Wasserbad, verdünnt dann mit Wasser bis zur eben beginnenden Ausscheidung eines Öles, setzt Alkohol zu bis zur klaren Lösung und lässt, nach Anreiben mit einem Impfkristall, über Nacht stehen. Die Hauptmenge des Acetylderivates scheidet sich unterdessen krystallinisch aus. Man nutsch ab, entfernt noch unveränderte Oxymethylenverbindung durch vorsichtiges Waschen mit verdünnter Natronlauge, wäscht dann wieder mit Wasser und Alkohol und trocknet bei 100°. Das Umkrystallisieren wird am besten aus kochendem Benzol vorgenommen; man erhält schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, durch Waschen mit Äther werden sie rein weiss. Der Smp. liegt bei 157—158°.

0,2779 gr Subst. gaben 0,7880 gr CO₂ und 0,1356 gr H₂O

0,1110 gr Subst. gaben 4,1 cm³ N₂ (25°, 715 mm)

0,3225 gr Subst. gaben 11,3 cm³ „ (22°, 740 mm)

C₂₃H₁₉O₃N Ber. C 77,28 H 5,36 N 3,92%

Gef. „ 77,35 „ 5,44 „ 3,85; 3,84%

Das Acetylderivat ist in Äther, Alkohol und kaltem Benzol schwer löslich, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und kochendem Benzol.

Trans-β-(α-Benzoyl)-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin (Formel I).

1. Darstellung durch Verseifung der Acetylverbindung.

2 gr Acetylderivat werden mit 30 cm³ Alkohol und einigen cm³ verdünnter Schwefelsäure unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Substanz geht zunächst mit gelber Farbe in Lösung; nach kurzer Zeit aber scheiden sich die feinen Nadeln der trans-Hydroxylaminverbindung aus. Nach einstündigem Kochen lässt man erkalten, saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und krystallisiert aus heissem Eisessig um, unter

¹⁾ Claisen und Meyerowitz, B. 22, 3278 (1889)

Zusatz von etwas Wasser; man erhält dann farblose Nadelchen vom Smp. 166°. Sie sind wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Äther, in Chloroform, Aceton und kochendem Eisessig.

0,1996 gr Subst. gaben 0,5850 gr CO₂ und 0,0961 gr H₂O

0,2084 gr Subst. gaben 8,3 cm³ N₂ (14°, 739 mm)

0,1141 gr Subst. gaben 5,1 cm³ N₂ (24°, 713 mm)

C₂₁H₁₇O₂N Ber. C 79,97 H 5,44 N 4,44%

Gef. „ 79,95 „ 5,93 „ 4,35; 4,67%

2. Aus der cis-Form durch Umlagerung.

1 gr des durch Kondensation von Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung dargestellten Körpers (siehe weiter unten) vom Smp. 158° verreibt man mit 20 bis 30 cm³ Alkohol, fügt 3 bis 4 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:1) dazu und kocht unter Rückfluss eine Stunde auf dem Wasserbade. Die gelbliche Lösung wird sodann mit Wasser bis zur Trübung versetzt, so dass sich das Umlagerungsprodukt krystallinisch ausscheidet. Man reinigt es durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Eisessig, und erhält es in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, welche bei 166° schmelzen. Ausbeute: 0,5 bis 0,6 gr.

Eine Mischung mit der aus der Acetylverbindung dargestellten Substanz zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Das neue trans-Hydroxylaminderivat ist vollkommen unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge; beim Kochen dagegen erleidet es eine Spaltung. In verdünnten Mineralsäuren ist es ebenfalls unlöslich. Beim Erwärmen mit alkoholischer Cupri- oder Mercuri-acetatlösung wird es nicht verändert, ebensowenig beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessiglösung.

β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin (Formel IV).

1. Darstellung aus der Acetylverbindung des trans-β-(α-Benzoyl)-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins.

4,5 gr des Acetylesters verrührt man mit etwas Alkohol und 4 cm³ konzentrierter Natronlauge und erwärmt im offenen Gefäss unter häufigem Umrühren bis zum Sieden. Anfangs beobachtet man eine orangefarbige Lösung, dann die Absonderung von Öltropfen, in dem Masse, als der Alkohol verdampft, schliesslich verschwindet die Färbung, und nach dem Abkühlen erstarrt alles rasch zu einem dicken Brei. Man verdünnt mit Wasser, saugt ab und wäscht mit Alkohol

nach; zur Reinigung krystallisiert man aus kochendem Alkohol um, man erhält farblose, gut ausgebildete Täfelchen, deren Smp. (nach dreimaligem Umlösen) bei 119 bis 120° liegt. Aus den Mutterlaugen können noch geringe Mengen gewonnen werden. Ausbeute: 2,1 gr.

0,1969 gr Subst. gaben 0,5729 gr CO₂ und 0,1047 gr H₂O

0,2248 gr Subst. gaben 13,1 cm³ N₂ (11°, 740 mm)

C₁₄H₁₃ON Ber. C 79,59 H 6,20 N 6,63%

Gef. „ 79,40 „ 5,95 „ 6,73%

Aus dem ersten Filtrate (der alkalischen Lösung) fallen nach dem Ansäuern weisse, krystallinische Flocken aus; sie bestehen aus reiner Benzoësäure (1,5 gr, ber. 1,53 gr).

2. Darstellung aus dem trans-Hydroxylamin-derivat.

Man löst 3 gr der Hydroxylaminverbindung in 20 cm³ Alkohol, fügt 3 cm³ konzentrierte Natronlauge dazu und erwärmt unter Umrühren. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten; die obere ist gelbgefärbt, während die untere farblose zu einem festen Bodenkörper erstarrt, der durch Zutropfen von Wasser in Lösung gebracht wird. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben beschrieben. Man erhält 2,0 gr an Vinyl-phenylhydroxylamin. Derselbe Körper wurde — wie schon in der Einleitung erwähnt — auf anderem Wege von *Rupe* und *Grünholz* dargestellt.

Brom-β-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin

C₆H₅ · CBr=CH · N(OH) · C₆H₅ oder C₆H₅ · CH=CBr · N(OH) · C₆H₅.

Man löst 2 gr der Vinylverbindung in 20 cm³ Eisessig und fügt unter Umschütteln 1,6 gr Brom, gelöst in einigen cm³ Eisessig, tropfenweise dazu. Unter schwachem Erwärmen färbt sich die Lösung allmählich rotbraun und beginnt schliesslich stark Bromwasserstoff zu entwickeln. Man erwärmt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, kühlt ab und lässt unter Umrühren und Reiben Wasser zutropfen.

Sofort beginnt das Bromid krystallinisch auszufallen, man filtriert ab und wäscht mit Wasser; Ausbeute 2,5 gr. Zur Reinigung krystallisiert man aus heissem Eisessig oder Alkohol um, in den meisten anderen Lösungsmitteln ausser Wasser ist es zu leicht löslich. Farblose, sternförmig gruppierte Nadeln vom Smp. 180°.

0,3374 gr Subst. gaben 15,1 cm³ N₂ (24°, 735 mm)

0,1620 gr Subst. gaben 0,1028 gr AgBr

0,1230 gr Subst. gaben 0,0796 gr „

C₁₄H₁₂ONBr Ber. N 4,83 Br 27,55%

Gef. „ 4,82 „ 27,00; 27,54%

Auch dieses Bromid war durchaus identisch mit dem von Grünholz dargestellten (aus dem Spaltprodukte des Einwirkungsproduktes von Phenylhydroxylamin auf Oxymethylen-phenylessigester erhalten), der Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden Körper erlitt keine Erniedrigung.

Cis-β-(α-Benzoyl)-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin (Formel II).

Die Darstellung dieses Körpers, welche mittelst Kondensation in alkoholischer, oder auch ätherischer Lösung erfolgt, oder auch durch einfaches Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien, bietet gewisse Schwierigkeiten. Man muss sehr vorsichtig arbeiten, weil leicht eine Aufspaltung eintritt, die zur Bildung des Pyrrolinderivates führt, ausserdem bilden sich leicht schmierige Nebenprodukte.

10 gr Oxymethylen-desoxybenzoïn werden in einem Becherglase mit 40 cm³ Alkohol verrührt und mit 5 gr Phenylhydroxylamin in kleinen Portionen unter Umrühren versetzt, wobei auf 50° erwärmt wird. Allmählich geht alles unter Gelbfärbung in Lösung; man stellt dann das Becherglas noch zwei Minuten auf ein siedendes Wasserbad, kühlt rasch ab und versetzt mit so viel Wasser, als die Lösung eben noch klar bleibt. Ist die Reaktion normal verlaufen, so beginnt der neue Körper bald in gelblichen, voluminösen Flocken auszukrystallisieren, Reiben und Animpfen beschleunigt die Krystallisation; oft sind die Krystalle stark durch Schmierer verunreinigt. Zusatz von Alkohol bringt diese in Lösung. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesogen und mit Alkohol und Äther nachgewaschen, wodurch die schmutziggelbe Farbe aufhellt.

Aus dem Filtrate können noch erhebliche Mengen des Körpers gewonnen werden. Man krystallisiert ihn aus heissem Alkohol oder aus Benzol um und erhält ihn in farblosen, bei 158° schmelzenden Nadelchen. Die Ausbeuten sind bei diesem Verfahren sehr wechselnde. Im Maximum wurden 57% der berechneten Menge erhalten.

0,1748 gr Subst. gaben 0,5114 gr CO₂ und 0,0825 gr H₂O

0,0894 gr Subst. gaben 3,5 cm³ N₂ (27°, 715 mm)

C₂₁H₁₇O₂N Ber. C 79,97 H 5,44 N 4,44%

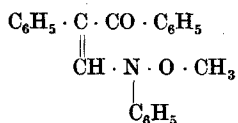
Gef. „ 79,82 „ 5,28 „ 4,04%

Die neue Verbindung ist in Äther, Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform sowie in kochendem Alkohol leicht löslich. In kalter verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich; löst man sie aber zuerst in Alkohol

und fügt zu dieser Lösung Alkalilauge, dann findet rasch die Umwandlung zu dem Pyrrolinderivate und Benzoësäure statt. Mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol erwärmt, verwandelt sich der Körper in die trans-Verbindung (siehe oben). Durch Cupri- und Mercuri-acetat wird er auch beim Kochen der alkoholischen Lösung nicht verändert. Thionylchlorid lässt daraus ein Derivat des Pyrrolins entstehen.

Dieses cis-Phenylhydroxylaminderivat kann auch durch direkte Einwirkung der beiden Komponenten ohne Lösungsmittel dargestellt werden; doch geht die Reaktion hier gewöhnlich weiter, bis zur Abspaltung von Benzoësäure und Bildung des Pyrrolinkörpers.

Methyl-äther.



2,5 gr des cis-Hydroxylaminokörpers werden mit Alkohol und einigen cm³ Natronlauge übergossen, wobei die Mischung sich gelb färbt. Unter gutem Schütteln wird nun das Drei- bis Vierfache der berechneten Menge Dimethylsulfat zugetropft; der anfangs feste Körper wird jetzt gelb und teigig. Man behandelt ihn mit warmem (nicht kochendem) Alkohol und dekantiert von den sofort sich ausscheidenden farblosen Krystallen ab. Aus dieser Lösung krystallisiert der Methyläther in gelblichen, feinen Nadeln vom Smp. 134 bis 135° aus.

0,2040 gr Subst. gaben 7,66 cm³ N₂ (13°, 736 mm)

C₂₂H₁₉O₂N Ber. N 4,26%
Gef. „ 4,28%

Der Methyläther ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die farblosen, in lauwarmem Alkohol schwerer löslichen Rückstände von der Methylierung werden aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert, worauf man weisse Schuppen vom Smp. 180° erhält. Dieser Körper, der hier als Nebenprodukt bei der Methylierung entstand, ist derselbe, der bei der Alkaliaufspaltung der cis-Verbindung sich bildet, oder bei der Kondensation von Oxymethylen-desoxybenzoïn mit Phenylhydroxylamin ohne Lösungsmittel, d. h. ein Pyrrolinderivat.

Triphenyl-β-phenylhydroxylamin-Δ²-pyrrolin. (Formel VI oder VII).

a) Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylen-desoxybenzoin.

Eine innig zerriebene Mischung von gleichmolekularen Mengen der beiden Komponenten wird in einem weiten Reagensglase auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles zu einem gelben Öle zusammengeschmolzen ist. In diesem Augenblicke erfolgt unter knisterndem Geräusche eine heftige Reaktion; die Schmelze bräunt sich, „basisch“ riechende Dämpfe entweichen, während an den Gefässwandungen sich viel Wasser kondensiert. Das Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst; beim Stehen dieser Lösung in einer Schale krystallisiert bald der neue Körper aus, während nur aus den letzten Filtraten die in Äther viel leichter lösliche *cis*-Phenylhydroxylaminverbindung sich in kleinen Mengen ausscheidet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol ist das Pyrrolinderivat rein; es krystallisiert in undeutlichen weissen Schuppen, vom Smp. 180°. Schüttelt man die Ätherlösung zuerst mit Sodalösung aus, so können wechselnde Mengen von Benzoësäure daraus isoliert werden; je höher die Reaktionstemperatur war, desto ausschliesslicher findet die Umwandlung des primär entstandenen Phenylhydroxylamin-derivates in Pyrrolinderivat und Benzoësäure statt.

b) Einwirkung von Alkali auf *cis*-β-(α-Benzoyl)-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.

Zu einer Lösung des Phenylhydroxylamin-derivates in Alkohol gibt man einige cm³ konzentrierter Natronlauge; die Lösung färbt sich orange und gelbe Flocken beginnen auszufallen. Man erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbade und filtriert ab. Man krystallisiert aus heissem Alkohol oder Benzol um, weisse krystallinische Flocken oder Schuppen vom Smp. 180°.

In dem ersten, alkalischen Filtrate lässt sich die bei der Aufspaltung entstandene Benzoësäure durch Ansäuern, Extrahieren mit Äther usw. leicht auffinden. Bei einem mit 1,5 gr Phenylhydroxylamin-derivat ausgeführten Versuche konnten 0,4 gr der Säure gewonnen werden, d. i. 70 % der Theorie.

0,1561 gr Subst.	gaben 0,4749 gr CO ₂	und 0,0801 gr H ₂ O
0,1357 gr Subst.	gaben 0,4137 gr „	und 0,0694 gr „
0,2252 gr Subst.	gaben 14,5 cm ³ N ₂	(16°, 734 mm)
0,1787 gr Subst.	gaben 11,9 cm ³ „	(24°, 742 mm)
C ₂₅ H ₂₄ ON ₂	Ber. C 83,13	H 5,98 N 6,93%
	Gef. „ 82,99; 83,22	„ 5,74; 5,72 „ 7,21; 7,25%

Die Substanz ist in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Alkohol, auch in der Siedehitze, nur wenig löslich. Kochen mit Cupriacetatlösung bleibt ohne Einwirkung; der Körper wird des weiteren weder von Säuren noch von Alkalien gelöst.

Pikrat. Wird eine alkoholische Lösung des Pyrrolinkörpers mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, so krystallisiert beim Anreiben das Pikrat in gelben Nadelchen aus. Es scheint bloss in Chloroform leicht löslich zu sein; durch Benzin wird es aus einer solchen Lösung als feines citronengelbes Krystallpulver ausgefällt. Smp. 215—216°.

0,1485 gr Subst. gaben 14,68 cm³ N₂
 $C_{28}H_{34}ON_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ Ber. N 11,06%
 Gef. „ 11,21%

Einwirkung von Thionylchlorid auf das cis-Phenylhydroxylamin-derivat.
 (Formel VIII).

Wenn man 2 gr der Substanz in 5 cm³ Thionylchlorid allmählich einträgt, so findet unter leisem Aufzischen und unter Entwicklung von Chlorwasserstoff Auflösung statt. Man erwärmt dann noch kurze Zeit und giesst die Lösung auf Eis, worauf man einen halbfesten Teig erhält; man kann ihn aber durch mehrfach wiederholtes Durchkneten mit Eiswasser schliesslich in fester Form gewinnen. Wird der Körper jetzt im Vakuumexsiccator getrocknet, so tritt starker Geruch nach Benzoylchlorid auf. Man wäscht ihn dann mit wenig Äther und zerreibt ihn mit Alkohol, wodurch er krystallinisch wird. Schliesslich krystallisiert man ihn aus wenig siedendem Aceton um; man erhält dann ein krystallinisches Pulver, vom Smp. 216°.

0,1731 gr Subst. gaben 0,0600 gr AgCl
 0,1384 gr Subst. gaben 7,8 cm³ N₂ (16°, 750 mm)
 $C_{28}H_{23}N_2Cl$ Ber. Cl 8,43 N 6,66%
 Gef. „ 8,58 „ 6,43%

Der gleiche Körper bildet sich auch bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf das Pyrrolinderivat. Trägt man dieses in Thionylchlorid ein, so geht es mit roter Farbe in Lösung; die weitere Verarbeitung ist darauf genau dieselbe, wie bei der Darstellung des Chlorides aus dem cis-Phenylhydroxylaminkörper.

Die neue Verbindung ist in Äther und in Alkohol wenig, in Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich.

Einwirkung von Brom auf das Pyrrolinderivat.

Versetzt man eine Lösung von 2 gr des Pyrrolinderivates in Chloroform tropfenweise mit einer Lösung von 0,8 gr Brom (= ein Mol.-Gew.) in Chloroform, so bemerkt man eine beträchtliche Erwärmung und daneben eine mässige Bromwasserstoffentwicklung. Setzt man dann zur erkalteten Lösung Äther, so fällt ein orangefarbiges Pulver aus. Es scheint uns nicht ganz unmöglich zu sein, dass diese Substanz zum grössten Teil noch aus dem Dibrom-additionsprodukt besteht; denn behandelt man sie mit Alkohol, so geht sie, unter vollkommener Aufhellung der Farbe, zunächst in Lösung, um bald als weisses Pulver wieder auszufallen. Man krystallisiert darauf aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser um und erhält feine, farblose Kryställchen. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen beobachtet man bei 300° den Beginn einer Zersetzung; bei 320° tritt dann vollständige Zersetzung resp. Schmelzung ein.

0,1050 gr Subst. gaben 0,0412 gr AgBr

$C_{28}H_{23}ON_2Br$ Ber. Br 16,54%
Gef. „ 16,70%

N-(α-Benzoyl)styryl-p-aminophenol. (Formel IX).

Man löst 1 gr Oxymethylen-desoxybenzoïn in wenig Eisessig, fügt 0,5 gr p-Aminophenol hinzu und erwärmt etwas bis zur vollständigen Lösung. Auf Zusatz von Wasser fällt das Kondensationsprodukt flockig-krystallin aus; es kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in citronengelben Nadelchen erhalten werden vom Smp. 199 bis 200°.

0,1877 gr Subst. gaben 8,05 cm³ N₂ (27°, 743 mm)

$C_{21}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,44%
Gef. „ 4,58%

Dieses Aminophenolderivat ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; ebenso löst es sich leicht in verdünnter kalter Natronlauge.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen.

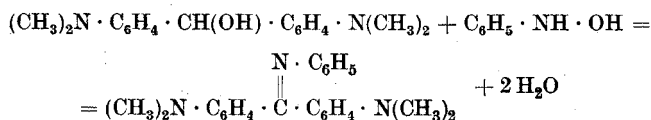
III. Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin

von

H. Rupe und R. Wittwer.

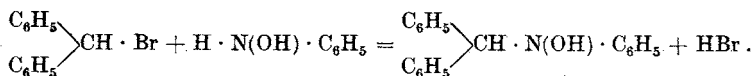
(3. II. 22.)

Zur Prüfung von Carbinolen auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Phenylhydroxylamin¹⁾ wurde Diphenylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ benützt. Aber im Gegensatze zu seinem p-Tetramethyl-diaminoderivate, dem „*Michler'schen Hydrol*“, welches mit Phenylhydroxylamin leicht reagiert, wobei zuerst ein nicht fassbares Zwischenprodukt entsteht, das sofort Wasser abspaltet und in Phenylauramin übergeht²⁾:



war eine Wechselwirkung zwischen Diphenylcarbinol und Phenylhydroxylamin nicht zu erzwingen.

Deshalb wurde Diphenylbrommethan verwendet; mit Phenylhydroxylamin allein reagiert dieses so lebhaft, dass nur Schmierien entstanden. Die Umsetzung verlief aber sehr glatt, als sie in Gegenwart von wasserhaltigem Natriumacetat vorgenommen wurde.



Der in guter Ausbeute entstehende Körper erwies sich als identisch mit einem von *Angeli*, *Alessandri* und *Aiazzi-Mancini*³⁾ durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den N-Phenyläther des Benzaldoxims erhaltenen Verbindung. Unsere einfache Darstellungs-

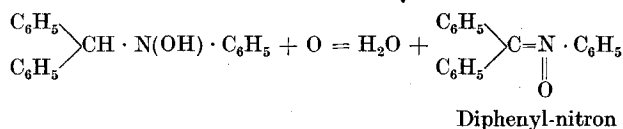
¹⁾ Helv. 4, 388 (1921).

²⁾ Noch nicht veröffentlicht.

³⁾ *Angeli, Alessandri, Aiazzi-Mancini*, Atti Accad. Lincei [5] 20, 546. C. 1911, II, 606; 1921, III, 536.

weise gibt einen endgültigen Beweis für die richtige Auffassung dieses Körpers als eines Hydroxylaminderivates. Er ist in Alkali unlöslich (wie das Kondensationsprodukt von Oxymethylen-desoxybenzoïn mit Phenylhydroxylamin)¹⁾, während das von *Rupe* und *Diehl*²⁾ aus Oxymethylencampher und Phenylhydroxylamin dargestellte Produkt sowie der Körper von *Wieland* und *Gambarian*³⁾ aus Dinitrobroombenzol und Phenylhydroxylamin alkalilöslich sind⁴⁾.

Schon *Angeli* und seine Mitarbeiter haben gefunden, dass sich das Diphenylmethyl- β -phenylhydroxylamin mit Quecksilberoxyd zu einem Körper oxydieren lässt, der zu derjenigen Klasse von Substanzen gehört, welche jetzt nach *Pfeiffer*⁵⁾ als Nitrone bezeichnet werden; er ist also als Diphenyl-nitron zu benennen.



Staudinger und *Miescher*⁶⁾ stellten diese Verbindung vor kurzem in sehr eleganter Weise dar, indem sie auf Nitrosobenzol Diphenyldiazomethan einwirken liessen.

Wir haben das Phenylhydroxylaminderivat aus dem Diphenylbrommethan leicht und in guter Ausbeute vermitteltst Cuprioxyd zum Diphenylnitron oxydieren können, und unsere Darstellungsweise, ausgehend von den leicht zugänglichen Materialien: Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin, dürfte zweifellos die bequemste Methode zur Gewinnung dieses Nitrons sein. Seine Eigenschaften interessierten uns besonders deswegen, weil vor kurzem *Rupe* und *Diehl*⁷⁾ einen nitronartigen Körper durch Oxydation des *Methylencampher-phenylhydroxylamins* erhalten haben. Diese Verbindung ist zweifellos dimolekular. Wir haben deshalb mit dem Diphenylnitron Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessiglösung und in Naphtalin kryoskopisch ausgeführt;

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ *Rupe* und *Diehl*, *Helv.* **4**, 388 (1921).

³⁾ *Wieland* und *Gambarian*, *B.* **39**, 3036 (1906).

⁴⁾ Seitdem wurden in unserem Laboratorium verschiedene Kondensationsprodukte aus Phenylhydroxylamin und Oxymethylenverbindungen dargestellt, alle sind in Alkalien unlöslich.

⁵⁾ *Pfeiffer*, *A.* **411**, 72 (1916).

⁶⁾ *Staudinger* und *Miescher*, *Helv.* **2**, 554 (1919).

⁷⁾ a. a. O.

sie stimmten sicher auf die einfach molekulare Formel, wie das übrigens schon *Staudinger* und *Miescher* mittelst einer nach der Siedepunktmethode ausgeführten (in Chloroform) Bestimmung feststellten.

Experimenteller Teil.

Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin.

Verreibt man äquivalente Mengen von Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin zusammen, so fängt die Masse gleich an, weich und teigig zu werden unter Orangefärbung; schliesslich schmilzt sie unter beträchtlicher Erwärmung zu einer dunkelroten Schmiere zusammen. Da es sehr schwierig war, auf solche Weise zu einem reinen Produkte zu gelangen, so wurde die Kondensation in Gegenwart von Substanzen vorgenommen, welche den frei werdenden Bromwasserstoff binden konnten, da dieser jedenfalls die Schuld an dem unerwünschten Verlaufe der Reaktion trägt. Dafür eignete sich am besten das krystallisierte Natriumacetat. 5 gr Diphenylbrommethan und 2,8 gr krystallwasserhaltiges Natriumacetat werden gut zerrieben in ein weites Reagensglas gebracht, 2,2 gr reines, frisch dargestelltes, weisses Phenylhydroxylamin dazu gegeben und mit einem Glasstabe gut durchgerührt. Das Bild der Reaktion ist dasselbe wie oben: Zusammensintern, Schmelzen unter Wärmeentwicklung, Orangefärbung; es bildet sich eine schleimige, von Natriumacetatkrystallen durchsetzte Masse, welche stark nach Essigsäure riecht. Man versetzt mit Wasser, schüttelt mit Äther aus und verjagt das Lösungsmittel im Vakuum; man erhält dann ein Rohprodukt in 80—90 % Ausbeute, das nach dem Waschen mit Alkohol für die meisten präparativen Zwecke genügend rein ist (Smp. 120°). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol gewinnt man den Körper in feinen weissen Nadeln vom Smp. 125° (*Angeli* gibt 127° an). Es empfiehlt sich, zur Darstellung nicht über die oben angegebenen Mengenverhältnisse hinaus zu gehen, weil das Durchrühren bei grösseren Quantitäten Schwierigkeiten macht; aber man kann leicht und rasch ein Dutzend Versuche nacheinander ansetzen.

0,2106 gr Subst. gaben 9,7 cm³ N₂ (16°, 740 mm)

C₁₉H₁₇ON Ber. N 5,09 %

Gef. „ 5,17 %

Der Körper ist in heissem Alkohol sowie in Äther leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich; im übrigen können wir die Angaben, welche von *Angeli* und seinen Mitarbeitern über ihn gemacht wurden, bestätigen. In wässriger Alkalilauge ist die Substanz, auch in der Wärme,

unlöslich. Gibt man zu einer alkoholischen Lösung etwas Ferrichloridlösung, so beobachtet man im ersten Augenblick eine Fällung, welche sich aber beim Umschütteln mit intensiver, bald aufhellender Rotfärbung löst.

Diphenyl-N-nitron.

Man löst das Phenylhydroxylaminderivat in reinem Methylalkohol und fügt portionenweise unter Umschütteln eine Lösung von Cupriacetat (Mischung von 2 Teilen reinem Methylalkohol und 1 Teil Wasser) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, doch nicht bis zum Sieden des Alkohols. Sobald nach längerem Digerieren ein Überschuss an der Kupfersalzlösung vorhanden ist (eine filtrierte Probe bleibt grün gefärbt), filtriert man heiss von dem in reichlicher Menge abgeschiedenen Cuproxyd ab und wäscht mit heissem Alkohol nach. Aus dem Filtrate fallen beim Erkalten glänzende Nadeln aus; nach dem Absaugen krystallisiert man sie aus kochendem Äthylalkohol um. Schwach gelbliche, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Smp. 214—215°. (*Staudinger* und *Miescher*: 216—217°).

0,1631 gr Subst. gaben 7,2 cm³ N₂ (15°, 742 mm)

C₁₉H₁₅ON Ber. N 5,12 %

Gef. „ 5,02 %

0,1835 gr Subst. gaben in 11,41 gr Eisessig gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,262°

0,1249 gr Subst. gaben in 10,30 gr Naphtalin gelöst eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,340°

Mol.-Gew. Ber. 273 Gef. 246, 239.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die Photolyse des Uranyloxalates und des Uranylacetates

von

Emil Baur und A. Rebmann.

(5. II. 22.)

Man darf wohl sagen, dass alle Lösungen von Farbstoffen und farbigen Metallsalzen, welche den *Becquerel*-Effekt geben, als optische Sensibilatoren auch Photolysen verursachen¹⁾. Der *Becquerel*-Effekt selbst ist als eine verborgene Wasserphotolyse anzusehen²⁾. Diese Auffassung, die sich nach einigen Schwankungen schliesslich herausgebildet hat, soll dazu dienen, eine allgemeine Erklärung für optische Sensibilierung zu liefern. Es wird angenommen, dass der Lichtempfänger *E* auf seine Umgebung elektrolytische Wirkungen ausübt, indem seine Molekel durch Absorption eines Lichtquants erregt und in den Zustand der „photochemischen Polarisation“ versetzt wird, für welchen wir das Symbol

$$E \left\{ \begin{array}{l} \oplus \\ \ominus \end{array} \right.$$

benutzen wollen, welches ausdrücken soll, dass der Lichtempfänger *E* alsdann gleichzeitig wie Kathode und Anode zu wirken vermag³⁾.

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **1**, 186 (1918).

²⁾ *E. Staechelin*, *Z. ph. Ch.* **94**, 542 (1920).

³⁾ Die Vorstellung, dass das photochemische Primärprodukt, das „Phototrope“, wie wir sagen möchten, durch ein auf eine höhere Quantenbahn gehobenes Elektron der lichtabsorbierenden Molekel gekennzeichnet sei, und dass die Photolyse in der Umsetzung dieses Phototropen mit Molekeln in seiner Umgebung bestehe, entspringt aus der Verknüpfung der Sätze von *Bohr* und *Einstein*. Deren Verwertung im obigen Sinne für spezielle photochemische Probleme wird von *O. Stern* und *M. Volmer* (*Phys. Z.* **20**, 183 [1919]; *Z. wiss. Phot.* **19**, 275 [1920]) und von *E. Warburg* (*Z. El. Ch.* **27**, 138 [1921]) angestrebt. Die schon zuvor (1918) von *E. Baur* dargelegten bestimmteren Vorstellungen sind aber geeignet, noch weiter zu führen, namentlich bezüglich des Wesens der Energieübertragung bei der optischen Sensibilierung.

Wie weit eine solche Ansicht von dem Zustandekommen der Photolyse richtig, wie weit sie wenigstens brauchbar ist, muss sich durch zweckdienliche Untersuchung photolytischer Vorgänge herausstellen.

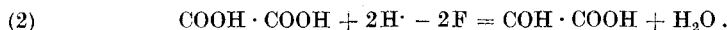
In diesem Sinne soll hier über das Verhalten einiger Uranylsalze im Licht berichtet werden¹⁾. Der Gedankengang ist der folgende: Wenn die Photolyse sich aus zwei Teilvorgängen zusammensetzt, einem anodischen oder oxydativen Prozess und einem kathodischen oder reduktiven, so muss ein dritter zugesetzter Stoff, der entweder anodisch oder kathodisch oder beiderseits depolarisiert, die Photolyse in quantitativer und gegebenenfalls auch qualitativer Weise verändern. Die Art der Beeinflussung muss Rückschlüsse auf den Mechanismus der Photolyse gestatten. In welcher Weise, wird am Einzelfall darzulegen sein.

A. Die Photolyse der Oxalsäure durch Uranylsalze für sich und in Gegenwart von Zusätzen.

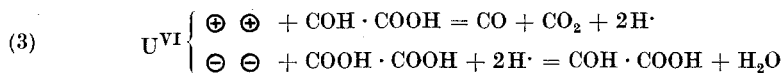
Wenn man Glyoxalsäure anodisch oxydiert, so entsteht Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu volumetrisch gleichen Teilen, nach der Gleichung²⁾:



Andererseits entsteht die Glyoxalsäure sehr leicht aus der Oxalsäure durch kathodische Reduktion, nach der Gleichung:



Hieraus kann geschlossen werden, dass die *Seekamp'sche* Photolyse der Oxalsäure durch Uranylsalze, die bekanntlich Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu gleichen Teilen liefert³⁾, durch abwechselnde Reduktion und Oxydation zustande kommt, nach der Gleichung:

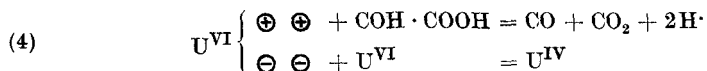


¹⁾ Vergl. *E. Hatt*, Über die Photolyse des Uranylformates, *Z. ph. Ch.* **92**, 513 (1917). — *E. Baur*, Über die Beziehungen zwischen Elektrolyse und Photolyse, *Z. El. Ch.* **25**, 102 (1919).

²⁾ *Z. El. Ch.* **25**, 103 u. 104 (1919).

³⁾ *A.* **122**, 113 (1862). — CO_2 ist ein wenig im Überschuss; vergl. eine Untersuchung darüber in *Z. ph. Ch.* Bd. **100** (im Druck).

Mit dieser Vermutung stimmt überein, dass Glyoxalsäure mit Uranylsulfat im Licht sich nach der Gleichung zersetzt¹⁾:



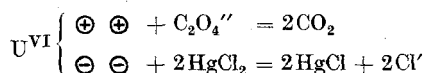
Um die Gleichung (3) weiter zu stützen, müsste man versuchen:

I) ob sich das Zwischenprodukt, die Glyoxalsäure, in der belichteten Uranyloxalatlösung nachweisen lässt;

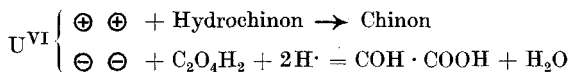
II) ob Zusätze den Gang der Photolyse in einer Weise beeinflussen, die mit der Gleichung (3) in Übereinstimmung ist.

Die Prüfung nach I. hätte sich auch zu erstrecken auf mögliche weitere elektrolytische und photolytische Abkömmlinge der Glyoxalsäure, nämlich Glykolsäure und Formaldehyd. Die Prüfung nach II. hätte die Wirkung von anodischen und kathodischen Depolarisatoren in Betracht zu ziehen. Man konnte vermuten, dass ein kathodischer Depolarisator das Auftreten von Kohlenoxyd verhindern oder einschränken muss, während ein anodischer Depolarisator die Anreicherung von Glyoxalsäure und deren Abkömmlingen begünstigen sollte, z. B.:

IIa) kathodischer Depolarisator:

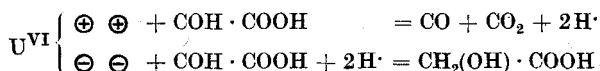


IIb) anodischer Depolarisator:



Es hat sich herausgestellt, dass Wirkungen entsprechend IIa) leicht verwirklicht werden können, während solche nach IIb) ausbleiben, Glyoxalsäure also nicht nachweisbar wird.

Wir prüften zunächst, ob bei der Belichtung von Glyoxalsäure und Uranylsulfat, die nach der Gleichung (4) erfolgt, vielleicht daneben etwas Glykolsäure entstehen möchte, nach der Gleichung:

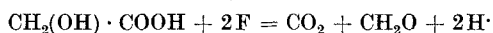


¹⁾ Z. El. Ch. 25, 105 (1919).

Die Prüfung fiel indessen negativ aus.

20 cm³ Glyoxalsäure (1:10) + 50 cm³ 0,1-m. Uranylsulfat + 110 cm³ Wasser werden in einem zylindrischen Gefäß mit eingeschlifienem Gasableitungsrohr dem Sonnenlicht ausgesetzt und die Gase über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Nach 6 Stunden ist die Gasentwicklung beendet wegen Reduktion des Uranylsalzes. Entwickelt 181,3 cm³ CO₂ + CO, mit einem Gehalt von 40,4% CO₂. Der Fehlbetrag gegen die von der Zersetzungsgleichung (I) geforderten 50% CO₂ entspricht dem in der Lösung verbleibenden Kohlendioxyd. In der Mitte und am Ende der Zersetzung wurde eine Probe der Lösung mit Calciumchlorid versetzt und auf dem Objektträger verdunstet gelassen. Unter dem Mikroskop würde man bei Gegenwart von Glykolsäure auch in kleiner Menge die charakteristischen Aggregate haarförmiger Krystalle von Calciumglykolat anschliessen sehen (Kontrolle mit einem Tropfen zugesetzter verdünnter Glykolsäurelösung). Negativ.

Entstünde bei der Belichtung von Uranyloxalat unter irgend welchen Umständen Glykolsäure auf dem Wege über Glyoxalsäure, so müsste jene auch wieder weiter zersetzt werden zu CO₂ + CH₂O, nach der Gleichung¹⁾:



Da wir auf Formaldehyd sehr feine Reagenzien haben, so empfahl es sich, die belichteten Uranyloxalatlösungen mit und ohne Zusätze ausser auf Glyoxalsäure und Glykolsäure auch auf Formaldehyd zu prüfen. Wir haben aber weder mit *Hegner's* Reagens (Milch und Schwefelsäure), noch mit der Thymolprobe, noch mit fuchsinschweflicher Säure Reaktion auf Aldehyd bekommen. Ebenso fielen die Prüfungen auf Glyoxalsäure (mit der Naphtoresorcin-Probe) und auf Glykolsäure (wie oben) negativ aus²⁾.

Wenn somit die auf die Fragen I) und II) gerichtete Untersuchung den Nachweis kathodischer Photolysen-Produkte der Oxalsäure nicht erbringen konnte, so geben doch die Abänderungen der Oxalsäure-Photolyse im Sinne der Fragestellung IIa) Aufschlüsse, die den angenommenen Primärvorgang zu stützen vermögen. Die nachfolgenden Versuche haben hierauf Bezug.

¹⁾ Vergl. *E. Baur*, B. **46**, 852 (1913); Z. El. Ch. **25**, 102 (1919); *H. A. Spoeher*, Bio. Z. **57**, 95 (1913). — Die Empfindlichkeit dieser Photolyse ist ziemlich gross, so dass die zu erwartende stationäre Konzentration der Glykolsäure, wenn sie überhaupt entsteht, nur klein sein kann.

²⁾ Über die Ausführung der Reaktionen vergl. *E. Baur*, B. **46**, 852 (1913).

Belichtung mit einer 3000-Kerzen-Halbwattlampe in 25–30 cm Abstand. Glas-
trog mit fließendem Wasser zwischen Lampe und Belichtungsgefäß bei No. 1–4.
Zylindrische Belichtungsgefäße von ca. 180 cm³ Inhalt. Auffangen der Gase in Büretten
über gesättigter Kochsalzlösung. Entlüften der Lösungen vor der Belichtung an der
Wasserstrahlpumpe. Trotzdem enthalten die Gase ein bis einige Procente Stickstoff
und etwas Sauerstoff. In den Tabellen werden die von diesem Rest befreiten Gas-
mengen aufgeführt, also die Summe der entwickelten Mengen von CO₂ + CO in cm³,
sowie der Gehalt an CO₂ in Volumprozenten $\frac{\text{CO}_2 + \text{CO}}{\text{CO}_2}$. Meist werden Parallelversuche
mit und ohne Zusatz gleichzeitig und unter gleicher Belichtung durchgeführt.

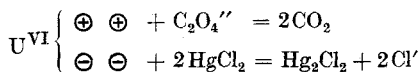
1. Zusatz von Mercurichlorid.

Lösung a): 25 cm³ 0,5-n. Oxalsäure + 25 cm³ gesättigte Lösung von Uranyl-
sulfat + 10 cm³ 0,5-n. H₂SO₄ + 150 cm³ Wasser.

Lösung b): dasselbe + 10 cm³ gesättigte Lösung von HgCl₂.

Belichtungszeit Stunden	CO ₂ + CO cm ³	% CO ₂
7 { a	21,4	34,8
	13,6	50,0
10 { a	41,8	39,8
	30,4	55,0
16 { a	128,9	35,0
	105,3	52,7

Die drei Versuche sind jedesmal mit frischen Lösungen angestellt.
Der Fehlbetrag an CO₂ in a) entspricht der in der Lösung verbleibenden
Menge Kohlendioxyd. Die ca. 50 % CO₂ im Gas über b) bedeuten also
in Wirklichkeit einen Überschuss an CO₂ über CO. Die Lösungen b)
trüben sich im Licht sofort durch Ausscheidung von Kalomel. Im
dritten Versuch (16 Stunden Belichtung) ist der Niederschlag abfiltriert
und titrimetrisch mit Jodlösung bestimmt worden. Gefunden: 0,31 gr
Hg₂Cl₂, äquivalent etwa 33 cm³ CO₂ unter den Versuchsbedingungen.
Ergebnis: Neben die *Seekamp'sche* Oxalsäure-Photolyse tritt die, wie
wir sie nennen wollen, *Eder'sche* Photolyse:



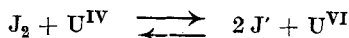
2. Zusatz von Kaliumjodid.

Lösung a): 25 cm³ 0,5-n. Oxalsäure + 25 cm³ gesättigte Lösung von Uranylsulfat + 10 cm³ 0,5-n. H₂SO₄ + 150 cm³ Wasser.

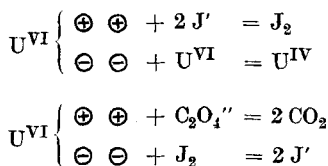
Lösung b): Dasselbe + 10 cm³ 0,5-n. KJ.

Belichtungszeit Stunden	CO ₂ + CO cm ³	% CO ₂
0—10 { a	45,6	40,3
b	27,4	46,0
10—16 { a	41,2	48,5
b	36,3	52,5
16—21 { a	56,2	51,5
b	46,4	54,5
21—26 { a	58,4	51,7
b	47,3	52,3

In der dritten und vierten Belichtungsperiode bekommt man aus a) nach eingetretener Sättigung an Kohlendioxyd die für die *Seekamp'sche* Photolyse geltende Gaszusammensetzung. In der ersten bis dritten Belichtungsperiode entwickelt b) einen Überschuss an Kohlendioxyd. Zugleich sieht man die Lösung deutlich bräunlich gefärbt durch freies Jod. Dieses rührt her von der *Hatt'schen* Jodion-Photolyse¹⁾, die zu einem stationären Zustande führt. In der vierten Belichtungsperiode verschwand die gelbe Färbung durch Jod wieder und machte der grünen des Urano-ions Platz. Das Gleichgewicht:

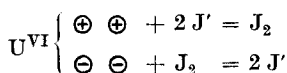


verlangt Abnahme der stationären Jodkonzentration bei Zunahme von U^{IV}, dem Äquivalent der in der ersten bis dritten Belichtungsperiode oxydierten Oxalsäure. Wir haben eine Verkettung der folgenden Vorgänge:

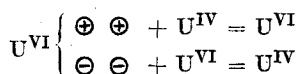


¹⁾ Z. ph. Ch. **92**, 548 (1918).

Wie beim Zusatz von Sublimat ist die Verdrängung der *Seekamp'schen* Photolyse keine vollständige. Die Störung durch den Zusatz ist wie ein Nebenschluss zu betrachten. Zugleich sieht man beim Vergleich der entwickelten Gasmengen aus a) und b) die Hemmung durch den photolytischen Kurzschluss:



sowie durch denjenigen, der durch U^{IV} bewirkt wird nach:



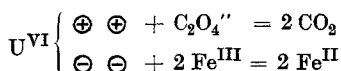
3. Zusatz von Ferrosulfat.

Lösung a): 25 cm³ 0,5-n. Oxalsäure + 25 cm³ gesättigte Lösung von Uranyl-sulfat + 10 cm³ 0,5-n. H₂SO₄ + 150 cm³ Wasser.

Lösung b): Dasselbe + 40 cm³, enthaltend 2,5 gr Eisenvitriol. Das Salz ist als Gemisch von Ferro- und Ferri-ion anzusehen.

Belichtungszeit Stunden	CO ₂ + CO cm ³	% CO ₂
0–10 { a	45,6	40,3
b	46,9	53,2
10–16 { a	41,2	48,5
b	50,6	76,5
16–21 { a	56,2	51,5
b	68,4	72,0
21–26 a	58,4	51,7

Lösung b) wird grün durch Bildung von Uranosalz. In der Lösung kann Ferro-oxalat nicht bestehen, da es als starkes Reduktionsmittel U^{VI} reduzieren muss. Die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der Lösung b) gegen Lösung a) ist darauf zurückzuführen, dass Ferri-oxalat auch lichtempfindlich ist und Kohlendioxyd entwickelt. Auch nach Abzug des Gasüberschusses von b) gegen a) bleibt für b) noch eine prozentische Vermehrung des Kohlendioxyds, die auf Rechnung des Umsatzes:



zu setzen ist und ein Mass für den photolytischen Nebenschluss ist.

4. Zusatz von Natriumsulfit.

Lösung: 25 cm³ 0,5-n. Oxalsäure + 25 cm³ gesättigte Lösung von Uranylsulfat + 10 cm³ 0,5-n. H₂SO₄ + 150 cm³ Wasser + 10 cm³ gesättigte Lösung von neutralem Natriumsulfit.

Verhält sich bei der Belichtung nahezu gleich wie dieselbe Lösung ohne Zusatz.

Die Unwirksamkeit des Sulfit-ions auf die *Seekamp*'sche Photolyse steht in Übereinstimmung zu seiner Einflusslosigkeit gegenüber der Photolyse des Uranylfornmates nach *E. Hatt*¹⁾ und gegenüber dem *Becquerel*-Effekt des Uranylsulfates nach *G. Trümpler*²⁾. Die Absicht war, das Sulfit-ion als anodischen Depolarisator auszunutzen. Es besitzt aber hiezu keine Eignung, in Übereinstimmung zu seinem trägen Verhalten an einer Elektrode. Auch dieser Fall ist ein Beweis für den Parallelismus zwischen photolytischem und elektrolytischem Verhalten.

5. Zusatz von Ameisensäure.

Lösung a): 80 cm³ Uranylsulfat (1:10) + 50 cm³ Oxalsäure (1:10) + 70 cm³ Ameisensäure (1:2).

Lösung b): Dasselbe + 30 cm³ 0,1-n. Uranosulfat (schwefelsauer).

Belichtungszeit Stunden	CO ₂ + CO cm ³	% CO ₂
0—9 { a	69,8	28,7
b	57,3	33,6
35—44 a	76,0	58,0

Die Gaszusammensetzung zeigt erst spät ein Überwiegen des Gehaltes an Kohlendioxyd. Uranosalz verzögert, ohne die Gaszusammensetzung wesentlich zu ändern. Es scheint, dass die Formiatphotolyse nur als Nebenreaktion neben der *Seekamp*'schen Oxalatphotolyse einhergeht, ohne in diese einzugreifen. Der Zweck des Versuches war, durch die anodische Depolarisation der Ameisensäure das Auftreten der Kathodenprodukte — nämlich Glyoxalsäure oder Glykolsäure oder Formaldehyd — zu befördern. Wie schon oben bemerkt, ohne Erfolg.

¹⁾ Z. ph. Ch. **92**, 541 (1918).

²⁾ Z. ph. Ch. **90**, 440 (1915).

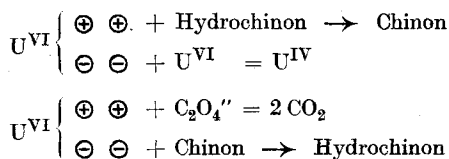
6. Zusatz von Pyrogallol und Hydrochinon.

Lösung a): 100 cm³, enthaltend 5 gr Natriumuranat + 5 gr Oxalsäure + 50 cm³, enthaltend 7,3 gr Pyrogallol.

Lösung b): 100 cm³, enthaltend 5 gr Natriumuranat + 5 gr Oxalsäure + 50 cm³, enthaltend 1,9 gr Hydrochinon.

Belichtungszeit Tage	CO ₂ + CO cm ³	% CO ₂
a 0—1	44,2	41,8
1—3	90,2	65,0
3—6	89,4	63,0
b 0—2	33,8	46,8
2—4	74,1	51,0
4—6	81,0	61,6
6—8	80,5	61,4
8—11	67,0	62,5

Lösung a) dunkelt stark während der Exposition, b) bleibt hell gelblichbraun; die Wirkung ist ähnlich derjenigen von Jodion-Jod oder Ferro-Ferri-Ion: starke Vermehrung des Kohlendioxydgehaltes. Wir müssen uns vorstellen, dass neben der *Seekamp'schen* Photolyse ein Ineinandergreifen der folgenden Vorgänge statthat:



Dagegen ist die eigentlich beabsichtigte Abdrängung der Oxalatphotolyse nach der Seite von deren kathodischen Reduktionsprodukten hier ebenso, wie im vorigen Versuch mit Ameisensäurezusatz, ausgeblieben.

7. Wirkung von Uranylchlorid.

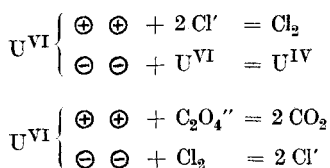
Da Uranylchlorid den positiven *Becquerel*-Effekt gibt, im Gegensatz zum Uranylsulfat¹⁾, so konnte vermutet werden, dass es, ebenso wie Zusatz von Kaliumjodid (vergl. oben), wie ein kathodischer Depolarisator auf die Oxalsäurephotolyse wirken würde. Dies bestätigt der Versuch.

¹⁾ G. Trümpler, Z. ph. Ch. **90**, 439 (1915).

Lösung: 50 cm³ Oxalsäure (1:10) + 100 cm³ UO₂Cl₂ (1:10).

Belichtungszeit Tage	CO ₂ + CO cm ³	% CO ₂
0—1	59,6	50,4
1—2	73,0	58,7
2—3	62,6	59,5

Die Lösung wird grün durch Uranosalz. Ähnlich wie in den Versuchen unter 2 und 6 müssen wir neben der *Seekamp*'schen Photolyse das Zusammenwirken der folgenden beiden Photolysen annehmen:



Zum Unterschied von der Wirkung des Jodion-Zusatzes bleibt hier die stationäre Chlorkonzentration zweifellos weit unterhalb der analytischen Nachweisbarkeitsgrenze. Es ist deswegen nicht anzunehmen, dass es sich um eine direkte Oxydation der Oxalsäure durch Chlor als Dunkelfolgereaktion handelt. Vielmehr wird man sinngemäss schon wegen des systematischen Zusammenhanges mit den andern hier behandelten Photolysen das photolytisch entladene Chlorion als kathodischen Depolarisator am optischen Sensibilator, eben am lichterregten Uranylkomplex, angreifen lassen.

8. Wirkung von Natriumuranyloxalat.

Lösung: 50 gr kryst. Oxalsäure in 1000 cm³ Wasser gelöst, mit Natriumuranat (Na₂U₂O₇) versetzt bis zur bleibenden Sättigung an diesem Salz. Es fällt hellgelbes Uranyloxalat (UO₂C₂O₄ · 3H₂O). Die Lösung reagiert neutral.

Belichtungszeit Stunden	CO ₂ + CO cm ³	% CO ₂
0—15	53,6	62,0
15—30	74,6	77,3
30—45	87,2	81,2
45—72	66,2	70,0
72—84	63,0	73,5

Braunviolette Urano-Uranylhydroxyde gelangen während der Belichtung zur Abscheidung. Ein starkes Überwiegen des Kohlendioxyd-gehaltes ist offensichtlich. Es wird also auch in der neutralen Lösung des komplexen uranyloxalsauren Natriums der *Seekamp'sche* Reaktionsverlauf überlagert von der photochemischen Oxydation der Oxalsäure. Einigermassen, wenn auch schwächer, bleibt diese Überlagerung auch noch in schwach saurer Lösung erhalten, wird aber dann durch Zusatz von Uransulfat ganz oder fast ganz aufgehoben, wie der folgende Versuch zeigt:

50 gr kryst. Oxalsäure + 50 gr Natriumuranat ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) in 1000 cm^3 Wasser. Bodenkörper: Uranyloxalat. Lösung ist sauer (zur völligen Neutralisation wären etwa 80 gr Uranat erforderlich).

Lösung a): 150 cm^3 obiger Lösung + 30 cm^3 Wasser.

Lösung b): 150 cm^3 obiger Lösung + 30 cm^3 (0,1-n. $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, 0,1-n. H_2SO_4).

Belichtungszeit Stunden	$\text{CO}_2 + \text{CO}$ cm^3	% CO_2
0—10 { a	56,5	53,0
b	48,3	46,4
10—14 { a	52,6	60,0
b	45,2	46,7
14—17 { a	33,4	57,0
b	23,2	53,0
27—35 { a	71,2	57,8
b	44,0	52,2

Beide Versuche sind namentlich deswegen mit Ausführlichkeit durchgenommen worden, weil es uns vorübergehend schien, hier etwas von den mehrerwähnten kathodischen Photolysenprodukten der Oxalsäure fassen zu können. Tatsächlich bleiben aber die Lösungen während der ganzen Belichtungsdauer frei von wahrnehmbaren Mengen von Glyoxalsäure, Glykolsäure oder Formaldehyd.

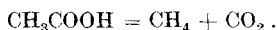
Rückblickend auf die geschilderten Versuche, kann man sagen, dass die vielfältige Beeinflussbarkeit der *Seekamp'schen* Photolyse des Uranyloxalates durch mitanwesende Oxydations- und Reduktionsmittel sich vom Standpunkte der Theorie der photochemischen Polari-

sation zusammenfassend übersehen und einheitlich erklären lässt. Dass es nicht gelingen will, die kathodischen Photolysenprodukte der Oxalsäure auszusondern, muss wohl dahin verstanden werden, dass sich zwar das Oxalation von der Kathode des lichterregten Uranylkomplexes abdrängen lässt, nicht aber dessen erste Reduktionsstufe, wenn sie einmal entstanden ist, von der Anode. Es muss dies eben auf strukturellen Bedingungen des Komplexes im Augenblick seiner phototropischen Veränderung beruhen, worüber wir vorläufig eine nähere Aussage nicht machen können.

B. Die Photolyse der Essigsäure durch Uranylsalze.

Veranlassung zu dieser Untersuchung bot zunächst der Befund von *E. Baur*¹⁾, wonach bei der Photolyse von Uranylacetat ein Gas entsteht, in welchem neben Äthan und Kohlendioxyd auch einige Procente Wasserstoff gefunden wurden. Die Bestimmung gründete sich auf Gasabsorption in dem *Paal*'schen Palladium-Pikrinsäure-Sol. Es war aber damals nicht auf Kohlenoxyd geprüft worden. Inzwischen ist die Photolyse der Glyoxalsäure bekannt geworden, die $\text{CO} + \text{CO}_2$ ergibt. Mit dem Auftreten von Glyoxalsäure hat man aber zu rechnen, da *C. Neuberg*²⁾ dieselbe bei der Belichtung von Essigsäure in Gegenwart von Uranylsulfat nachweisen konnte. Überhaupt enthält Essigsäure häufig von Haus aus etwas Glyoxalsäure. Sonach war damit zu rechnen, dass das aus der belichteten Essigsäure entbundene Gas vielleicht auch etwas Kohlenoxyd enthalten möchte, welches damals bei der Absorption in der *Paal*'schen Lösung als Wasserstoff mitbestimmt worden wäre. Die Bestimmung musste daher nachgeprüft werden.

In zweiter Linie war die ältere Angabe von *Henry Fay*³⁾ nachzuprüfen, wonach die Essigsäure einen Zerfall erfährt nach der Gleichung:



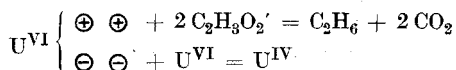
Diese Angabe gründet sich auf einen einzigen Versuch. *Fay* sagt, dass Uranylacetat-Lösungen gewöhnlich lichtunempfindlich seien; nur aus einer Lösung, enthaltend 15 cm³ Eisessig + 5 cm³ konzentrierte Uranyl-

¹⁾ Helv. 1, 198 (1918).

²⁾ Bio. Z. 13, 305–320 (1908).

³⁾ Am. 18, 269 (1896).

acetat-Lösung, konnte er Gas erhalten, und zwar nach einer Besonnung von sechs Wochen nicht mehr wie 13,4 cm³. Diese analysierte er und fand nach Wegnahme von 6,4 cm³ CO₂ durch Explosion der übrigen 7 cm³ Gas mit überschüssigem Sauerstoff eine Kontraktion von 2,1 Vol. Hierauf diagnostizierte er jene 7 cm³ als Methan, da dieses eine Kontraktion von 2,0 Vol. verlangt. Er hat aber anscheinend unterlassen, das gebildete Kohlendioxyd zurückzumessen, welches allein ein gewisses Urteil über die Natur des zur Verbrennung gelangten Gases erlaubt. Wenn, wie dies gewöhnlich der Fall ist, in den 7 cm³ Gas noch ein Luftrest vorhanden war, so würde der hierfür korrigierte Quotient für die Kontraktion grösser werden. Für Äthan berechnet er sich zu 2,5 Vol. Es blieb somit einigermassen zweifelhaft, ob *Fay* nicht vielmehr Äthan vor sich hatte, oder aber ein Gemisch beider Gase. Letztere Vermutung wird dadurch nahe gelegt, dass auch *Baur's* Analysen nicht völlig auf Äthan stimmen. Es war also noch die Frage offen, ob die Essigsäure nicht nach zwei Richtungen zerfallen könne, indem je nach Fall die Bildung von Methan oder von Äthan vorherrschend wäre, wobei die letztere der Gleichung gehorchte:



Schliesslich war noch das Augenmerk zu richten auf die offenbar je nach der Zusammensetzung der Lösungen sehr grossen Unterschiede der Lichtempfindlichkeit.

Nach zahlreichen Versuchen hat sich herausgestellt, dass wirklich bei der Photolyse des Uranylacetates zwei Reaktionsbahnen beschritten werden: die photokatalytische des Zerfalls in Methan und Kohlendioxyd und die nicht katalytische der Oxydation des Acetations zu Äthan und Kohlendioxyd unter gleichzeitiger Reduktion des sechswertigen zum vierwertigen Uran. Die letztere Reaktionsbahn findet statt, wenn Uranylacetat bei Gegenwart von freier Essigsäure und essigsaurem Salz belichtet wird; fehlen aber die Acetationen in genügender Menge und in essigsaurer Lösung, so bekommt man ganz rein die *Fay'sche* Zerlegung in Methan und Kohlendioxyd.

In bezug auf die Wirkung von Zusätzen reaktionsfremder Stoffe machen wir Erfahrungen, die den entsprechenden bei der Oxalatphotolyse gleichen. Chlorion und Mercurichlorid hemmen deutlich, Eisensalz und Ameisensäure so stark, dass die Lichtempfindlichkeit völlig oder nahezu aufgehoben erscheint.

Was das Vorkommen von Kohlenoxyd und Wasserstoff betrifft, so haben wir Kohlenoxyd, herrührend wohl von der Photolyse intermediär gebildeter Glyoxalsäure, feststellen können bei der Belichtung einer Lösung, die mit derjenigen, mit der *E. Baur* 1918 arbeitete, nahezu identisch war. In Lösungen anderer Beschaffenheit bekamen wir kein Kohlenoxyd. Wasserstoff konnten wir meist nicht, in einzelnen Fällen in Spuren nachweisen. Die Absorption, die in den früheren Versuchen über *Paal'scher* Lösung stattgefunden hatte, müssen wir jetzt als wesentlich von Kohlenoxyd herrührend betrachten.

Unsere Messungen finden sich in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Den Wasserstoff bestimmten wir nach der üblichen Absorption des Kohlenoxyds über ammoniakalischem Cuprochlorid durch Zumischen von wasserstofffreiem elektrolytischen Sauerstoff und Verbrennen über der Palladium-Asbest-Kapillare unter nachfolgender Kontrolle auf etwaiges Kohlendioxyd, herrührend von mitverbrannten Kohlenwasserstoffen. Durch Kontrollbestimmungen mit zugemischtem Wasserstoff überzeugten wir uns, dass sich 0,2–0,3% H_2 noch wiederfinden lassen. Der Gehalt der untersuchten Gasproben überstieg nur vereinzelt diese Grenze.

Die Bestimmung von Methan und Äthan geschah durch Verbrennen mit zugemischtem elektrolytischen Sauerstoff (wasserstofffrei) in der Explosionspipette und Messung der Kontraktion und Absorption des gebildeten Kohlendioxyds. Im Falle reinen Methans ist die Kontraktion meist etwas grösser als die aus der gebildeten Menge CO_2 zu berechnende. Der Kontraktionsüberschuss kann teils von einer geringen Absorption über der Sperrflüssigkeit (gesättigte Kochsalzlösung), teils von der gleichzeitigen Bildung von etwas Stickoxyd, bzw. Salpetersäure, herrühren, wozu die in den Gasproben enthaltenen Luft- bzw. Stickstoffreste Gelegenheit geben. Der Gehalt der analysierten Gasproben an Stickstoff ist leider häufig verhältnismässig hoch. Bei wochenlangem Verbleib im Freien sind die Belichtungsgefässe durch die Besonnung starken Temperaturschwankungen ausgesetzt, so dass, da man die Gase bei Unterdruck aufammelt, durch die Verbindung zwischen Belichtungsgefäss und Bürette leicht etwas Luft eindringt. Deren Sauerstoff verschwindet zum grossen Teil, indem er photolytisch oder zu Oxydation von Uranosalz verbraucht wird.

Wo Methan und Äthan nebeneinander vorkommen, werden ihre Mengen x und y in cm^3 aus dem gefundenen Kohlendioxyd nach der Explosion a cm^3 und der stattgehabten Kontraktion b cm^3 nach den Gleichungen berechnet:

$$\begin{aligned}x + 2y &= a \\2x + 2,5y &= b.\end{aligned}$$

Eine Korrektur wegen Stickoxyd muss dabei vernachlässigt werden. Ihre Anbringung würde den Äthanwert etwas erhöhen.

Die Lichtempfindlichkeit der Acetatlösungen ist wohl fünfzigmal kleiner als die der Oxalatlösungen. Man ist daher auf langfristige Belichtung mit Sonnenlicht angewiesen, um grössere Gasmengen anzusammeln. Die zylindrischen Belichtungsgefässe, rund 240 cm^3 haltend, waren dieselben wie bei den Oxalatversuchen.

1. Uranylacetat und Essigsäure.

Zusammensetzung der Lösung	Gehalt an freier Essigsäure	Gasentnahme nach Tagen	Menge des analysierten Gases cm ³	Zusammensetzung des Gases in cm ³				Gemessene Kontraktion cm ³	Werte der Explosions-Kohlendioxyd cm ³
				CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂		
220 cm ³ Uranylacetat + 30 cm ³ Eisessig	12%	10	75,3	18,6	0,9	43,8	12,0	44,1	21,6
								44,9	22,2
1200 cm ³ gesättigtes Uranylacetat (7,7 %) + 800 cm ³ Eisessig *)	40%	13	100	56,3	0	43,9	0	43,7	21,6
		90	100	42,0	0,4	54,1	3,5	43,9	22,3
		97	100	56,1	0,3	40,1	3,5	53,3	27,1
		8 **)	100	56,1	0,3	40,1	3,5	41,8	20,1
90 cm ³ gesättigtes Uranylacetat + 160 cm ³ Eisessig + 50 cm ³ Wasser	54%	20	100	42,0	0,5	43,4	4,6	39,9	18,7
		23	100	37,1	0,5	46,2	16,2	41,8	21,7
								44,3	22,1

Bemerkungen: Zur Explosion wird ein abgemessener Teil des Gasrestes verwendet. Auf diesen beziehen sich die in den beiden letzten Spalten verzeichneten Werte. Die Werte unter N₂ sind aus der Differenz berechnet. Gasentwicklung vom zweiten oder dritten Tage an, nur beim Versuch**) alsbald nach Beginn der Belichtung. Dieser Versuch ist angestellt mit 200 cm³ der Hauptlösung + 50 cm³ 0,1-n. U(SO₄)₂, schwefelsauer (durch elektrolytische Reduktion hergestellt). Hierdurch wird der aus der Luft herrührende Sauerstoffgehalt der Lösungen rasch beseitigt. Es scheint, dass Sauerstoff auf den Zerfall in CH₄ + CO₂ hemmend wirkt. Solange Sauerstoff gegenwärtig ist, wird die Essigsäure wahrscheinlich photolytisch wesentlich zu Kohlendioxyd oxydiert. — Die schwankenden Verhältnisse CO₂:CH₄ erklären sich aus Temperaturschwankungen und dadurch geänderter Löslichkeit des Kohlendioxyds. Es ist auf dieses Verhältnis daher kein Gewicht zu legen. — Stets ist auf Kohlenoxyd und Wasserstoff geprüft und die Abwesenheit beider Gase festgestellt worden. — *) Diese Lösung (2 Liter) wurde in einem geräumigen auf- und absteigenden Glasrohr mit geeignet abgezweigten Hähnen zur Gasentnahme belichtet. Im Verlauf von etwa 100 Tagen wurden etwa 50 Liter Gas entwickelt; erst nach dieser langen Zeit war eine deutliche Verfärbung der Lösung nach Grün bemerklich, ein Zeichen beginnender Reduktion. Die Titration mit Permanganat zeigte 0,00685 Mole UV an = 155 cm³ Äthan; danach könnten die Gase einen durchschnittlichen Gehalt von 0,3 % Äthan enthalten, was zu wenig ist, um in den Explosionswerten zur Geltung zu kommen. Die Essigsäurephotolyse ist in diesen Lösungen also fast eine rein katalytische. — Eine neutrale Uranylacetatlösung (5 %) entwickelt sehr langsam Gas (nach 3 Wochen 82 cm³ aus 250 cm³ Lösung). Zugleich trübt sich die Lösung durch einen violettbraunen Niederschlag, der sich an die Wände des Belichtungsgefäßes heftet. Er ist ein Anzeichen für Reduktion; auch wird die Lösung grün. Im Gas fand sich zwar überwiegend Methan, aber wahrscheinlich mit Äthan gemischt. Wegen zu kleiner Lichtempfindlichkeit nicht weiter untersucht. — Prüfung der belichteten Lösungen auf Glykolsäure mit Calciumchlorid unter dem Mikroskop verläuft negativ.

2. Uranylacetat, Essigsäure und Natriumacetat.

Zusammensetzung der Lösung	Gehalt der Lösung an			Gasentnahme nach Tagen	Menge des analysierten Gases cm ³	Zusammensetzung des Gases							Gemessene Werte der	
	Essigsäure o/o	Natriumacetat o/o	Uranylacetat o/o			CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	Kontraktion cm ³	Explosionskohlen- säure cm ³
50 cm ³ gesättigte Uranylacetatlösung + 10 cm ³ 0,1-n. (USO ₄) ₂ schwefelsauer + 40 cm ³ Natriumacetat + 140 cm ³ Wasser	0	1,4	1,6	5	100	40,1	0,4	0	—	43,5	1,9	14,0	38,6	19,9
Zusatz von 10 cm ³ gesätt. HgCl ₂ zu obiger Lösung *)				5	50	21,4	0,4	0	—	18,0	1,9	8,3	40,6	21,7
rund 2 Lt. Lösung, enthaltend **):	10	2 ***)	1,6	2	91,8	45,4	1,8	3,6	—	10,9	27,4	2,7	46,2	33,6
				3	100	45,2	1,4	2,6	—	4,1	48,6	2,2	44,0	34,4
				5	109,6	60,0	1,6	2,4	—	0	41,0	4,6	51,0	40,8
15 gr Na ₂ U ₂ O ₇ + 100 cm ³ Eisessig + 150 cm ³ Wasser	37,7	1,6	7,4	6	92,0	27,0	1,6	0	0	47,0	5,0	11,4	54,1	28,9
				6	52,1	21,6	0,7	0	—	16,1	1,6	12,1	36,1	19,2
Zusatz von 20 cm ³ 0,1-n. U(8O ₄) ₂ , schwefelsauer, zu 200 cm ³ obiger Lösung ****)				4	44,1	19,2	0	0	0,2	0	15,9	8,8	39,6	31,7
				8	84,1	52,6	0,2	0	0	7,5	13,6	10,2	48,9	34,7
				12	81,9	48,6	0	0	—	7,1	13,6	12,6	48,1	34,3

Bemerkungen: Aus neutraler Lösung, hergestellt durch Sättigen einer essigsauren Lösung mit Natriumuranat, entsteht kein Äthan, obwohl braunviolette und grüne Hydroxydniederschläge einen oxydativen Prozess anzeigen. — In der Spalte H₂ bedeutet ein Strich, dass eine Prüfung nicht vorgenommen wurde. — Je mehr die Äthanbildung überwiegt, desto rascher werden die Lösungen dunkelgrün. — Mehrfach werden die belichteten Lösungen mit Calciumchlorid unter dem Mikroskop auf Glykolsäure geprüft, stets ohne Erfolg. — *) Der Sublimatzusatz war als kathodischer Depolarisator gedacht. Aber es findet keine Ausscheidung von Kalomel statt (vergl. das gegenteilige Verhalten der Oxalatlösung). Das Sublimat ruft nur eine Herabsetzung der Empfindlichkeit hervor. Immerhin scheint es die Äthanbildung zu begünstigen. — **) Belichtung in dem vorerwähnten System von Glasröhren. Zusammensetzung der Lösung nahe gleich derjenigen in der Mitteilung von E. Baur, Helv. 1, 198 (1918). Der Gehalt an Ammoniumacetat, auf den es gerade ankommt, war damals nicht mitangegeben worden. — ***) Statt Natriumacetat enthält die Lösung Ammoniumacetat. — ***) Der Zusatz von Uranosulfat beseitigt den Luftsauerstoff. Dies wirkt sichtlich unterstützend auf die Äthanbildung.

3. Uranylacetat und reaktionsfremde Zusätze.

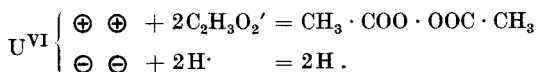
Zusammensetzung der Lösung	Gas- entwicklung	Zusammensetzung des Gases					
		CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
230 cm ³ 5-proz. Uranylacetatlösung + 10 cm ³ H ₂ SO ₄ *)	Nach 4 Wochen 68,3 cm ³ **)	14,1	0,4	0	0,4	39,6	13,8
230 cm ³ gesätt. Uranylacetat + 10 cm ³ gesätt. HgCl ₂ ***)	Nach 5 Tagen 50 cm ³	19,1	0,4	—	—	21,1	9,4
230 cm ³ gesätt. Uranylacetat + 10 cm ³ gesätt. NaCl	Nach 5 Tagen 50 cm ³	23,8	0,7	—	—	19,7	5,8
210 cm ³ gesätt. Uranylacetat + 30 cm ³ H ₂ CO ₂	Nach 2 Wochen kein Gas	—	—	—	—	—	—
210 cm ³ gesätt. Uranylacetat + 10 gr Eisenvitriol in 30 cm ³	Nach 3 Wochen 8,7 cm ³ ****)	—	—	—	—	—	—

Bemerkungen: Ein Strich in den Spalten für CO und H₂ bedeutet, dass die Prüfung unterblieb. — *) Die Lösung enthält etwa 13,5 gr freie Schwefelsäure. — **) Beginn der Gasentwicklung nach sechs Tagen. Nur Methan. Keine Grünfärbung der Lösung. — ***) Es scheidet sich kein Kalomel aus. — ****) Nicht analysiert; das Gas dürfte grösstenteils Luft sein.

Die Untersuchung erweist ganz allgemein die Abhängigkeit der Photolyse des Uranylacetats von der Beschaffenheit der Lösung. Durch freie Essigsäure wird die Empfindlichkeit erhöht, durch Alkaliacetat der Reaktionsverlauf gänzlich umgestaltet; durch andere Zusätze (Tab. 3) wird die Empfindlichkeit stark herabgesetzt oder ganz aufgehoben. Besonders merkwürdig ist die gegenseitige Empfindlichkeitsstörung bei Zusatz von Ameisensäure, in dem dann weder diese, noch die Essigsäure photolysiert wird.

Die Lehre, die wir hieraus ziehen müssen, lautet dahin, dass wir eine Photolyse wie die des Uranylacetats nicht als einen intramolekularen Prozess ansehen können, der Art nämlich, dass ein Uranylacetatkomplex im Licht monomolekular zerfällt. Es ist vielmehr so, dass der lichtempfindliche Uranylkomplex, welches auch immer seine Zusammensetzung sein möge, nach aussen wirkt auf die Stoffe in seiner Umgebung. Die Art und Weise dieser Wirkung kann nicht wohl anders verstanden werden, denn als Elektronenaustausch. Ein solcher ist, chemisch gesprochen, stets ein Oxydations-Reduktions-Prozess, genau wie bei einer Elektrolyse. Daher die nahen Beziehungen zwischen Photolyse und Elektrolyse.

Diese sind nur verdeckt bei solchen Zerfallsreaktionen wie diejenige der Oxalsäure nach *Seekamp* und der Essigsäure nach *Fay*. Bei der Oxalsäure waren wir in der Lage, den Zusammenhang wiederherzustellen im Hinblick auf das photolytische Verhalten der Glyoxalsäure. Bei der Essigsäure dürfen wir wohl annehmen, dass der *Fay*'sche Zerfall auf dem Umweg über die *Kolbe*'sche Acetatelektrolyse zustande komme. Die molekulare Elektrolyse lässt ja die Kathoden- und Anodenprodukte in unmittelbarer Nachbarschaft entstehen, so dass deren Primärprodukte aufeinander wirken können, ehe jedes für sich in stabilere Formen übergegangen ist. Nun wird das primäre Kathodenprodukt wohl atomarer Wasserstoff sein und das primäre Anodenprodukt wahrscheinlich Acetylperoxyd¹⁾, nach dem Schema:



Es ist leicht denkbar, dass beim Aufbrechen des Peroxyds atomarer Wasserstoff an das Methyl tritt und Methan erzeugt. Soweit dies geschieht, bekommen wir dann bei der Photolyse den *Fay*'schen Zerfall an Stelle des *Kolbe*'schen, obschon die Einleitung der Reaktion in beiden Fällen die gleiche ist. Es wird zu prüfen sein, ob sich nicht durch geeignete elektrolytische Anordnung die photolytische Zerlegung der Essigsäure in $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ nachahmen lässt.

Es mag noch bemerkt werden, dass die photolytische Oxydation der Essigsäure zu $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2$ und ebenso diejenige der Glyoxalsäure zu $\text{CO} + \text{CO}_2$ für die Theorie der Photolyse von besonderem Belang sind. Wir wissen, dass beide Vorgänge elektrolytisch nur an über-

¹⁾ Vergl. die vortrefflichen Ausführungen von *Fr. Fichter*, Z. El. **27**, 487—494 (1921). Hauptvers. d. deutschen Bunsen-Ges. Jena. Sept. 1921.

spannten Anoden sich verwirklichen lassen, bei Potentialen von etwa + 2,5 Volt gegen den Wasserstoffnullpunkt¹⁾. Hieraus dürfen wir schliessen, dass das absorbierte Energiequantum $h\nu$ am Uranylkomplex eine Potentialdifferenz von mindestens demselben Betrage weckt. Eine solche elektromotorische Kraft wäre nicht nur hinreichend zur Abscheidung von Sauerstoff, sondern auch zur Bildung von Superoxyden. In dieser Beziehung ist es interessant, dass zwei englische Untersucher, *F. L. Usher* und *J. K. Priestley*²⁾, bei ihren angeblich geglückten Versuchen zur photolytischen Reduktion der Kohlensäure mit Hilfe von Uranylsalzen in der Tat Uranylperoxyd nachgewiesen haben wollen.

Zürich, Physik.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,
Januar 1922.

Über biologische Verschiedenheit stereoisomerer Körper

von

A. Jung und H. Müller.

(13. I. 22.)

Im Jahre 1888 hat der Strassburger Kliniker *J. von Mering*³⁾ die überraschende Beobachtung gemacht, dass das in der Wurzelrinde der Eiche vorkommende Glucosid Phlorrhizin bei Menschen und Tieren eine starke Glucose-ausscheidung im Harn hervorruft. Dieser Befund ist für die allgemeine Erkenntnis des intermediären Kohlenhydratstoffwechsels von besonderer Bedeutung geworden, als sich weiterhin zeigen liess, dass die Zuckerausscheidung nach einer bestimmten Dosis des Glucosids beim hungernden Hund eine konstante Grösse ist, und dass nach Zufuhr einer Reihe organischer Körper aus diesen bei ihm Zucker entsteht, sog. „Extrazucker“, d. h. dass sie im Organismus

¹⁾ *F. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, 2. Aufl., S. 770. Lpz. 1915.

²⁾ *Proc. Lond. Roy. Soc. B*, **78**, 318 (1906). — Vergl. auch *B. Moore* und *T. A. Webster*, *Proc. Lond. Soc. B*, **78**, 163 (1914).

³⁾ Die Literatur über Phlorrhizin siehe bei *Gr. Lusk* in *Asher-Spiro* „Ergebnisse der Physiologie“ **12**, 315 (1912).

unter dem Einfluss des Phlorrhizins zum Teil quantitativ in Zucker umgewandelt werden können; namentlich *Graham Lusk* und *M. Cremer* haben diese „Glukoneogenie“ eingehend studiert.

Letzterer hat nun vor einigen Jahren¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, „dass die Fumarsäure eine sehr grosse Menge Extrazucker lieferte; in einem Fall 13 gr nach 20 gr subcutan einverleibter Fumarsäure. Versuche mit Maleïnsäure misslangen. Sie scheiterten an der grossen Giftigkeit dieser Säure; aber gerade dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass sie kein Zuckerbildner ist, während man bei der Fumarsäure geradezu an die Möglichkeit einer entgiftenden Wirkung durch Glukoneogenie denken kann.“ Die Fumarsäure ist nach *Cremer* „der erste Körper mit fester Doppelbindung, für den die Eigenschaft als Zuckerbildner wenigstens sehr wahrscheinlich wird.“

Nun konnte gezeigt werden²⁾, dass die Fumarsäure durch eine Carboxylase der Hefe in Milchsäure übergeführt werden kann, und die Milchsäure wiederum steht gerade zum Zuckerhaushalt in direkter Beziehung, da die sonst bei Hunden nach Phosphorvergiftung reichlich im Blut und Harn auftretende Milchsäure durch Hervorrufen eines Phlorrhizin-diabetes verschwindet und Phosphorvergiftung auch nur bei phlorrhizin-diabetischen Hunden keine Milchsäurebildung bewirkt. Da wir auf Grund unserer Versuche einen Zusammenhang zwischen der Decarboxylierung der Fumarsäure, d. h. der Milchsäurebildung und der Glukoneogenie vermuteten, war bei der Richtigkeit dieser Annahme zu erwarten, dass die Maleïnsäure, die nach *Cremer's* Versuchen keinen Extrazucker liefert, auch nicht einer Decarboxylierung und Milchsäurebildung zugänglich ist. Die also zur Prüfung unserer Annahme gemachten Versuche haben unsere Erwartung bestätigt: unter den gleichen Bedingungen, in denen aus der Fumarsäure Kohlendioxyd und Milchsäure entstehen, bleibt die Maleïnsäure vollkommen unangriffen.

Cremer nahm nun an, dass die Glukoneogenie bei der Maleïnsäure deshalb nicht eintritt, weil diese Säure zu giftig ist. Versuche, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ergaben, dass die primäre Giftigkeit beider Säuren zwar verschieden, die Differenz aber sicher nicht derart ist, um ihr unterschiedliches Verhalten zu erklären. Es ist auch nicht die primäre Giftigkeit der beiden Säuren als solcher das ausschlaggebende Moment, sondern ihr Schicksal im Tierkörper. Da

¹⁾ Berl. Klin. Wochenschr. 1913, 1457.

²⁾ Siehe die vorangehende Abhandlung, Helv. 5, 163 (1922).

nun aber die Fumarsäure leicht unter Wasseraufnahme decarboxyliert wird und in die recht ungiftige Milchsäure übergeht, so stellt dieser Prozess, der weiter zur Glucosebildung führt, in der Tat einen entgiftenden Vorgang dar, wie *M. Cremer* richtig vermutet hat. Nicht die Giftigkeit der Maleinsäure ist der Grund für das Fehlen der Glukoneogenie, sondern umgekehrt die mangelnde Glukoneogenie im weiteren Sinne, d. h. die Nichtüberführbarkeit in Milchsäure ist die Ursache für das Ausbleiben der Entgiftung, die bei der Fumarsäure zu erkennen ist.

Es lag aber auch die Möglichkeit vor, dass die Maleinsäure nicht nur selbst einer Hydratation und einer Decarboxylierung unfähig ist, sondern auch einen solchen Prozess bei anderen Körpern beeinflusst: dass dem in der Tat so ist, sollen die folgenden Protokolle zeigen, die einer grösseren Versuchsreihe entnommen sind. Auch hier tritt der Unterschied zwischen den beiden stereoisomeren Säuren in den Versuchen (bei höherer und niedrigerer Temperatur) deutlich hervor. Aus dem folgenden gekürzten Protokoll geht deutlich hervor, dass die Fumarsäure imstande ist, die Zuckergärung zu fördern, während die Maleinsäure sowohl auf die Fumarsäure- wie auf die Zuckergärung stark hemmend wirkt. Bei Gegenwart beider Säuren zeigt sich, dass die Förderung der Zuckergärung, wie sie durch Fumarsäure eintritt, durch die gleichzeitig vorhandene Maleinsäure eine Hemmung erfährt und umgekehrt. Die Fumarsäure würde also zu den Stoffen gehören, die *Neuberg* als Stimulatoren der Hefegärung bezeichnet, während die Maleinsäure ein Repräsentant der entgegengesetzt wirkenden, vermutlich auch in der Natur verbreiteten, Gruppe ist.

Gärungstemperatur = 37°.

Hefe = 10-proz. Aufschwemmung, Zucker 1%, Maleinsäure 1%, Fumarsäure 1%.

Nr.	Zucker	Malein- säure	Fumar- säure	CO ₂ in cm ³ nach:								24 h
				10'	10'	10'	10'	10'	10'	10'	10'	
1	+	-	-	-	0,1	1,0	2,7	4,2	4,9	5,2	-	-
2	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	+	-	-	-	-	-	-	0,05	1,5	-
4	+	+	-	-	0,05	0,5	1,5	2,0	2,9	3,5	-	-
5	+	-	+	0,1	1,0	3,4	4,8	5,2	-	-	-	-
6	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-
7	+	+	+	0,05	0,5	1,9	2,2	3,2	3,7	4,0	-	-

Da bei der Umwandlung der Fumarsäure in Milchsäure nicht nur eine Molekel Kohlendioxyd abgespalten, sondern auch eine Molekel Wasser

aufgenommen würde, erhob sich natürlich die Frage nach der „Vergärbarkeit“ der um eine Molekel Wasser reicheren Säure, der Äpfelsäure. Sie erwies sich als leicht und schnell „vergärbare“ und kann auf diesem Wege leicht in Milchsäure übergeführt werden. Beide Säuren, Fumarsäure und Äpfelsäure, sind im Tierkörper gefunden worden, beide sicher Oxydationsprodukte der Bernsteinsäure, nur scheint es in der Literatur noch strittig, welche von beiden das primäre Produkt ist. Wir sind im Begriff, der Frage durch Untersuchung des Verhaltens der beiden stereoisomeren Äpfelsäuren näher zu treten, vermutlich liegt bei der Oxydation der Bernsteinsäure ein Fall von asymmetrischer Oxydation oder fermentativer Umlagerung vor, da Fumarsäure häufig, Maleinsäure unseres Wissens nie in der belebten Natur gefunden wurde, die Fumarsäure leicht, die Maleinsäure aber gar nicht von den Pilzen assimiliert werden kann¹⁾. Einstweilen möchten wir in der Fumarsäure das primäre Produkt sehen; dafür sprechen schon die älteren Erfahrungen über biologische Oxydation von *E. Friedmann*, vor allem aber die neueren Befunde von *H. Wieland* und *T. Thunberg* über Oxydation in Form von Dehydrogenisation, so dass also erst sekundär die Äpfelsäure aus der Fumarsäure entstünde, wie die Oxybuttersäure aus der Crotonsäure. Daraus würde sich ergeben, dass auch die Decarboxylierung nicht an der Fumarsäure direkt angreift, sondern erst an der aus ihr entstandenen Äpfelsäure. Wir haben diese Vermutung durch Gärungsversuche zu prüfen gesucht, zunächst indem wir die Vergärbarkeit von Fumarsäure und Äpfelsäure miteinander verglichen; die quantitativ durchgeführten Versuche verliefen ganz eindeutig, indem aus äquimolekularen Lösungen beider Säuren namentlich bei Anwendung grösserer Quantitäten Hefe aus der Äpfelsäure mehr Kohlendioxyd entsteht als aus der Fumarsäure. Auch im Tierkörper würde also der Stoffwechsel von der Bernsteinsäure über die Fumarsäure, Äpfelsäure zur Milchsäure führen.

Zur weiteren Klärung dieser Verhältnisse wurde die Vergärbarkeit einiger ungesättigter und einiger Oxy-säuren untersucht: weder Crotonsäure, noch Acrylsäure, noch Zimtsäure konnten zum Vergären gebracht werden, wohl aber zeigte eine Probe von β -Oxybuttersäure, die wir der Güte des Herrn Prof. *H. Rupe* verdanken, in 10-proz. Lösung schnelle und starke Entwicklung von Kohlendioxyd. Die Versuche sollen durch solche mit reinen Hefepräparaten und mit optisch aktiver

¹⁾ *E. Büchner*, B. **25**, 1161 (1892). Die Umwandlung von Äpfelsäure in Fumarsäure durch *Bacillus fluorescens* bei *O. Emmerling* und *O. Reiser*, B. **35**, 702 (1902).

Oxybuttersäure ergänzt werden, sobald uns letztere durch einen geeigneten Fall von Diabetes mellitus zugänglich wird. Immerhin legt das unterschiedliche Verhalten von Crotonsäure und Oxybuttersäure nahe, diesen Befund auf die Dicarbonsäuren zu übertragen und so darin eine weitere Stütze für die oben gemachte Annahme zu sehen; nicht die ungesättigte Säure, sondern ihr Hydrat, d. h. nicht die Fumarsäure, sondern die Äpfelsäure stellt das eigentliche Gärgut dar.

Wenn wir also die Frage der Decarboxylierung bei Seite lassen, so würde sich daraus ergeben, dass sich die Maleinsäure von der Fumarsäure bezüglich der Wasseranlagerung bei Einwirkung von Hefe unterscheidet. Eine solche Annahme steht insofern mit zahlreichen analogen Beobachtungen in bester Übereinstimmung, als ja gerade bei der unter Wasseraufnahme erfolgenden Spaltung, z. B. der Glucoside, durch Enzyme der massgebende Einfluss der sterischen Konfiguration besonders deutlich zutage tritt.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

La détermination qualitative de l'oxygène dans les composés organiques

par

Jean Piccard.

(15. II. 22.)

On sait que l'iode se dissout avec une coloration rouge-violette dans les liquides qui ne contiennent pas d'oxygène. C'est la couleur de la molécule d'iode libre, semblable à la couleur des vapeurs d'iode. Dans les liquides qui contiennent de l'oxygène tels que l'alcool, l'éther ou l'acétone, l'iode se dissout avec une couleur brune provenant d'un composé d'addition¹⁾.

¹⁾ Dans les corps mentionnés, la troisième valence de coordination de l'oxygène est encore libre.

Il est surprenant que cette coloration brune ne soit pas utilisée pour déceler la présence de l'oxygène dans les corps organiques, d'autant plus que nous ne connaissons pas d'autre réaction qualitative de cet élément.

*Piccard et Brewster*¹⁾ se sont largement servis de cette réaction lors de la préparation du tétrapropyléthane qu'ils ont obtenu par la réduction de la pinacone $C_{14}H_{30}O_2$.

Dans sa forme la plus simple cette réaction n'est toutefois pas très sensible: une solution de benzène contenant 2% d'éther éthylique dissout l'iode avec une coloration rouge qui ne diffère guère de la couleur d'une solution d'iode dans le benzène pur; en effet, plus le rapport J : O augmente, plus il y aura d'iode non combiné à l'oxygène. Si nous diminuons ce rapport en ajoutant moins d'iode la réaction devient un peu plus sensible, mais la coloration sera bientôt trop faible pour être visible dans l'éprouvette. Nous pouvons aller bien au-delà de cette limite en augmentant l'épaisseur de la couche observée: Si nous introduisons le liquide dans un tube étroit fermé à l'une de ses extrémités par une plaque de verre, nous pouvons observer par exemple une couche de 90 cm. Une solution d'une partie d'iode dans 10^6 parties de benzène paraît incolore si nous l'observons dans l'éprouvette, mais dans notre tube elle montre une belle coloration violette que la présence de 2% d'éther fait nettement virer au brun. Les quantités d'oxygène que notre réaction rend visibles sont donc égales ou plus petites que celles décelées par une combustion.

Conclusion: Nous avons développé une méthode pour déceler de très petites quantités de composés oxygénés dans les liquides organiques.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ Am. Soc. **43**, 2626 (1921).

Supplément à mon article: La formule stérique de la molécule d'eau

par

Jean Piccard.

(15. II. 22.)

Mon article: La formule stérique de la molécule d'eau, avait paru, lorsque j'eus connaissance d'un travail de *A. Pinner*: Über Verbindungen von Chloral mit Formaldehyd¹⁾. Dans ce mémoire, l'auteur constate la stabilité des cycles de 5 ou 6 atomes dont un ou plusieurs sont de l'oxygène. *Pinner* termine son article ainsi: „Es ist deshalb in hohem Masse wahrscheinlich, dass bei allen mehrwertigen Elementen, soweit deren Fähigkeit zur Ringschliessung bekannt ist, die Valenzen unter nahezu gleichen Valenzrichtungen sich äussern, obwohl es schwierig ist einzusehen, weshalb die zwei Valenzen des Sauerstoffs ähnlich sich richten müssen, wie die drei Valenzen des Stickstoffs oder die vier des Kohlenstoffs.“

Le phénomène dont je parle, a donc déjà été discuté par *A. Pinner*, mais l'explication au moyen des valences de coordination paraît bien être nouvelle.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ B. 31, 1926 (1898).

Zur Frage der kathodischen Reduktion des elementaren Stickstoffs

von

Fr. Fichter und Richard Suter.

(16. II. 22.)

A. Das Problem.

Manche niedere Pflanzen haben die Fähigkeit, freien Stickstoff zu assimilieren (Knöllchenbakterien der Leguminosen, *Clostridium Pasteurianum* usw.). Zur Erklärung der Stickstoffbindung wurde von verschiedenen Seiten¹⁾ die Vermutung ausgesprochen, der Stickstoff werde durch Reduktionsvorgänge in Ammoniak verwandelt; aber ein experimenteller Beweis für die Möglichkeit dieser Reaktion unter den Bedingungen, wo lebende Pflanzenzellen existieren können, fehlte bisher. Es lässt sich allerdings a priori eigentlich nicht entscheiden, ob jene pflanzlichen Stickstoffbinder den Stickstoff reduzieren oder oxydieren: das anaërobe *Clostridium* z. B. könnte im ersten, die aeroben Knöllchenbakterien und die in Basel untersuchten *Hyphomyceten*²⁾ im zweiten Sinne wirken. Von *Azotobakter* ist festgestellt, dass es eine enorme Atmungsenergie entwickelt und somit wohl befähigt sein dürfte, energisch zu oxydieren. Das Problem ist in seiner Vielseitigkeit und Schwierigkeit kürzlich hübsch und anschaulich umschrieben worden von *Alexander Tschirch*³⁾; er kommt zum Schluss, es handle sich vielleicht um eine chemische Wirkung der Elektronen, eine Vermutung, die durch die Entdeckung von *Egon Hiedemann*⁴⁾ über Ammoniaksynthese durch Elektronenstoss in ein neues Licht gerückt wird.

¹⁾ *Alfred Fischer*, Vorlesungen über Bakterien, II. Aufl., *G. Fischer*, Jena, S. 168 (1903); *Konrad W. Jurisch*, Salpeter und sein Ersatz, *S. Hirzel*, Leipzig, S. 147 (1908); *E. Abderhalden*, Lehrbuch der physiolog. Chemie, III. Aufl., *Urban & Schwarzenberg*, Berlin und Wien, S. 424 (1914).

²⁾ *H. Fröhlich*, Jahrb. f. wiss. Botanik **45**, 1 (1908); *G. Stahel*, Jahrb. f. wiss. Botanik **49**, 1 (1911); *Charlotte Ternetz*, Jahrb. f. wiss. Botanik **44**, 353 (1907).

³⁾ Die biochemische Arbeit der Zelle der höheren Pflanzen, *P. Haupt*, Bern, S. 43 (1921).

⁴⁾ Ch. Z. **45**, 1073 (1921); **46**, 97 (1922).

Unter der Annahme, die Stickstoffbindung verlaufe durch Reduktion, versuchten wir nun, eine solche Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung zu verwirklichen, indem wir die Löslichkeit des Stickstoffs durch Druckerhöhung steigerten. Als reduzierendes Mittel verwendeten wir elektrolytischen Wasserstoff. Dabei gingen wir nicht von der Meinung aus, die lebende Zelle arbeite selbst mit elektrolytischem Wasserstoff; die Frage, durch welchen Vorgang die Zelle Wasserstoff erzeugt und wie sie ihn aktiviert, so dass er imstande ist, den langsam reagierenden Stickstoff anzugreifen, lassen wir einstweilen unberührt. Aber genau so, wie man die biochemische Oxydation durch die unter höchstem Potential verlaufende anodische Oxydation nachahmen kann¹⁾, sollte sich auch die Leistung einer biochemischen Reduktion am ehesten durch eine mit maximalem Reduktionspotential arbeitende Kathode erreichen lassen.

B. Historisches.

Man trifft in der Literatur da und dort auf Angaben über direkte elektrochemische Bindung des Stickstoffs. *Humphrey Davy*²⁾ fand 1807, dass beim Elektrolysieren von reinem Wasser in Goldbechern an der Kathode Ammoniak, an der Anode Salpetersäure entstand, und zwar so viel, dass schon nach zehn Minuten Lackmuspapier gebläut bzw. gerötet wurde. Vielleicht liegt hier ein Irrtum vor, bedingt durch Verunreinigungen, die noch im Wasser steckten oder die aus der Luft in das Wasser gelangten; *Davy* glaubte freilich durch Kontrollversuche in einer Wasserstoffatmosphäre, wo der Effekt ausblieb, die Zuverlässigkeit der ersten Beobachtungen erwiesen zu haben. Als *Lord Rayleigh*³⁾ die *Davy*'schen Versuche wiederholte, konnte er keine Spur von Stickstoffbindung konstatieren; allerdings ist dazu zu bemerken, dass der Physiker *Rayleigh* zwar viel Sorgfalt darauf verwendete, einen elektrischen Strom von genügender Stärke durch das kaum leitende reine Wasser zu treiben, und es vor Verunreinigung durch hereinfliegenden Staub zu schützen, dass er aber statt der grossflächigen Goldelektroden *Davy*'s dünne Platindrähte anwandte unter völliger Missachtung der dem erfahrenen Elektrochemiker *Davy* wohl vertrauten dominierenden Rolle von Elektrodenmaterial und Stromdichte für den Erfolg elektrochemischer Reaktionen. 1898 erhielt

¹⁾ *Fr. Fichter*, Biochemische und elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen, Z. El. Ch. **27**, 487 (1921).

²⁾ *Phil. Trans.* **1807**, 1.

³⁾ *Soc.* **71**, 181 (1897).

Nithack ein deutsches Patent¹⁾ auf elektrochemische Reduktion und Oxydation von unter Druck gelöstem Stickstoff. Eigentümlicherweise führt er zum Zwecke der vollständigen Ausnützung des Sauerstoffs dem Anodenraum ausser dem Stickstoff fortlaufend konzentriertes Ammoniak zu; damit ist natürlich jede einwandfreie Prüfung der Möglichkeit einer elektrochemischen Stickstoffbindung ausgeschlossen.

1913 veröffentlichten *Franz Fischer* und *Otto Priess*²⁾ eine Arbeit über die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch elektrochemische Reduktion von gelöstem Sauerstoff an amalgamierten Goldkathoden. Um genügend Sauerstoff in Lösung zu haben, wurde mit 100 Atm. Druck gearbeitet; so gelang es, die gewünschte Reduktion glatt zu vollziehen. Als nun gelegentlich statt reinem Sauerstoff komprimierte Luft in den Apparat gebracht wurde, beobachtete *Franz Fischer* die Bildung von kleinen Mengen Ammoniak.

Diese Angabe erschien uns wie eine Erleuchtung; wenn es überhaupt gelingen sollte, Stickstoff direkt zu Ammoniak zu reduzieren, so war hier der richtige Weg vorgezeichnet.

C. Eigene erste Versuche. Fehlerquellen.

Wir liessen³⁾ eine Elektrolysierbombe mit elektromagnetischer Rührvorrichtung, genau nach den Angaben von *Franz Fischer* und *Otto Priess*⁴⁾, sowie eine Kompressionspumpe⁵⁾ (siehe Fig. 1) konstruieren, und versuchten zunächst die Reduktion nach den genannten Autoren unter Verwendung von auf 100 Atmosphären gepresstem Stickstoff mit amalgamierten Goldelektroden in einprozentiger Schwefelsäure zu erzielen.

Da gab es indessen sofort experimentelle Schwierigkeiten in Hülle und Fülle. Es kann sich bei der neuen Synthese nur um Spuren von Ammoniak handeln, die wir kolorimetrisch mit Hilfe von *Nessler's* Reagens und unter Verwendung des bequemen *Autenrieth-Königsberger'schen* Kolorimeters mit Vergleichsfarbenkeil⁶⁾ bestimmten. Bei der

¹⁾ D.R.P. 95 532; C. 1898, I, 647.

²⁾ B. 46, 698 (1913).

³⁾ Durch den Mechaniker der Chem. Anstalt A. Kohler.

⁴⁾ Abbildung loc. cit. 701.

⁵⁾ Eine Beschreibung der ganzen Apparatur wird Herr *Richard Suter* in seiner Dissertation veröffentlichen, die auch das experimentelle Material in voller Ausführlichkeit enthält.

⁶⁾ W. Autenrieth und Albert Funk, Fr. 52, 137 (1913); das Kolorimeter wird von F. Hellige & Co. in Freiburg i. Br. geliefert.

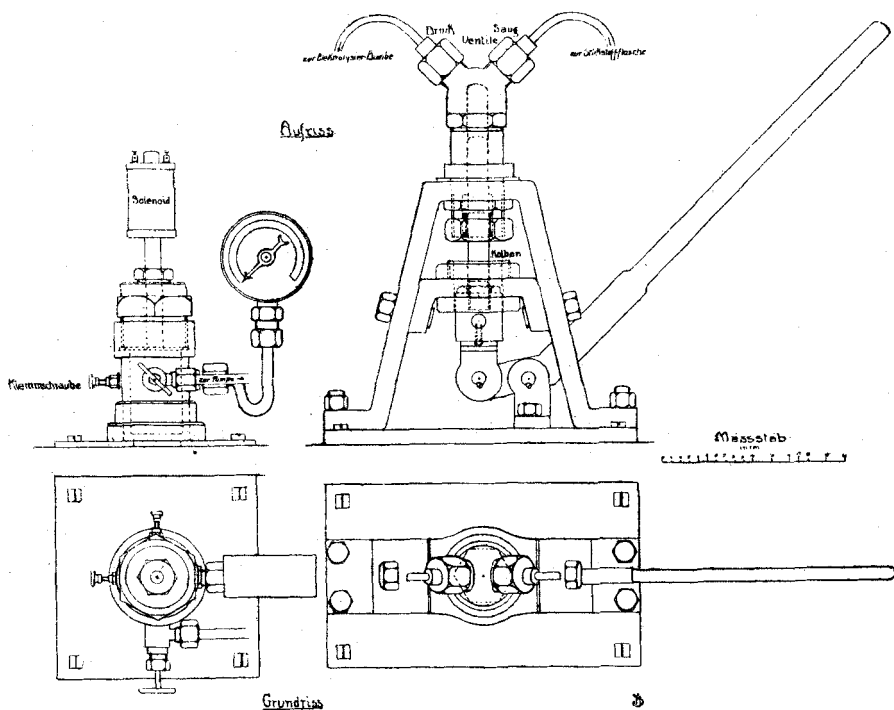


Fig. 1.

grossen Empfindlichkeit dieser Methode spielen aber die Verunreinigungen der Reagenzien und der Apparatur eine ungeheure Rolle. Das destillierte Wasser, die (eventuell nitroshaltige) Schwefelsäure, die Natronlauge, mit der die Reduktionsflüssigkeit zur Destillation alkalisiert wird, alle diese Reagenzien sind auf das genaueste zu prüfen und wenn nötig zu reinigen; ja manchmal hält die Glasoberfläche des Kühlers von einem vorhergehenden positiven Versuch noch so viel Ammoniak zurück, dass falsche Resultate entstehen. Ebenso sind unübersehbar, aber auch fast unvermeidlich die Fehler, die aus der Atmosphäre eines stark besetzten Laboratoriums in die best gereinigten Reagenzien immer wieder hineingelangen.

Wir waren mitten in dieser schwierigen Untersuchung drin, als eine Publikation von *Erich Tiede* und *Arthur Schleede*¹⁾ erschien, in welcher alle bisherigen Angaben über die kathodische Reduktion des Stickstoffs abgelehnt und nur auf unbewusst eingeschleppte Verunreinigungen zurückgeführt werden.

¹⁾ Z. El. Ch. **27**, 112 (1921).

Die Einwendung von *Tiede* und *Schleede*, dass der Gehalt der Tonzellen an Ammoniumsalzen die scheinbare Stickstoffbindung vortäusche, trifft auf unsere Versuche nicht zu: wir verwenden¹⁾ überhaupt keine Tonzellen. Es ist auch gar nicht einzusehen, was solche nützen sollten, da das an der Kathode gebildete Ammoniak in der sauren Lösung gegen den anodischen Sauerstoff vollkommen widerstandsfähig ist. Es wäre ferner unverständlich, warum *Fischer* und *Priess* gerade nur beim Arbeiten mit komprimierter Luft Ammoniak aus ihren Tonzellen sollten herausgelaugt haben, während in genau derselben Apparatur mit komprimiertem Sauerstoff das Ammoniak nicht herausgeholt worden wäre.

Die positiven Resultate von *Fischer* und *Priess* gehen vielleicht auf eine ganz andere Fehlerquelle zurück, die bisher gar nicht berücksichtigt wurde, das ist der Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft, die entweder als solche komprimiert zu den *Fischer*'schen Versuchen diente, oder aus der nach Verflüssigung der Stickstoff für die *Tiede*'schen und für unsere Versuche hergestellt wurde. Die in der Literatur²⁾ vorhandenen Angaben über den Ammoniakgehalt der Luft gehen ausserordentlich weit auseinander: *Fresenius* in Wiesbaden fand in 1 m³ als Minimum 0,127, als Maximum 0,218 mgr; *A. Lévy* in Montsouris fand nur 0,02 mgr, *A. Smith* in Manchester dagegen 129 mgr in 1 m³. Je nach der Reinheit der Luft am Orte der Herstellung der komprimierten Gase können somit bei einem Fassungsraum der Bombe von ca. 500 cm³ und einem Druck von 100 Atm. wohl merkbare Fehler entstehen.

D. Versuche mit Quecksilberkathode.

Franz Fischer und *Otto Priess* haben das Quecksilber als wirksamstes Kathodenmaterial erkannt, nur war es bei ihrer eigentlichen Aufgabe, der Darstellung von Wasserstoffperoxyd durch Reduktion von gepresstem Sauerstoff, unmöglich, reines Quecksilber zu verwenden, da es in Lösung ging. Dieser Nachteil fiel für uns ausser Betracht; wir verwendeten darum eine Quecksilberkathode am Grunde eines Becherglases und einen Platindraht als Anode.

Soll eine Quecksilberkathode richtig arbeiten und die gewünschte kathodische Überspannung und Reduktionskraft bewahren, so dürfen keine Fremdmetalle zugegen sein. Dass in dieser Beziehung schon

¹⁾ Nach anfänglichen scheinbar günstigen, ja nur zu günstigen Erfolgen mit solchen.

²⁾ *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Ch. 1, 1, 197 (1907).

Eisen gefährlich wirken kann, erkannte *A. v. Baeyer* bei chemischen Reduktionsversuchen mit Natriumamalgam¹⁾. *Erich Müller* und *Alfred Riedel*²⁾ veröffentlichten neuerdings Messungen über die Beschleunigung der Zersetzung von Natriumamalgam durch verschiedene Metalle. Die stählerne Elektrolysierbombe wird nun durch die von den Gasbläschen oder vom Rührer verspritzten Säuretröpfchen stets angegriffen, wodurch Eisensalze in den Elektrolyten gelangen. Wir haben dies völlig vermieden durch eine solide Vergoldung der Bombe, namentlich des Deckels und der sich bewegenden metallischen Teile der Rührvorrichtung; zum Schutz des Hauptteils der Bombe, den wir ursprünglich auch vergoldeten, genügt, wie wir später fanden, schon eine solide Verzinnung.

Eine Reihe verschieden angeordneter Blindversuche sollte uns darüber Rechenschaft geben, welche Fehler durch Unreinheit der Reagenzien und Ammoniakgehalt des Stickstoffs entstehen. Die Quecksilberkathode hat 16,6 cm² Oberfläche, die ringförmige, darüber angeordnete Platindrahtanode 0,5 cm², den Elektrolyt bilden 50 cm³ einprozentige Schwefelsäure³⁾. Diese Säuremenge gibt direkt beim Abdestillieren mit Natronlauge und Nesslerisieren im Kolorimeter 0,015 mgr NH₃. Drei sechsstündige Versuche ohne Elektrolyse, nur mit Stickstoff unter Druck gerührt, ergaben

mit 50 Atm.	100 Atm.	150 Atm.	N ₂
0,035	0,06	0,085	mgr NH ₃

Subtrahiert man von diesen Werten den Ammoniakgehalt der Schwefelsäure, so ergibt sich die Reihe

0,02	0,045	0,07	mgr NH ₃ ,
------	-------	------	-----------------------

die nun angenähert parallel dem Stickstoffdruck verläuft; dieser Ammoniakgehalt muss also dem Stickstoff resp. der zu seiner Darstellung dienenden Luft zur Last geschrieben werden.

Bei einer grossen Zahl von Versuchen der elektrochemischen Reduktion des auf 100 Atm. gepressten Stickstoffs an der Quecksilberkathode mit wechselnden Strommengen und Stromdichten fanden wir nun Ausbeuten, die meistens nur so wenig über die 0,06 mgr des Blindversuchs mit 100 Atm. hinausgingen, dass wir nicht wagen, die Behauptung aufzustellen, dass eine Reduktion von gelöstem Stickstoff

¹⁾ *A. v. Baeyer* und *E. Besemfelder*, *A.* **266**, 198 (1891); *A. v. Baeyer*, *A.* **269**, 194 (1892).

²⁾ *Z. El. Ch.* **26**, 104 (1920).

³⁾ Hergestellt aus reinster, im Glasgefäss destillirter konz. Schwefelsäure.

an Quecksilberkathoden in deutlich messbarem Betrage möglich sei. Insofern befinden wir uns also in Übereinstimmung mit *Tiede* und *Schleede*.

E. Versuche mit platinierter Platinkathode.

Vor einigen Jahren sahen sich *Fr. Fichter* und *Robert Stocker* vor einer ganz ähnlichen Schwierigkeit; sie hatten zwar durch viele Versuche die Überzeugung gewonnen, dass eine elektrochemische Reduktion von Phenol zu Cyclohexanol an Bleikathoden möglich sei, aber nie gelang ihnen der Nachweis in wägbaren Mengen. Der gewünschte Erfolg wurde aber sofort erzielt, als an Stelle von Bleikathoden, die nur durch ihre Überspannung wirken können, platinierter Platinkathoden verwendet wurden, an denen der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff katalytisch übertragen wird¹⁾. Dass dieser Kunstgriff auch beim Stickstoff günstig wirken könnte, liess sich aus den Angaben von *Löw*²⁾ über Bindung von Luftstickstoff mit Hilfe von Platinmohr folgern; allerdings hat *E. Baur*³⁾ die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff mit Platinmohr nicht sicher verwirklichen können, obschon er theoretisch die Möglichkeit der Reaktion unter den gewählten Bedingungen voraussah⁴⁾.

Bei der Herstellung der Platinierung mit Hilfe der bekannten Lösung nach *Lummer* und *Kurlbaum*⁵⁾ kommt freilich eine neue Fehlerquelle in die Versuche, wenn die mit Hilfe von Königswasser hergestellte Platinichlorwasserstoffsäure noch Salpetersäure oder Stickoxyde zurückhält, die bei ungenügendem Auswaschen des Platinschwarzüberzugs hängen bleiben und zu Ammoniak reduziert werden; wir haben deshalb speziell darauf geachtet, dass in der Platinichlorwasserstoffsäure keine Stickstoffsauerstoffverbindungen mehr nachweisbar sind. Ausserdem stellten wir neue Blindversuche an, mit Elektrolyse der einprozentigen Schwefelsäure in einem frisch platinieren Platintiegel ohne Stickstoffdruck; die Tiegelkathode, bestehend aus einem grossen Platintiegel, der den Raum der Bombe fast ausfüllte, hatte eine benetzte Oberfläche von 45 cm². Anode war der Platindraht der vorigen Versuche.

¹⁾ B. 47, 2011, 2015 (1914).

²⁾ B. 23, 1443 (1890).

³⁾ Z. an. Ch. 29, 305 (1902).

⁴⁾ Die Versuche von *Zenghelis*, C. R. 162, (1916) können nicht als beweisend gelten.

⁵⁾ Vergl. *Erich Müller*, Elektrochemisches Praktikum, S. 14.

Gewicht des Pt-schwarz- überzugs gr	Cu im Coulomb- meter gr	Amp.- Min.	Dauer h	Mittl. Stromstärke Amp.	Kathod. Stromdichte Amp./cm ²	NH ₃ mgr
0,9835	3,053	154	8	0,321	0,07	0,087
0,8326	3,088	156	8	0,325	0,072	0,072
Mittel 0,08						

Wir geben hier vorsichtshalber die höchsten erhaltenen Werte dieser Korrektur an; in anderen Versuchen wurde nur halb soviel gefunden. Wenn wir noch dazu die Korrektur des Ammoniakgehaltes der Schwefelsäure und des Ammoniakgehaltes aus dem Stickstoff zählen, so ist bei Versuchen mit 100 Atm. Stickstoff eine Gesamtkorrektur von 0,13, bei denen mit 200 Atm. eine solche von 0,16 anzubringen.

Wir geben nun gerne zu, dass diese Korrekturen sehr hoch sind im Vergleich mit den tatsächlich erhaltenen Ammoniakwerten; allein mit derselben Bestimmtheit möchten wir auch betonen, dass die Ammoniakbildung bei der Verwendung der platinirten Platinkathode ganz regelmässig und sehr auffällig beobachtet wird, und dass Kontrollversuche, in möglichst objektiver Weise von Hrn. cand. chem. *Ernst Jenny* durchgeführt, unsere ersten Beobachtungen durchaus bestätigen. Wir geben zuerst diese Kontrollversuche als die einwandfreiesten unserer Resultate an:

Pt- schwarz- überzug gr	Cu im Coulomb- meter gr	Amp.- Min.	Dauer h	Mittl. Strom- stärke Amp.	Kath. Stromdichte Amp./cm ²	N ₂ - Druck Atm.	NH ₃ mgr unkorr. korr.
0,9915	3,1255	158	8	0,33	0,07	200	0,46 0,30
0,9722	3,1385	159	8	0,33	0,07	200	0,43 0,27

Es erscheint nun bei oberflächlicher Beurteilung ein Leichtes, durch Vermehrung der Strommenge oder eventuell durch Vergrößerung der Stromdichte die Ammoniakausbeuten so zu steigern, dass sie weit über die Korrekturgrösse hinauswachsen. Allein diesen Erwartungen ist ein Riegel geschoben durch folgende Beobachtungen. Die Ammoniakausbeute am platinirten Platintiegel wächst nicht mit der Strommenge regelmässig an, weil die Platinierung ihre katalytische Wirksamkeit durch Kornvergrößerung einbüsst. Von vornherein ist nur ein tiefsamtschwarzer und nicht zu geringer Niederschlag (ca. 1 gr)

brauchbar. Derselbe gibt aber bei Parallelversuchen mit 24 oder 48 Stunden Dauer in der doppelten Zeit keine wesentlich grössere Ausbeute als in der einfachen, und wenn man nach einem kurzen Versuch probiert, dieselbe Platinierung nochmals zu verwenden, so gibt sie überhaupt nichts mehr. Daran ändert auch eine Nachoxydation im Sinne der Theorien von *R. Willstätter* und *E. Waldschmidt-Leitz*¹⁾ nichts.

Eine Steigerung der Stromdichte führt aber eine Verschlechterung der Ausbeute mit sich, wie folgende kleine Versuchsserie beweist:

Pt-schwarz- überzug gr	Cu im Coulomb- meter gr	Amp.- Min.	Dauer h	Mittl. Strom- stärke Amp.	Kath. Stromdichte Amp./cm ²	N ₂ - Druck Atm.	NH ₃ mgr unkorr. kor.	
nicht gew.	2,83	143	24	0,099	0,002	100	0,32	0,19
0,5942	3,18	160	16	0,166	0,0037	100	0,29	0,16
0,6635	3,21	161	8	0,336	0,0074	100	0,28	0,15
0,5788	3,03	153	4	0,64	0,014	100	0,18	0,05
0,6003	3,11	157	2	1,3	0,029	100	0,09	— ²⁾

Die Forderungen kleiner Stromdichte und kurzer Versuchsdauer laufen einander entgegen; ausserdem ist die Forderung kleiner Stromdichte nur mit grösseren Platinflächen zu verwirklichen, die aber, ganz abgesehen von der Preisfrage, bei den Dimensionen der Elektrolysierbombe nicht untergebracht werden konnten. So blieb uns als einziger Ausweg die Steigerung des Stickstoffdrucks, die schon bei den oben ausgeführten Kontrollversuchen zur Anwendung gekommen ist. Wir führen noch einen derartigen Versuch aus unserer Serie an:

Pt-schwarz gr	Cu im Coulomb- meter gr	Amp.- Min.	Dauer h	Mittl. Strom- stärke Amp.	Kath. Stromdichte Amp./cm ²	N ₂ - Druck Atm.	NH ₃ mgr unkorr. kor.	
0,6305	3,09	156	8	0,325	0,0072	200	0,49	0,33

Einer weiteren Drucksteigerung ist unsere Apparatur nicht gewachsen.

¹⁾ B. 54, 113 (1921).

²⁾ Die Tatsache, dass hier nach Abzug der Korrektur von 0,13 mgr ein negativer Wert herauskäme, beweist, dass unsere Korrektur zu hoch ist.

Die Veröffentlichung dieser Versuche im gegenwärtigen Stadium mag verfrüht erscheinen; wir haben den Schritt gewagt, einerseits um die Möglichkeit der kathodischen Stickstoffreduktion gegenüber den allzu pessimistischen Anschauungen von *Tiede* und *Schleede* darzutun, und anderseits um vielleicht von seiten der Kollegen Kontrollversuche anzuregen, damit die Akten über diese nun mehr als hundertjährige Streitfrage einmal endgültig geschlossen werden können.

Noch möchten wir erwähnen, dass der Verdacht, alle unsere positiven Resultate seien nur durch Stickoxydgehalt der Platinierung vorgetäuscht, durch eine letzte Versuchsserie entkräftet wird. Wir wollten nämlich auch die anodische Oxydation des Stickstoffs verwirklichen und elektrolysierten darum mit dem platinerten Platintiegel als positiver Elektrode mit alkalischem Elektrolyten und 100 Atm. Stickstoffdruck. Allein es liessen sich mit der kolorimetrischen Methode von *Autenrieth* und *Funk* keine irgend in Betracht fallenden Mengen von salpetriger Säure auffinden, wie oft wir auch den Versuch wiederholten und variierten.

Endlich haben wir probiert, ob eine Mischung von Stickstoff und Wasserstoff unter Druck am frisch platinerten Platintiegel in gerührter einprozentiger Schwefelsäure ohne Elektrolyse katalytisch sich verbinden könne, aber ohne jeden Erfolg: wir fanden nur den Ammoniakgehalt der Blindversuche.

F. Schluss.

Ausgehend von der in niederen Pflanzen stattfindenden Stickstoffbindung wird versucht, freien Stickstoff unter Druck in verdünnter Schwefelsäure kathodisch zu reduzieren; die Reduktion gelingt an frisch und dick platinerten, grossflächigen Platinkathoden; aber die Ausbeuten sind einstweilen sehr bescheiden und betragen etwa 0,3 mgr NH_3 in 160 Amp.-Min. bei 200 Atm. Druck.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, Februar 1922.

Elektrochemische Studien in der Pyrazolgruppe

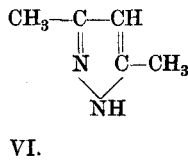
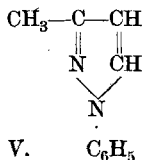
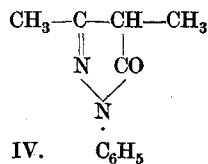
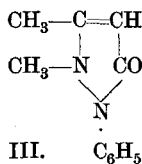
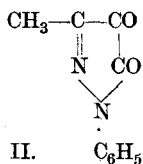
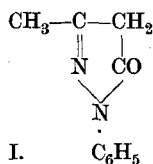
von

Fr. Fichter und Hugues de Montmollin.

(29. I. 22.)

Es ist schon oft bei Gelegenheit der Schilderung elektrochemischer Oxydationen organischer Stoffe darauf hingewiesen worden, dass der anodische Sauerstoff eines der wirksamsten, wenn nicht das wirksamste Oxydationsmittel überhaupt ist. Davon haben wir neue Beweise erhalten, als wir die elektrochemische Oxydation in der Pyrazolgruppe anzuwenden suchten¹⁾.

Unsere Erfahrungen erstrecken sich auf 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5 (I), 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-pyrazolon-5 (II), 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-5 (Antipyrin) (III), 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolon-5 (IV), 1-Phenyl-3-methylpyrazol (V) und 1,3-Dimethylpyrazol (VI)



und lassen sich dahin zusammenfassen, dass durchweg die elektrochemische Oxydation beim Vergleich mit den bekannten rein chemischen Oxydationsmethoden einen viel stärkeren Angriff zur Folge hat. In allen sechs Fällen beansprucht der Abbau bis zu Kohlendioxyd den Hauptanteil der Reaktion.

¹⁾ Die experimentellen Einzelheiten dieser Untersuchung sind in der Diss. des Hrn. H. de Montmollin (Neuchâtel 1922) niedergelegt.

1. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon (I).

Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-methylpyrazolon¹⁾ durch rein chemische Mittel entsteht entweder das Bis-1-phenyl-3-methylpyrazolon oder das Pyrazolblau. Die elektrochemische Oxydation einer Lösung von 4 gr 1-Phenyl-3-methylpyrazolon in 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure an Platinanoden mit 0,03 Amp./cm² (ohne Tonzelle, mit Bleikühlschlange als Kathode und mit Rührer) führt zur Bildung eines bräunlichen Schaumes an der Oberfläche (0,2 gr in 16 Amp.-Std., wonach im Elektrolyten mit Ferrichlorid kein unverändertes 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mehr nachzuweisen war); wenn man die vom Schaum abfiltrierte Lösung mit soviel Sodalösung versetzt, bis das erst abgeschiedene Harz sich wieder gelöst hat und dann von neuem eben ansäuert, so erhält man noch etwa 0,7 gr des braunen amorphen Niederschlags. Ausserdem lässt sich Essigsäure nachweisen, und während der Elektrolyse entweicht reichlich Kohlendioxyd.

Das amorphe, noch sehr unreine Produkt ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser, Äther, Benzol, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren unlöslich; in Alkalien löst es sich und wird durch Säuren wieder gefällt. Eine Reinigung gelingt durch Sublimation im Vakuum, aber nur unter grossen Verlusten; es entstehen dabei gelbliche Nadeln vom Smp. 175°, die, durch Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisiert, weisse Ausblühungen vom Smp. ca. 120° ergeben. Zur Analyse musste das nicht sublimierte Produkt verwendet werden.

0,1196 gr Subst. gaben 0,2871 gr CO₂ und 0,0550 gr H₂O

0,1414 gr Subst. gaben 18,6 cm³ N₂ (24°, 740,3 mm)

C₂₁H₂₀O₂N₄ + 1½ H₂O Ber. C 65,08 H 5,99 N 14,47 %

Gef. „ 65,46 „ 5,15 „ 14,41 %

Soweit es sich bei den unvorteilhaften Eigenschaften der Substanz, die uns eine genügende Reinigung verwehrt, schliessen lässt, ist der vorliegende Körper identisch mit dem von G. Pellizzari²⁾ beschriebenen Methylen-di-phenylmethylpyrazolon, einem Kondensationsprodukt aus 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mit Formaldehyd; allerdings stimmen unsere Beobachtungen nicht völlig mit Pellizzari's etwas kurzer Beschreibung überein, aber der direkte Vergleich mit einer nach Pellizzari dargestellten Substanzprobe ergab weitgehende Ähnlichkeit. Der höhere

¹⁾ Wir sind der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel für die lebenswürdige Überlassung eines reichlichen Vorrats von diesem Präparat zu grossem Dank verpflichtet.

²⁾ A. 255, 249 (1881).

Smp. entspricht der wasserfreien sublimierten Substanz, der niedrigerem dem Hydrat. Das Produkt müsste dadurch entstanden sein, dass der beim Abbau unter anderem abfallende Formaldehyd mit noch unangegriffenem Pyrazolon sich im sauren Elektrolyten kondensiert hätte. Das Ergebnis der Versuche beweist somit, dass die Hauptreaktion bei der elektrochemischen Oxydation des 1-Phenyl-3-methylpyrazolons der Abbau ist.

2. 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolon (II).

Von der Voraussetzung ausgehend, dass beim Abbau vor allem die Wasserstoffatome in 4 angegriffen würden, ersetzten wir dieselben von vornherein durch Sauerstoff; das brachte aber keine Verbesserung, sondern im Gegenteil eine Verschlechterung der Verhältnisse, indem der Abbau beim 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolon, wie aus Messungen des entwickelten Kohlendioxyds unter analogen Verhältnissen geschlossen werden kann, etwa zehnmal so rasch eintritt wie beim 1-Phenyl-3-methylpyrazolon. Jedes charakteristische Abbauprodukt fehlt.

Im Zusammenhang mit den Oxydationsversuchen haben wir noch die Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolons auf elektrochemischem Wege probiert.

5 gr 4-Isonitroso-1-phenyl-3-methylpyrazolon wurden in 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure suspendiert und an einer rotierenden Bleikolbenkathode von 25 cm² Oberfläche mit 0,02 Amp./cm² in einer Tonzelle reduziert. Nach Entfernung unangegriffener Isonitrosoverbindung wurde die bisherige Kathode zur Anode gemacht und mit 0,04 Amp./cm² das 4-Amino-1-phenyl-3-methylpyrazolon oxydiert; allein es bildete sich stets nur Rubazonsäure, in feinen, prächtig roten Nadeln vom Smp. 181°. Die Bildung des Ketopyrazolons verlangt eine möglichst rasche und allgemeine Oxydation, damit das Aminopyrazolon sozusagen gleichzeitig überall verschwindet; das Oxydationsmittel braucht nicht stark zu sein, Ferrichlorid genügt. Die elektrochemische Methode gewährleistet im Gegensatz dazu intensivste Oxydation, aber nur an eng begrenzter Stelle, so dass ihr Effekt im vorliegenden Falle durch die Bildung des Kondensationsproduktes aus dem entstandenen Ketoderivat und dem noch vorhandenen Aminokörper erstickt wird.

Wir haben endlich das 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolon in Form seiner wasserlöslichen Bisulfitverbindung in essigsaurer Lösung an einer rotierenden Bleikathode mit 0,1 Amp./cm² mit ca. 46% Ausbeute zum 1-Phenyl-3-methyl-4-oxypyrazolon¹⁾, gelbe Nadeln vom Smp. 190°, reduziert.

¹⁾ Knorr und Pschorr, B. 27, Ref. 813 (1894).

3. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon (Antipyrin) (III).

Die elektrochemische Oxydation des Antipyrins ergab nur weitgehenden Abbau, der mit grosser Schnelligkeit verläuft.

4. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon (IV).

Da nach den Ergebnissen der Abschnitte 1, 2 und 3 die Stelle 4 im Pyrazolonkern offenbar die Eingangspforte für den anodischen Sauerstoff darstellt, haben wir sie durch eine Methylgruppe blockiert, und dadurch den Abbau in der Tat etwas eingedämmt.

Durch rein chemische Oxydation mit salpetriger Säure gibt 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon das Bis-1-phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon; nach unserer Erfahrung eignet sich Kaliumdichromat in verdünnter saurer Lösung noch besser zu dieser Darstellung.

Dasselbe Produkt bekommt man bei der elektrochemischen Oxydation von 4 gr 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon in 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure an einer kleinen Platinanode mit 0,4 Amp./cm²; da gleichzeitig starker Abbau eintritt, muss man mit übertriebenen Strommengen arbeiten und bekommt gleichwohl nur etwa 5% Stoffausbeute an dem sich schaumig, seltener krystallinisch in der Nähe der Anode abscheidenden Stoff, der nach der Krystallisation aus Alkohol bei 163° (statt 164°) schmilzt.

0,2307 gr Subst. gaben 31,1 cm³ N₂ (24°, 743 mm)

C₂₂H₂₂O₂N₄ Ber. N 14,98%

Gef. „ 15,15%

Aus dem Filtrat vom Bis-1-phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon lässt sich mit Äther noch ein anderer, höher schmelzender Körper extrahieren, der in etwas reichlicherer Menge entsteht, wenn man mit rotierende Bleianode, mit 0,16 Amp./cm², und bei mässiger Erwärmung (45–50°) arbeitet; ein Teil des Produkts setzt sich auf die Kathode. Das mit Äther extrahierte Rohprodukt wurde nach dem Trocknen auf Tonteller aus Eisessig umkrystallisiert und zeigte dann den Smp. 242–243°.

0,1062 gr Subst. gaben 0,2428 gr CO₂ und 0,0548 gr H₂O

0,1260 gr Subst. gaben 0,2893 gr „ und 0,0640 gr „

0,1251 gr Subst. gaben 10,2 cm³ N₂ (20,2°, 743,5 mm)

0,1088 gr Subst. gaben 9,1 cm³ N₂ (22°, 741,5 mm)

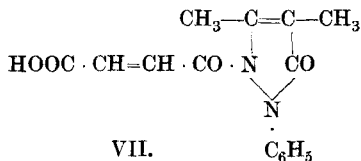
C₁₈H₁₄O₄N₂ Ber. C 62,93 H 4,89 N 9,79%

Gef. „ 62,34 „ 5,77 „ 9,37%

„ „ 62,66 „ 5,68 „ 9,48%

Obschon die Analysen besser auf die Formel $C_{15}H_{16}O_4N_2$ (62,47% C, 5,60% H, 9,72% N) stimmen, geben wir doch der wasserstoffärmeren Formel den Vorzug, wegen des Verhaltens der Substanz bei der Spaltung mit warmer konz. Schwefelsäure; dabei bildeten sich nämlich Bis-1-phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon, an Stelle von 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolon, das offenbar durch die Schwefelsäure oxydiert wird, und Fumarsäure.

Wir glauben demnach die Entstehung des Stoffes so auffassen zu sollen: 1-Phenyl-3,4-dimethyl-pyrazolon wird teilweise oxydativ abgebaut; *R. Kempf*¹⁾ hat durch elektrochemische Oxydation des Chinons Maleinsäure erhalten, *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*²⁾ auf demselben Wege aus Brenzcatechin Fumarsäure, so dass also die intermediäre Bildung jener Säure durch Abbau des Phenylrestes unseres Pyrazolons wohl möglich erscheint. Zum Schluss wäre dann eine Kondensation zwischen Fumarsäure und noch unverändertem 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolon anzunehmen, unter Bildung eines Stoffes der Formel $C_{15}H_{14}O_4N_2$, der als 1-Phenyl-2-fumarsäure-3,4-dimethylpyrazolon zu bezeichnen wäre (VII).



5. 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (V).

Wir kommen nun zu einem Beispiel, das bezüglich der Oxydierbarkeit der Pyrazolderivate von grundlegender Bedeutung ist, dem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol. Aus ihm erhielten *L. Knorr* und *J. Macdonald*³⁾ mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung das 3(5)-Methylpyrazol (VIII), *L. Claisen* und *P. Roosen*⁴⁾ dagegen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die 1-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäure (IX) (Formeln siehe unten). Im ersteren Falle wurde also der Phenylrest völlig entfernt, nur der Pyrazolkern blieb erhalten, woraus der Schluss wohl zulässig ist, dass der Pyrazolkern selbst einem energischen Oxydationsmittel besser widersteht als der Benzolkern.

Bei der elektrochemischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung findet natürlich auch wieder starke Kohlendioxydbildung statt, sie ist besonders reichlich an Bleidioxidanoden, aber Platinoden werden etwas angegriffen.

3,2 gr 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol⁵⁾, in 150 cm³ 2-n. Schwefelsäure suspendiert, wurden an einer rotierenden Bleikolbenanode mit 0,04

¹⁾ J. pr. [2] **83**, 329 (1911).

²⁾ Helv. **2**, 585 (1919).

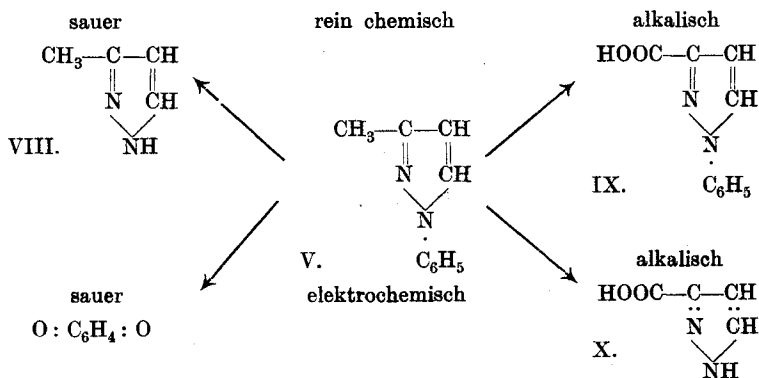
³⁾ A. **279**, 220 (1894).

⁴⁾ A. **278**, 277 (1894).

⁵⁾ Dargestellt aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon mit Phosphorpentasulfid nach der Methode von *Andreocci*, Atti R. Acc. Lincei **1891**, I. Sem., 269.

Amp./cm² und mit 4 Amp.-Std. oxydiert. Wir fanden als Produkte Chinon, Hydrochinon und Oxalsäure, aber kein Methylpyrazol; der Pyrazolkern wurde unter diesen Bedingungen völlig zerstört, der Benzolkern blieb in Form des widerstandsfähigen Chinons erhalten, von dem 0,2—0,3 gr gefasst wurden.

Verwendet man dagegen als Elektrolyt eine Kaliumcarbonatlösung, als Anode ein Platinblech mit 0.02 Amp./cm² und als Kathode einen Bleikolbenrührer, so überzieht sich die Anode während des Stromdurchgangs mit einer feinen Bleidioxidhaut, und unter diesen Umständen erhält man, in allerdings sehr schlechter Ausbeute, als Produkt eine Säure, die nach der Sublimation unter vermindertem Druck eine weisse Krystallkruste vom Smp. 210—215° bildete und demnach offenbar Pyrazol-3-carbonsäure (X) war; die erwartete 1-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäure schmilzt bei 146°. Dabei ist also der Benzolkern völlig entfernt und die Seitenkette zu Carboxyl oxydiert worden. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der elektrochemischen und der Permanganatoxydation ergibt, dass das elektrochemische Verfahren viel schonungsloser verläuft und viel weiter oxydiert:



6. 3,5-Dimethyl-pyrazol (VI).

Die rein chemische Oxydation des 3,5-Dimethyl-pyrazols ergibt nach *G. Marchetti*¹⁾ und nach *R. v. Rothenburg*²⁾ mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 3-Methylpyrazol-5-carbonsäure und Pyrazol-3,5-dicarbonsäure. Zur elektrochemischen Oxydation erwies sich als

¹⁾ Atti R. Acc. Lincei 1892, I. Sem., 356.

²⁾ B. 27, 1097 (1894).

Elektrolyt Natriumsulfat am besten geeignet. 1,9 gr 3,5-Dimethylpyrazol, gelöst in 200 cm³ einer 10-proz. Natriumsulfatlösung, wurden in einem cylindrischen Bleitopf als Anode, mit 0,05 Amp./cm² oxydiert, während eine Bleikolbenkathode den Rührer bildete. Nach 2 Amp.-Std. wurde im Vakuum eingeeengt und die schwach sauer gewordene Lösung mit Natronlauge versetzt, um das unveränderte 3,5-Dimethylpyrazol (0,07 gr) zu entfernen; hierauf wurde angesäuert und wieder mit Äther extrahiert. Aus 10 Versuchen erhielten wir etwa 0,5 gr noch sehr unreiner saurer Produkte, von denen mit Sicherheit nach der Sublimation im Vakuum die Pyrazol-3-carbonsäure vom Zersetzungspunkt 210—215° erkannt wurde.

Auch in diesem Fall hat also der anodische Sauerstoff viel heftiger gewirkt als das Permanganat, indem neben weitgehender Zerstörung beide Methyle angegriffen und bis auf die eine Carboxylgruppe entfernt wurden.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1921.

Errata.

Helv. 5, 70, Zeile 15 und 16 von oben, streiche: „auch noch in“.

Helv. 5, 71, Zweite Formel rechts oben, streiche den Index 2 hinter Ac.

Liste bibliographique

des travaux de chimie faits en Suisse

1921.

Octobre.

200. *Blom (A. V.)*. Eine typische Reaktion zur Unterscheidung von Carbazolderivaten. Bern. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 625.
201. *Bolliger (Adolf)*. Über Isatogene und Iso-isatogene. Diss. Basel (Dr. Ruggli).
202. *Duboux (Marcel)* et *Cultat (Léon)*. Solubilités de quelques tartrates et malates, actifs et racémiques. Lausanne. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — Helv. **4**, 735.
203. *Egger (Werner)*. Essais de synthèse de l'hydrastine. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
204. *Ephraïm (Fritz)* und *Michel (Eduard)*. Über Metallhydride. Alkalihydride. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 762.
205. *Jacob (Werner)*. Zur Kenntnis des 2-Anthrachinaldehyds. Bern. Org. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 782 und Diss. Bern (Prof. Tambor).
206. *Karrer (P.)*. Bemerkungen über das Chelerythrin. Zürich. Chem. Lab. der Univ. Helv. **4**, 703.
207. *Karrer (P.)*. Die Verbindungen der Anhydrozucker mit Alkalilaugen. Eine Methode zur Bestimmung der Grundkörper polymerer Anhydrozucker. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 811.
208. *Karrer (P.)* und *Hurwitz (O.)*. Die Konstitution der Acetonzucker. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 728.
209. *Karrer (P.)*, *Nägeli (C.)*, *Hurwitz (O.)* und *Wälti (A.)*. Zur Kenntnis der Stärke und der Amylosen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 678.
210. *Karrer (P.)* und *Rosenfeld (S.)*. Über Phloroglucin- und Resorcin-Ketone. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 707.
211. *Karrer (P.)*, *Rüdlinger (A.)*, *Glattfelder (A.)* und *Waitz (L.)*. Synthesen in der Gruppe des Bergaptens und anderer Oxyccumaronderivate. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 718.
212. *Karrer (P.)* und *Smirnoff (Alex. P.)*. Eine neue Methode zur Gewinnung von Anhydrozuckern. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 817.
213. *Karrer (P.)* und *Widmer (F.)*. Zur Kenntnis der Cellulose und des Lignins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 700.
214. *Karrer (P.)*, *Widmer (Fr.)* und *Smirnoff (Alex. P.)*. Über Anhydrozucker vom Trehalosetypus: Diglucan und Isodiglucan. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 796.
215. *Kehrmann (F.)*, *Decker (H.)* und *Schmajewski (Ch.)*. Über die Oxoniumsalze aus Phenol-äthern und Phenolen. Über die Zersetzung der Oxoniumsalze aus Thymol-äthyläther und aus Anisol durch Wasser oder alkalisch reagierende Stoffe. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. **54**, 2435.

216. *Kehrmann (F.), Decker (H.) und Solonina (B.)*. Über die Oxoniumsalze aus Phenol-äthern und Phenolen. Zur Kenntnis der Nitroso-phenol-Farbstoffe. Lausanne. — B. 54, 2427.
217. *Kohlschütter (V.) und Stäger (H.)*. Zur Kenntnis von Elektrodenvorgängen. Kontraktometrische Beobachtungen an Anoden. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. 4, 821.
218. *Meissner (K. W.)*. Die Bergmannserie von Caesium. Zürich. Physik. Inst. der Univ. — W. 65, 378.
219. *Müller (Hans)*. Beiträge zur Kenntnis der Oxymethylenketone und ihrer Reduktionsprodukte. Diss. Basel (Prof. Rupe).
220. *Müller (Wilhelm)*. Über die auf der Milch beim Erwärmen und nachherigen Stehenlassen sich bildende Haut. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. 12, 100.
221. *Oesterle (O. A.)*. Zur Kenntnis des Hyssopins. Bern. Lab. der Dr. A. Wander A. G. — Schw. Ap. Z. 59, 548.
222. *Pictet (Amé) et Pictet (Jaques)*. Sur la polymérisation de la glucosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. 4, 788.
223. *Reilly (Joseph)*. Recherches sur les sucres et les méthyl-celluloses. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
224. *Ruggli (Paul) und Bolliger (Adolf)*. Über die Konstitution der Iso-isatogene. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. 4, 626.
225. *Ruggli (Paul) und Bolliger (Adolf)*. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. 4, 637.
226. *Ruzicka (L.) und Trebler (H.)*. Zur Kenntnis des Pinens. Synthese des Pino-camphons und α -Pinens aus monocyclischen Verbindungen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 4, 666.
227. *Schaeppi (Hans)*. Beiträge zur Frage der Verteilung von Hormonen und pharmakologischen Stoffen im Blute. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. 122, 232.
228. *Schnabel (Alfred)*. Die Verteilung der Chinaalkaloide im Organismus. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — Bio. Z. 122, 285.
229. *Schnabel (Alfred)*. Die Blutgifte der Pneumokokken. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — Z. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 93, 175.
230. *Schweizer (K.)*. Utilisation de la fermentation alcoolique comme source de glycérine. Winterthur. — Chimie et industrie 6, 149.
231. *Smirnoff (Alexander P.)*. Über gepaarte Cyclamine: 2-(2-Chinolyl)-cyclamine; Valenzformel des Chinolins. Zürich. Elektroch. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. 4, 802.
232. *Stahrjoss (Knut)*. De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. 4, 644.
233. *Tramplér (Andrée)*. Etude sur le dosage du carbone total et du carbone graphique dans les ferro-alliages. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
234. *Trümpler (G.)*. Zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens von Metallverbindungen mit Elektronenleitung. Zürich. — Z. ph. Ch. 99, 9.
235. *Waser (E.) und Lewandowski (M.)*. Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe. Synthese des 1-3,4-Dioxy-phenylalanins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 4, 657.

A. P.

FR. FICHTER

Präsident

Chemische Anstalt der Universität
Basel

PH.-A. GUYE †

Labor. de Chimie techn.
et de Chimie théorique de
l'Université
Genève

P. KARRER

Chemisches Institut der
Universität
Zürich

A. PICTET

Vice-président

Laboratoire de Chimie
organique de l'Université
Genève

H. RUPE

Chem. Anstalt der Universität
Basel

W. D. TREADWELL

Chem. anal. Labor. der
Eidg. Techn. Hochschule
Zürich

Die **HELVETICA CHIMICA ACTA** sind Eigentum der Schweizerischen chemischen Gesellschaft; sie erscheinen jährlich in 6–8 Hefen 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 25 Separatabzüge unentgeltlich.

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder in der Schweiz beträgt Fr. 18.—, für ordentliche Mitglieder im Ausland Fr. 22.—. Mitglieder können alte Jahrgänge, soweit Vorrat, zum Preise von Fr. 18.— (Inland) bzw. Fr. 22.— (Ausland) und Einzelhefte à Fr. 4.— excl. Porto nachbeziehen. Alle Zahlungen und Bestellungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. G. Engi, Direktor der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel zu richten. (Postcheck-Konto V 3973).

Für *Nichtmitglieder* beträgt der laufende Abonnementspreis jährlich Fr. 25.— + Porto (Inland Fr. 1.10, Ausland Fr. 3.60). Nachlieferungen: ganze Jahrgänge Fr. 35.— + Porto, Einzelhefte Fr. 10.—. Bestellungen sind an die Verlagsbuchhandlung GEORG & Co. in Basel (Schweiz) zu richten.

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 25 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à 18 frs. pour la Suisse et 22 frs. pour l'étranger. Les membres peuvent se procurer les anciennes années du journal jusqu'à épuisement du stock à raison de frs. 18.— (Suisse) et frs. 22.— (Étranger), le prix de chaque fascicule séparé est de fr. 4.—, port non inclus. Tous les versements et commandes doivent être adressées au trésorier de la Société, Monsieur le Dr. G. Engi, Directeur de la Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, à Bâle, (comptes de chèques postaux V 3973).

Pour les *non-membres* de la Société le prix annuel d'abonnement est de frs. 25.— port en plus (Frs. 1.10 Suisse et Frs. 3.60 Étranger). Les volumes publiés les années précédentes sont livrés au prix de frs. 35.— par année (port en plus) et de 10 frs. pour chaque fascicule séparé. Adresser les commandes à la Maison d'édition GEORG & Co. à Bâle (Suisse).

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 stampa, se ricevuti 4 settimane prima della pubblicazione (vedi 4^a pagina). Gli autori riceveranno gratis 25 estratti.

La quota annuale per i membri ordinari in Svizzera è Fr. 18.— e all'estero Fr. 22.—. I membri possono ritirare le edizioni delle annate precedenti, finché esistono, a Fr. 18.— nel paese e Fr. 22.— all'estero, nonchè singoli fascicoli a Fr. 4.— escluso le spese di porto. Ogni pagamento od ordinazione dev'essere diretto al cassiere dell'Associazione Signor Dr. G. Engi, direttore della Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Basilea, conto degli cheques postali V 3973.

Per i *non-soci* l'abbonamento per l'annata corrente costa Fr. 25.—, più porto (Fr. 1.10 nel paese e Fr. 3.60 all'estero), le consegne di intere annate precedenti Fr. 35.— più porto e Fr. 10.— ogni singolo fascicolo. Ordinazioni sono da dirigersi alla libreria editoriale GEORG & Co. Basilea (Svizzera).

Nouvelles synthèses de pyrimidines

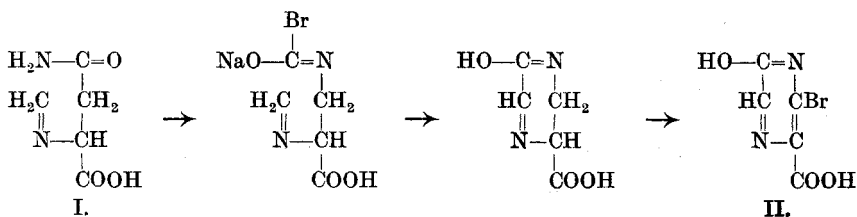
par

E. Cherbuliez et K. N. Stavritch.

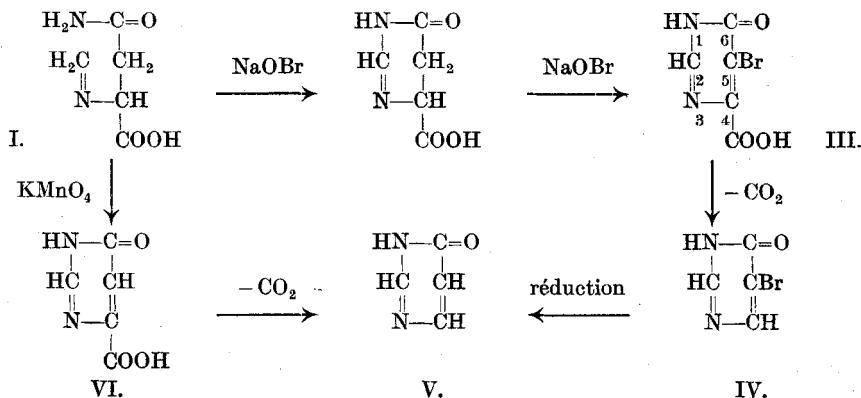
18. II. 22.)

En soumettant la méthylène-asparagine (I) à la réaction de *Hofmann* (traitement à l'hypobromite) dans le but de la transformer en un dérivé de l'acide diamino-propionique, nous avons obtenu un acide halogéné $C_5H_3O_3N_2Br$.

La constitution de ce corps pouvait être interprétée de deux manières. Les produits intermédiaires, dans la réaction de *Hofmann*, ont une tendance très grande à la cyclisation (p. ex. transformation de la phthal-diamide en benzoylène-urée)¹⁾. Dans notre cas, on pouvait obtenir ainsi un dérivé de la p-diazine (II)



D'autre part, la cyclisation pouvait s'effectuer sans transposition intramoléculaire d'après le schéma suivant, qui conduirait à une m-diazine ou pyrimidine (III).



¹⁾ Hoogewerff, van Dorp, R. 15, 111 (1896).

L'étude préliminaire de la réaction nous a montré qu'elle aboutit effectivement à l'acide 6-oxy-5-bromo-pyrimidine-4-carbonique (III). La présence du cycle pyrimidique dans ce corps est établie par les faits suivants. Porté à une température convenable, l'acide (III) se transforme en oxy-bromo-pyrimidine (IV) par départ d'anhydride carbonique. Par réduction, cette base est transformée en un corps connu, la 6-oxy-pyrimidine (V). Nous parlerons plus loin de la position du brome.

L'hypobromite a donc agi à la fois comme oxydant (transformation de la méthylène-asparagine en dérivé dihydro-pyrimidique et pyrimidique) et comme halogénant. Nous n'avons toutefois pas pu isoler de produits intermédiaires; en présence d'une quantité insuffisante d'hypobromite on obtient le même acide, avec diminution proportionnelle du rendement.

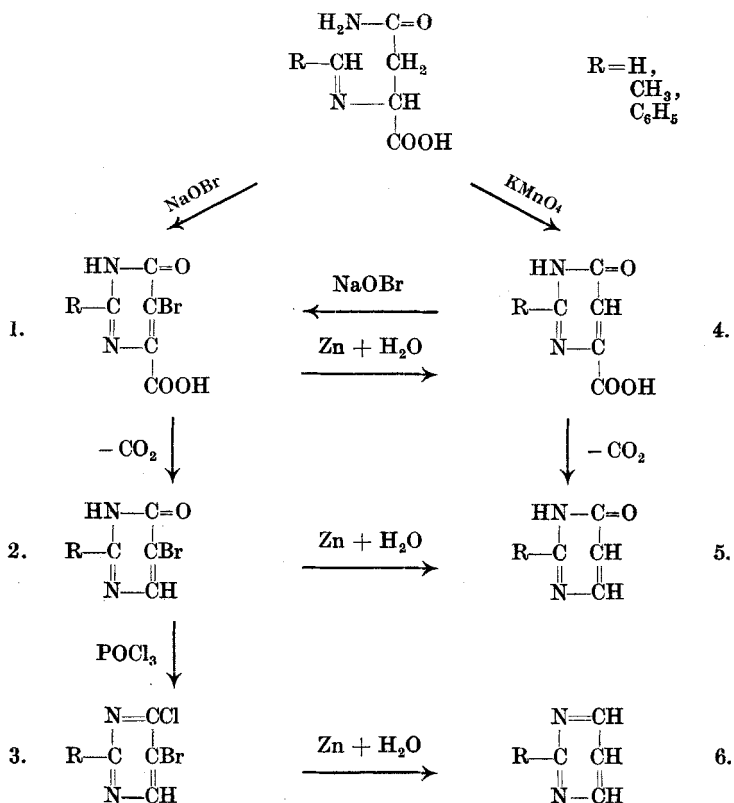
Cette même oxydation peut être réalisée avec le permanganate. On obtient dans ce cas, avec un rendement médiocre cependant, le corps non halogéné correspondant, l'acide 6-oxy-pyrimidine-4-carbonique (VI) transformé facilement par distillation en 6-oxy-pyrimidine (V).

Ces oxydations à l'hypobromite et au permanganate sont d'une application générale aux produits de condensation des aldéhydes avec le groupe amino de l'asparagine. Nous avons étudié les dérivés des aldéhydes formique, acétique et benzoïque. Le tableau suivant résume les réactions décrites dans cette communication.

Les acides bromés (1) obtenus par l'hypobromite se transforment vers 200° en oxy-bromo-pyrimidines (2). Traitées par l'oxychlorure de phosphore, ces bases fournissent les chloro-bromo-pyrimidines (3). Par réduction à la poudre de zinc, tous ces corps sont transformés en dérivés non halogénés correspondants (4, 5, 6). Les oxy-acides (4) d'autre part sont obtenus directement par oxydation des aldéhyde-asparagines au moyen du permanganate. Par départ d'anhydride carbonique ils se transforment en oxy-pyrimidines (5). Il est intéressant de constater que la substitution par le brome facilite le départ du groupe carboxyle.

Comme les produits de condensation avec les trois aldéhydes examinées fournissent des dérivés halogénés par l'action de l'hypobromite, le brome ne peut se trouver qu'en 1 ou en 5. L'hypobromite transforme les amides en dérivés bromés à l'azote, la position 1 pourrait par conséquent être prise en considération. La stabilité très grande des dérivés halogénés ne parle cependant pas en faveur de cette hypothèse: le sodium métallique n'attaque absolument pas l'oxy-bromo-pyrimidine

en solution alcoolique bouillante. D'autre part, on peut bromer nos acides pyrimidine-carboniques par l'hypobromite: l'acide oxy-phényl-carbonique fournit avec ce réactif presque quantitativement un corps halogéné identique à celui obtenu par oxydation directe à l'hypobromite. Dans ce cas, il n'existe plus de groupe amino primaire particulièrement accessible à la substitution par l'halogène. On connaît du reste plusieurs cas de bromuration de pyrimidines en 5 par le brome en solution aqueuse neutre¹⁾ ou alcaline²⁾.



La transformation de l'asparagine en dérivés pyrimidiques par oxydation en présence d'aldéhydes présente un intérêt particulier pour la biochimie végétale. Le rôle important des bases pyrimidiques et

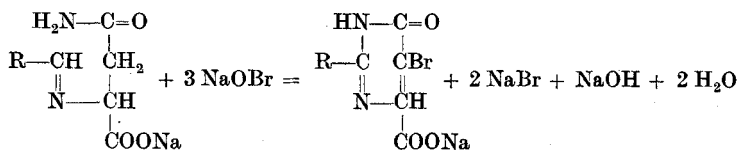
¹⁾ R. Behrend, A. **229**, 17 (1885): la 2,6-dioxy-4-méthyl-pyrimidine transformée en 2,6-dioxy-4-méthyl-5-bromo-pyrimidine.

²⁾ O. Stark, A. **381**, 152 (1911): la 2-oxy-4,6-diméthyl-pyrimidine transformée en 2-oxy-4,6-diméthyl-5-bromo-pyrimidine.

de leurs dérivés, les bases puriques, comme constituants des nucléoprotéides est connu. La synthèse de ces corps se fait probablement surtout dans les cellules végétales par un mécanisme dont on ignore encore tout. Dans le règne végétal, on trouve de l'asparagine en grandes quantités, surtout dans les jeunes pousses étiolées, c'est-à-dire dans des centres végétatifs placés dans des conditions d'assimilation entravée. C'est donc très probablement un produit intermédiaire du métabolisme des plantes. La réaction décrite établit un passage très simple de ce corps au cycle pyrimidique et pourra peut-être contribuer à en éclairer la genèse.

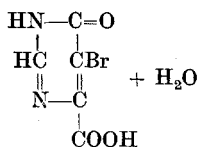
I. OXYDATIONS A L'HYPOBROMITE.

Nous avons effectué ces oxydations en additionnant à froid le produit de condensation de l'asparagine avec l'aldéhyde en solution alcaline, de 3 molécules d'hypobromite d'après l'équation :



Les rendements ne sont bons que lorsque la solution d'hypobromite contient un grand excès d'alcali. Nous avons préparé notre oxydant en additionnant 125 cm³ de soude caustique 5-n. entre -10° et -4° de 30 gr. de brome en agitant bien. Le titrage par l'anhydride arsénieux montre que la formation d'hypobromite est quantitative. A la glacière, cette solution se conserve pendant quelques heures sans altération appréciable.

Acide 6-oxv-5-bromo-pyrimidine-4-carbonique.



9 gr. de méthylène-asparagine préparée d'après Schiff¹⁾ sont dissous à froid dans 50 cm³ d'eau et 12,50 cm³ NaOH 5-n. A cette solution on ajoute goutte à goutte, en agitant et en refroidissant, une solution de 30 gr. de brome dans 125 cm³ NaOH 5-n. La réaction est

¹⁾ H. Schiff, A. 310, 30 (1899).

accompagnée d'un dégagement perceptible de chaleur. Pendant cette opération qui dure environ 45 minutes, la température ne doit pas dépasser -4° . Après repos d'une heure, on ajoute lentement la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser l'excès de soude caustique de l'hypobromite et pour mettre en liberté l'acide organique formé d'après l'équation donnée plus haut ($68,4 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 5\text{-n.}$). Il y a dégagement d'anhydride carbonique formé par suite de réactions secondaires, avec production d'une mousse assez persistante. Vers la fin, l'acide organique commence à cristalliser. Après quelques heures, on filtre et lave à l'eau: rendement 9,5 gr. Les eaux-mères concentrées à 180 gr. (concentration à laquelle les sels inorganiques ne cristallisent pas encore) donnent encore 2,1 gr. de produit moins pur. Rendement total 11,6 gr. (78 %).

Par recristallisation dans de l'eau, on obtient de petites aiguilles incolores fondant à $206\text{--}207^{\circ}$ avec dégagement d'anhydride carbonique. L'acide est insoluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans 12 parties d'eau bouillante. La réaction de la solution aqueuse est acide au tournesol. Avec le nitrate d'argent, elle donne un précipité blanc peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque d'où il est reprécipité par l'ébullition. L'acétate de cuivre précipite un sel neutre cristallisé, très peu soluble à froid.

Pour l'analyse, l'acide a été séché dans le vide sulfurique.

0,1458 gr. de subst. ont donné 0,1343 gr. CO_2 et 0,0317 gr. H_2O

0,1293 gr. de subst. ont donné $13,9 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (733 mm, 20° , KOH 1:3)

0,1826 gr. de subst. ont donné 0,0709 gr. AgBr

0,3307 gr. de subst. à 110° perdent 0,0253 gr. H_2O

$\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ Calculé C 25,33 H 2,12 N 11,82 Br 33,72 H_2O 7,60%

Trouvé „ 25,12 „ 2,42 „ 11,77 „ 34,04 „ 7,65%

0,0926 gr. de subst. deshydratée à 110° ont dégagé à 200° 0,0191 gr. CO_2

$\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_3\text{ON}_2\text{Br} + \text{CO}_2$ Calculé CO_2 20,08%

Trouvé „ 20,60%

Sel de cuivre: Les solutions chaudes de 0,25 gr. d'acide dans 5 cm^3 d'eau et de 0,20 gr. d'acétate de cuivre dans 10 cm^3 d'eau avec une goutte d'acide acétique glacial sont mélangées. La cristallisation du sel commence immédiatement. Il est filtré après refroidissement, lavé à l'eau et séché à 100° .

Cristaux microscopiques bleu clair, très peu solubles dans l'eau, perdant leur eau de cristallisation dans le vide à 100° en se ternissant.

0,1656 gr. de subst. ont donné 0,0242 gr. CuO

$(\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{Br})_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ Calculé Cu 11,88%

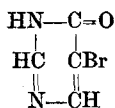
Trouvé „ 11,70%

Ether éthylique: Obtenu en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique. Le résidu huileux de la solution alcoolique neutralisée au carbonate de soude cristallise au contact de l'eau. Recristallisé dans l'eau.

Aiguilles incolores, fondant à 155°—156°. Peu soluble dans l'eau. La solution aqueuse donne avec le nitrate d'argent un précipité soluble dans l'eau chaude, l'acide nitrique et l'ammoniaque.

0,1420 gr. de subst.	ont donné 0,1767 gr. CO ₂	et 0,0409 gr. H ₂ O
0,1245 gr. de subst.	ont donné 12,7 cm ³ N ₂	(730 mm, 19°, KOH 1 : 3)
C ₇ H ₇ O ₃ N ₂ Br	Calculé C 34,01	H 2,85 N 11,34%
	Trouvé „ 34,01	„ 3,22 „ 11,24%

6-Oxy-5-bromo-pyrimidine.



Le départ d'anhydride carbonique a lieu lorsqu'on porte l'acide à environ 200°. Dans le vide ou en présence d'un dissolvant, il a lieu sensiblement à la même température. Pour restreindre à un minimum la décomposition partielle que la base formée subit toujours, il convient d'opérer avec de petites quantités de substance pour pouvoir la porter rapidement à la température voulue, et d'éviter une surchauffe. La présence d'un corps indifférent, liquide à 200°, permet de réaliser ces conditions.

Un mélange de 1 gr. d'acide finement pulvérisé avec 1 gr. de naphthaline est plongé dans un bain porté à 220°. Le dégagement d'anhydride carbonique très rapide fait mousser le liquide. Dès que la réaction est terminée (disparition de la mousse), on verse le contenu brunâtre de l'éprouvette dans une capsule en porcelaine.

La masse pulvérisée est reprise avec 400 cm³ de benzène bouillant. La solution filtrée à chaud laisse déposer de petites paillettes blanches. Après 3 heures de repos, on filtre et lave au benzène. Les eaux-mères fortement concentrées laissent déposer un mélange de naphthaline et de base qu'on débarrasse de la naphthaline en le chauffant au bain-marie. Rendement 0,70 gr. (94% de la théorie). Pour l'analyse, nous avons recristallisé le corps dans du xylène.

La base se présente sous forme de paillettes brillantes, du système orthorhombique, fondant à 197°. Elle est soluble, à l'ébullition, dans 250 parties de benzène, 120 parties de xylène, 10 parties d'alcool et 16 parties d'eau.

Le chlorhydrate cristallise de la solution dans l'acide chlorhydrique concentré chaud en gros cristaux, fusibles à 206—207°, très solubles dans l'eau.

L'acide acétique glacial transforme la base en acétate assez soluble dans l'eau, fondant à 200—202°.

Le picrate fond à 150—151°.

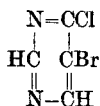
La solution aqueuse de la base donne avec le nitrate d'argent un précipité microcristallin blanc, avec l'acétate de cuivre un précipité floconneux vert.

0,1289 gr. de subst. ont donné 0,1301 gr. CO₂ et 0,0245 gr. H₂O
 0,0712 gr. de subst. ont donné 10,65 cm³ N₂ (724 mm, 19°, KOH 1 : 3)
 0,1655 gr. de subst. ont donné 0,1802 gr. AgBr
 C₄H₃ON₂Br Calculé C 27,45 H 1,72 N 16,02 Br 45,67%
 Trouvé „ 27,50 „ 2,12 „ 16,29 „ 45,97%

Picrate: Le mélange des solutions chaudes de 0,20 gr. de base dans 6 cm³ d'eau et de 0,26 gr. d'acide picrique dans 15 cm³ d'eau donne par refroidissement 0,35 gr. de picrate. Recristallisé dans de l'alcool. Prismes microscopiques jaunes, fusibles à 150—151°.

0,1226 gr. de subst. ont donné 19,25 cm³ N₂ (724 mm, 21°, KOH 1 : 1)
 C₁₀H₆O₃N₅Br Calculé N 17,33%
 Trouvé „ 17,35%

6-Chloro-5-bromo-pyrimidine.

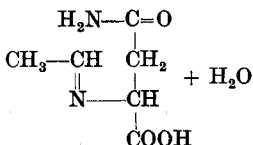


Dans un tube à canon, on chauffe 5,5 gr. de base bromée avec 25 cm³ d'oxychlorure de phosphore 40 minutes à 140—145°. Le contenu liquide du tube est versé sur de la glace. La solution neutralisée au bicarbonate est épuisée à l'éther. L'extrait étheré est distillé deux fois dans le vide. On obtient 3,10 gr. (51 % de la théorie) d'un liquide presque incolore passant sous 26 mm à 95,5°.

Liquide incolore, plus dense que l'eau, à odeur aromatique pénétrante, miscible aux dissolvants organiques, peu soluble dans l'eau. Picrate très peu soluble dans l'éther.

0,1107 gr. de subst. ont donné 0,0998 gr. CO₂ et 0,0129 gr. H₂O
 0,1217 gr. de subst. ont donné 0,1126 gr. CO₂ et 0,0139 gr. H₂O
 0,1503 gr. de subst. ont donné 19,8 cm³ N₂ (733 mm, 24°, KOH 1 : 1)
 0,1546 gr. de subst. ont donné 0,2645 gr. AgCl + AgBr
 C₄H₂N₂ClBr Calculé C 24,82 H 1,04 N 14,49 Cl + Br 59,65%
 Trouvé „ 24,60; 25,04 „ 1,30; 1,28 „ 14,60 „ 59,62%

Ethylidène-asparagine.

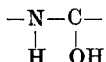


On n'obtient ce corps avec un bon rendement que lorsqu'on opère la condensation en milieu légèrement alcalin, c'est-à-dire avec l'asparaginate de soude, en ayant soin d'éviter la présence d'alcali caustique libre.

10 gr. d'asparagine sont dissous dans 45 cm³ d'eau et 13,0 cm³ NaOH 5-n. (théorie 13,30 cm³). Dans cette solution placée dans un mélange réfrigérant, on introduit à -8°, en agitant, 3 gr. d'aldéhyde acétique fraîchement distillée en un jet très mince. Il suffit de renfermer l'aldéhyde dans une ampoule étirée en un long tube capillaire dont on casse l'extrémité par une légère pression exercée contre l'agitateur. — La température monte un peu pendant cette opération.

Après repos d'une heure, on neutralise la soude caustique par 13,0 cm³ HCl 5-n. Le liquide légèrement jaune laisse déposer peu à peu de petites aiguilles incolores, d'aspect nacré. Rendement 10,4 gr. (89 % de la théorie).

L'éthylidène-asparagine ainsi obtenue cristallise avec une molécule d'eau et contient peut-être le groupement



Elle est beaucoup moins stable que la méthylène-asparagine qui renferme vraiment le groupement méthylénique. Chauffée en tube ouvert, l'éthylidène-asparagine brunit et se décompose sans fondre comme l'asparagine. En tube fermé, elle fond à 230—231°. Par recristallisation dans l'eau chaude, déjà à 50°, on n'obtient que de l'asparagine. La solution dans l'eau froide (15 parties à 20°) acide au tournesol, sent l'aldéhyde acétique, preuve d'une dissociation partielle. Par concentration dans le vide, la solution aqueuse ne laisse cristalliser que difficilement un produit qui contient toujours de l'asparagine régénérée. L'éthylidène-asparagine est insoluble dans les dissolvants organiques.

Les analyses sont faites avec le produit brut lavé à l'eau et séché sur du chlorure de calcium.

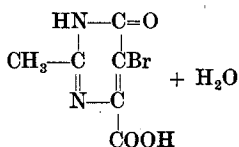
0,2150 gr. de subst. ont donné 0,3179 gr. CO₂ et 0,1311 gr. H₂O

0,1455 gr. de subst. ont donné 21,00 cm³ N₂ (738 mm, 18°, KOH 1 : 3)

C₆H₁₀O₃N₂+H₂O Calculé C 40,89 H 6,87 N 15,91 %

Trouvé „ 40,33 „ 6,82 „ 16,06 %

Acide 6-oxy-5-bromo-2-méthyl-pyrimidine-4-carbonique.



Pour l'oxydation, il n'est pas nécessaire d'isoler l'éthylidène-asparagine.

La solution de 10 gr. d'asparagine condensés avec 3 gr. d'aldéhyde acétique est oxydée avec 30 gr. de brome en solution alcaline. Rendement en produit brut: 9,4 gr. (60 % de la théorie).

Par recristallisation dans l'eau, on obtient de petits cristaux incolores prismatiques fondant à 209—210° avec dégagement de gaz. L'acide est insoluble dans les dissolvants organiques, soluble dans 15 parties d'eau bouillante. Ces propriétés le rapprochent absolument de l'acide oxy-bromo-carbonique.

1,3542 gr. de subst. séchée dans le vide sulfurique ont perdu à 120° 0,0944 gr.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ Calculé H_2O 7,16%

Trouvé „ 6,96%

0,1417 gr. de subst. déshydratée ont donné 0,1614 gr. CO_2 et 0,0280 gr. H_2O

0,1450 gr. de subst. ont donné 15,9 cm³ N_2 (727 mm, 17°, KOH 1:1)

0,1519 gr. de subst. ont donné 0,1228 gr. AgBr

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ Calculé C 30,91 H 2,16 N 12,03 Br 34,30%

Trouvé „ 30,92 „ 2,16 „ 12,35 „ 34,41%

0,2899 gr. de subst. chauffés à 220° ont donné 0,0550 gr. CO_2

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br} = \text{C}_5\text{H}_5\text{ON}_2\text{Br} + \text{CO}_2$ Calculé CO_2 18,88%

Trouvé „ 18,97%

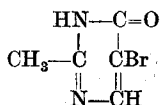
Sel de cuivre: Les solutions bouillantes mélangées de 0,30 gr. d'acide dans 5 cm³ d'eau et de 0,25 gr. d'acétate de cuivre dans 12 cm³ d'acide acétique très étendu laissent cristalliser de petits cristaux verts. — Lavé à l'eau, séché dans le vide sulfurique.

0,1124 gr. de subst. ont donné 0,0152 gr. CuO

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{Br})_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ Calculé Cu 11,28%

Trouvé „ 11,80%

6-Oxy-5-bromo-2-méthyl-pyrimidine.



Préparée par décomposition de l'acide oxy-bromo-méthyl-pyrimidine-carbonique comme l'oxy-bromo-pyrimidine, la nouvelle base se

présente sous forme de prismes longs, brillants, fondant à 231—232°, solubles à l'ébullition dans 125 parties de benzène, 80 parties de xylène, 70 parties d'éther, 8,5 parties d'alcool et 16 parties d'eau.

Chlorhydrate très soluble dans l'eau, fondant à 229°—230° avec décomposition.

Acétate assez soluble dans l'eau fondant à 234°.

Picrate fondant à 163°—164°.

Sel d'argent blanc, assez soluble dans l'eau chaude, sel de cuivre (par l'acétate de cuivre) vert floconneux.

0,1827 gr. de subst. ont donné 0,2115 gr. CO₂ et 0,0409 gr. H₂O
 0,1046 gr. de subst. ont donné 13,85 cm³ N₂ (725 mm, 22°, KOH 1:1)
 0,1219 gr. de subst. ont donné 0,1213 gr. AgBr

C₅H₅ON₂Br Calculé C 31,76 H 2,17 N 14,82 Br 42,29%
 Trouvé „ 31,58 „ 2,51 „ 14,16 „ 42,34%

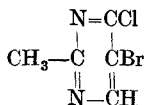
Picrate: par addition de la solution chaude de 0,20 gr. de base dans 5 cm³ d'eau à 0,25 gr. d'acide picrique dans 15 cm³ d'eau et concentration au bain-marie.

Recristallisé dans de l'alcool, aiguilles jaunes fondant à 163°—164°.

0,1265 gr. de subst. ont donné 19,2 cm³ N₂ (730 mm, 22°, KOH 1:1)

C₁₁H₈N₅O₃Br Calculé N 16,76%
 Trouvé „ 16,80%

6-Chloro-5-bromo-2-méthyl-pyrimidine.



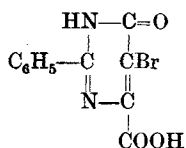
1,5 gr. d'oxy-bromo-méthyl-pyrimidine traités par 7 cm³ d'oxy-chlorure de phosphore comme pour la préparation de la chloro-bromo-pyrimidine donnent 0,80 gr. (48 % de la théorie) de chloro-bromo-méthyl-pyrimidine.

Liquide incolore, plus dense que l'eau, à odeur aromatique pénétrante distillant à 107,5° sous 27 mm. Miscible aux dissolvants organiques, très peu soluble dans l'eau. Picrate très peu soluble dans l'éther.

0,1278 gr. de subst. ont donné 0,1368 gr. CO₂ et 0,0255 gr. H₂O
 0,1580 gr. de subst. ont donné 19,3 cm³ N₂ (730 mm, 22°, KOH 1:3)
 0,2055 gr. de subst. ont donné 0,3263 gr. AgCl+AgBr

C₅H₄N₂ClBr Calculé C 28,94 H 1,94 N 13,50 Cl+Br 55,62%
 Trouvé „ 29,18 „ 2,23 „ 13,24 „ 55,34%

Acide 6-oxy-5-bromo-2-phényl-pyrimidine-4-carbonique.



Agitée avec une solution d'asparaginate de soude, l'aldéhyde benzoïque s'y dissout à peu près en quantité équimoléculaire. Le produit de condensation est encore moins stable que l'éthylidène-asparagine. La solution acidulée par l'acide carbonique se trouble immédiatement par régénération de l'aldéhyde. Par concentration dans le vide ou par précipitation avec de l'alcool, on n'obtient que des sirops cristallisant très difficilement. Comme on obtient les produits d'oxydation de la benzylidène-asparagine en opérant avec sa solution alcaline, nous avons renoncé à l'isoler.

10 gr. d'asparagine dans 50 cm³ d'eau et 13,0 cm³ de soude caustique 5-n. sont secoués avec 7,3 gr. d'aldéhyde benzoïque (théorie 7,1 gr.) pendant 4 heures. L'aldéhyde a presque complètement disparu. Le liquide clair obtenu par filtration sur un filtre mouillé est oxydé par 30 gr. de brome en solution alcaline.

Le produit brut est souillé d'un peu d'acide benzoïque qu'on élimine par une chauffe à l'étuve à 110°. Le résidu, légèrement coloré et cristallisant mal, a été purifié par précipitation lente de sa solution alcaline filtrée. Rendement en produit pur 6,9 gr. (environ 38 % de la théorie).

Petites aiguilles blanches fondant à 250—252° sans dégagement de gaz, très peu solubles dans l'eau bouillante (¹/₉₀₀), l'alcool bouillant (¹/₂₅₀), insolubles dans le benzène, le xylène, l'éther.

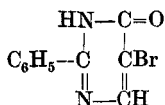
La fusion sans dégagement de gaz par une élévation lente de la température s'explique par le départ d'anhydride carbonique avant la fusion. Ce point de fusion de 252° est par conséquent celui de l'oxy-bromo-phényl-pyrimidine résultant de la décomposition de l'acide. Plongé dans un bain à 260°, l'acide fond avec dégagement de gaz. Le départ d'anhydride carbonique se fait déjà à partir de 130°.

0,0860 gr. de subst. ont donné 0,1442 gr. CO₂ et 0,0186 gr. H₂O

0,1099 gr. de subst. ont donné 9,8 cm³ N₂ (732 mm, 18°, KOH 1:3)

C ₁₁ H ₇ O ₃ N ₂ Br	Calculé C	44,76	H	2,39	N	9,50%
	Trouvé	45,01	2,41	9,86%		

6-Oxy-5-bromo-2-phényl-pyrimidine.



En chauffant l'acide à l'étuve à 130—140° à poids constant (env. 30 heures) on obtient la base avec un rendement presque quantitatif.

Recristallisé pour l'analyse dans du benzène.

Longues aiguilles prismatiques, d'aspect soyeux, fondant à 252°, solubles à l'ébullition dans 110 parties d'alcool, 80 parties de benzène, 60 parties de xylène, très peu solubles dans l'eau froide (¹/₁₂₀₀₀).

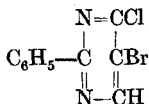
0,1155 gr. de subst. ont donné 0,2024 gr. CO₂ et 0,0301 gr. H₂O

0,1206 gr. de subst. ont donné 11,85 cm³ N₂ (730 mm, 19°, KOH 1 : 1)

0,1286 gr. de subst. ont donné 0,0958 gr. AgBr

C ₁₀ H ₇ ON ₂ Br	Calculé	C 47,82	H 2,81	N 11,16	Br 31,84%
	Trouvé	„ 47,80	„ 2,91	„ 11,07	„ 31,70%

6-Chloro-5-bromo-2-phényl-pyrimidine.



4 gr. d'oxy-bromo-phényl-pyrimidine fournissent avec 16 cm³ d'oxychlorure de phosphore 2,6 gr. (43 % de la théorie) d'un produit passant à la seconde distillation à 193,5° sous 24 mm et cristallisant immédiatement.

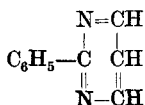
Longues aiguilles prismatiques à reflets nacrés, incolores, fondant à 130—131°, solubles dans les dissolvants organiques, presque insolubles dans l'eau.

0,1497 gr. de subst. ont donné 13,85 cm³ N₂ (732 mm, 22°, KOH 1 : 1)

0,1323 gr. de subst. ont donné 0,1620 gr. AgCl + AgBr

C ₁₀ H ₆ N ₂ ClBr	Calculé	N 10,39	Cl + Br 42,82%
	Trouvé	„ 10,32	„ 42,70%

2-Phényl-pyrimidine.



6 gr. de chloro-bromo-phényl-pyrimidine suspendus dans 600 cm³ d'eau sont chauffés à reflux avec 60 gr. de poudre de zinc débarrassée

d'oxyde par lavage à l'acide chlorhydrique dilué. Après 4 heures d'ébullition on distille la phényl-pyrimidine à la vapeur d'eau. La base cristallise en grande partie dans le réfrigérant.

Reprise à l'éther et distillée dans le vide, elle passe à 157,5° sous 25 mm en se solidifiant rapidement. Rendement 1,6 gr. (46 % de la théorie).

Pour l'analyse, nous avons recristallisé ce produit légèrement violacé du point de fusion 126—127° dans 18 parties d'éther de pétrole bouillant. Paillettes blanches, très légères, fondant à 128°, solubles à chaud dans l'éther de pétrole, l'éther, le benzène d'où elles cristallisent avec du benzène, solubles à froid dans l'éther acétique. Les solutions se colorent facilement en violet par oxydation. Soluble à froid dans l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique concentré chaud résinifie la base.

0,1292 gr. de subst. ont donné 0,3630 gr. CO₂ et 0,0572 gr. H₂O

C₁₀H₈N₂ Calculé C 76,89 H 5,16%

Trouvé „ 76,63 „ 4,96%

Picrate: 0,10 gr. de phényl-pyrimidine dans 4 cm³ d'éther de pétrole chaud sont additionnés de 0,16 gr. d'acide picrique dans de l'éther. La solution se colore en rouge foncé. Après évaporation de l'éther au bain-marie, la solution laisse déposer des cristaux brun foncé peu solubles dans l'éther de pétrole bouillant, très solubles dans l'éther. Recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (1+5).

Cristaux microscopiques bruns, fondant à 108°.

0,1544 gr. de subst. ont donné 25,1 cm³ N₂ (730 mm, 24°, KOH 1:1)

C₁₆H₁₁O₇N₅ Calculé N 18,18%

Trouvé „ 17,94%

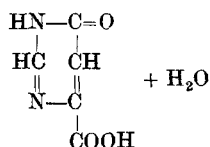
II. OXYDATIONS AU PERMANGANATE.

Nous oxydons l'aldéhyde-asparagine dissoute dans un équivalent d'alcali par addition fractionnée de la quantité théorique de permanganate de potassium (4 H) en solution à 5 % en maintenant la température à environ 15°. La décoloration est assez rapide. Après repos d'une nuit, le bioxyde de manganèse formé d'abord à l'état colloïdal s'est déposé. Pour l'agglomérer encore davantage, on chauffe au bain-marie, on filtre et reprend le précipité plusieurs fois par l'eau bouillante pour en retirer la substance organique adsorbée.

Les filtrats additionnés de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour transformer tout l'alcali en chlorure laissent déposer après concentration les acides oxy-pyrimidine-carboniques souillés toujours de sels inorganiques.

Les rendements sont en thèse générale assez médiocres, surtout pour les premiers termes de la série où les cristallisations nécessaires pour obtenir des produits sans cendres entraînent des pertes considérables. Par l'augmentation de la quantité de permanganate, le rendement n'est pas amélioré.

Acide 6-oxy-pyrimidine-4-carbonique.



a) *Par oxydation au permanganate.*

10 gr. de méthylène-asparagine dans 69,5 cm³ de soude caustique normale sont oxydés par 14,75 gr. de permanganate de potasse.

Les filtrats réunis acidulés par 32,4 cm³ HCl 5-n. abandonnent après concentration 1,1 gr. de produit du point de fusion 268—270° de l'acide pur, mais contenant des sels inorganiques. Par cristallisations répétées dans de l'eau on obtient finalement 0,30 gr. de produit exempt de cendres mais dont l'analyse, après dessiccation dans le vide sulfurique, n'a pas donné de très bons résultats.

Prismes microscopiques, fondant à 268—270° avec dégagement de gaz, solubles dans 15 parties d'eau bouillante d'où ils cristallisent très lentement, insolubles dans l'alcool, l'éther et le benzène.

La solution aqueuse donne avec l'acétate de cuivre un précipité bleu verdâtre, avec le nitrate d'argent un précipité microcristallin blanc, très peu soluble dans l'eau à l'ébullition.

0,0935 gr. de subst. ont donné 0,1333 gr. CO₂ et 0,0272 gr. H₂O

0,1111 gr. de subst. ont donné 17,85 cm³ N₂ (731 mm, 23°, NOH 1 : 1)

C₅H₄O₃N₂ + H₂O Calculé C 38,02 H 3,79 N 17,72%

Trouvé „ 38,80 „ 3,25 „ 17,80%

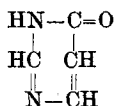
b) *Par réduction de l'acide oxy-bromo-pyrimidine-carbonique.*

1 gr. d'acide bromé dans 120 cm³ d'eau est chauffé à reflux pendant 3 heures avec 10 gr. de poudre de zinc.

Le liquide filtré est débarrassé du zinc par l'hydrogène sulfuré. Après filtration et addition d'acide chlorhydrique, on évapore à sec. Le résidu dissous dans 2 cm³ d'eau est additionné de 7 cm³ d'alcool absolu. Un précipité floconneux se dépose qui se transforme après 36

heures de repos en prismes microscopiques. La solution de ce produit dans peu d'eau laisse déposer lentement des prismes microscopiques, fondant à 267° avec dégagement de gaz, ne contenant plus d'halogène.

6-Oxy-pyrimidine.



a) *Par décomposition de l'acide oxy-pyrimidine-carbonique.*

0,8 gr. d'acide sont distillés dans le vide. On obtient un produit jaunâtre qui passe à 210° sous 12 mm et qui se solidifie immédiatement au contact des parties froides du ballon. On dissout le distillat dans 400 cm³ d'éther bouillant. Par concentration jusqu'au commencement de la cristallisation on obtient 0,20 gr. de longues aiguilles incolores, fondant à 160—161°. Redissous dans 300 cm³ d'éther et concentré à 20 cm³: cristallisation brusque de 0,15 gr. de base correspondant aux indications bibliographiques¹⁾ à l'exception du point de fusion qui est de 161° au lieu de 164—165°.

0,1115 gr. de subst. ont donné 0,2038 gr. CO₂ et 0,0488 gr. H₂O

C ₄ H ₄ ON ₂	Calculé C	49,98	H	4,19
	Trouvé „	49,85	„	4,76

b) *Par réduction de l'oxy-bromo-pyrimidine.*

3,5 gr. de base bromée dans 350 cm³ d'eau sont réduits par 3 heures d'ébullition avec 35 gr. de poudre de zinc. Le liquide débarrassé du zinc par l'hydrogène sulfuré est additionné d'acide chlorhydrique et concentré au bain-marie à 45 cm³.

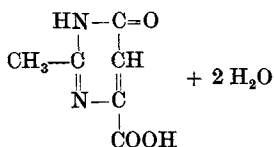
Après neutralisation par le carbonate de potasse on reprend à l'éther qui laisse un petit résidu incolore, cristallisé, fondant à 163° à 164°, ne contenant pas d'halogène.

Le picrate recristallisé dans l'éther fond à 189° au lieu de 190°²⁾.

¹⁾ H. L. Wheeler, C. 1907 II. 1529.

²⁾ loc. cit.

Acide 6-oxy-2-méthyl-pyrimidine-4-carbonique.



10 gr. d'asparagine condensés avec 3 gr. d'aldéhyde acétique et oxydés avec 14 gr. de permanganate de potasse donnent 3,4 gr. de produit brut (fondant à 243°). Après 6 cristallisations dans l'eau on obtient 1,1 gr. de produit pur, fondant à 261°¹⁾ avec dégagement de gaz, retenant dans le vide sulfurique deux molécules d'eau. L'acide est soluble dans 14 parties d'eau bouillante, insoluble dans les dissolvants organiques.

Le sel de cuivre précipité par l'acétate de cuivre est de composition variable. Chauffé avec de l'oxyde de cuivre, l'acide donne un sel basique cristallisé bleu.

0,1362 gr. de subst. ont donné 0,1880 gr. CO₂ et 0,0699 gr. H₂O

C₆H₄O₃N₂ + 2H₂O Calculé C 37,80 H 5,68%

Trouvé „ 37,65 „ 5,74%

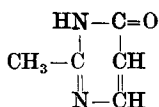
Sel de cuivre basique, séché dans le vide sulfurique

0,0651 gr. ont donné 0,0227 gr. CuO

C₆H₃O₃N₂ · CuOH Calculé Cu 27,23%

Trouvé „ 27,86%

6-Oxy-2-méthyl-pyrimidine.



0,5 gr. d'acide oxy-méthyl-pyrimidine-carbonique sont distillés dans le vide. Sous 22 mm il passe entre 200° et 215° 0,25 gr. d'un produit jaunâtre qui se solidifie immédiatement. Recristallisé deux fois dans 500 cm³ d'éther par concentration à 30 cm³, on obtient des aiguilles incolores du point de fusion constant de 208° avec suintement, inférieur au point de fusion 212° de la bibliographie²⁾. Chauffé dans

¹⁾ A. Pinner, B. 25, 1423 (1892), a préparé ce corps. Il indique que l'acide déshydraté est stable à 300°, ce qui est en contradiction avec nos observations et avec le fait que tous les acides pyrimidine-carboniques à groupe carboxyle voisin d'un azote se décomposent avec départ d'anhydride carbonique au-dessous de 300°.

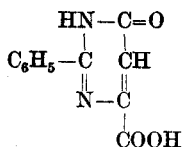
²⁾ S. Gabriel, B. 37, 3640 (1904).

le vide à 70°, le corps est débarrassé d'une impureté qui donne une sublimation cristalline, et fond alors à 212°.

0,0792 gr. de subst. ont donné 0,1588 gr. CO₂ et 0,0412 gr. H₂O

C₅H₅ON₂ Calculé C 54,52 H 5,49%
 Trouvé „ 54,66 „ 5,83%

Acide 6-oxy-2-phényl-pyrimidine-4-carbonique.



9,35 gr. d'asparagine condensés avec 6,8 gr. d'aldéhyde benzoïque sont oxydés par 13,2 gr. de permanganate de potasse. Le produit brut est séché à 120° pour éliminer un peu d'acide benzoïque. Par reprécipitation de sa solution alcaline on obtient 3,45 gr. de produit incolore, ne contenant pas de cendres (26% de la théorie).

Cristaux microscopiques fondant à 247° avec dégagement de gaz¹⁾, solubles à chaud dans 750 parties d'eau, 43 parties d'acide acétique glacial, 44 parties de benzoate d'éthyle, insolubles dans l'éther, le benzène, le xylène, l'éther acétique.

0,0764 gr. de subst. ont donné 9,2 cm³ N₂ (729 mm., 18°, KOH 1 : 1)

C₁₁H₅O₃N₂ Calculé N 12,96%
 Trouvé „ 13,26%

Sel de cuivre: 0,15 gr. d'acide dans 5 cm³ NaOH 0,2-n. sont additionnés de 0,38 gr. de sulfate de cuivre cristallisé dans 4 cm³ d'eau. Après concentration et refroidissement on recueille de petits cristaux verts. Séché dans le vide sulfurique.

0,0877 gr. de subst. ont donné 0,0144 gr. CuO

(C₁₁H₅O₃N₂)₂Cu + 2H₂O Calculé Cu 12,88%
 Trouvé „ 13,11%

L'acide cristallisant très mal, nous l'avons transformé pour le dosage du carbone et de l'hydrogène en son éther éthylique obtenu par traitement de l'acide suspendu dans de l'alcool absolu contenant du gaz chlorhydrique. Par concentration de la solution neutralisée, on obtient des aiguilles incolores du point de fusion 84—85° qui ne change pas par recristallisation dans de l'alcool.

0,1053 gr. de subst. ont donné 0,2481 gr. et 0,0492 gr. H₂O

C₁₃H₁₂O₃N₂ Calculé C 63,91 H 4,95%
 Trouvé „ 64,27 „ 5,23%

¹⁾ A. Pinner, B. 22, 1629 (1889).

Bromuration de l'acide oxy-phényl-pyrimidine-4-carbonique: acide 6-oxy-2-phényl-5-bromo-4-carbonique.

1 gr. d'acide non bromé dans 23 cm³ de soude caustique 0,2-n. est additionné à -10° de 0,74 gr. de brome dans 18,6 cm³ de soude caustique normale.

On acidule avec 18,6 cm³ d'acide normal. Le produit qui se dépose est purifié par précipitation de sa solution alcaline: point de fusion 252°, rendement 1,25 gr. (92 % de la théorie).

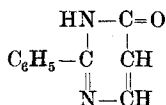
0,1329 gr. de subst. ont donné 0,0822 gr. AgBr

C₁₁H₇O₃N₂Br Calculé Br 27,09%

Trouvé „ 27,12%

0,30 gr. d'acide décomposés par la chaleur donnent un produit qui cristallisé dans du benzène fond à 252° de même que son mélange avec la 6-oxy-2-phényl-5-bromo-pyrimidine.

6-Oxy-2-phényl-pyrimidine.



Par distillation de 1 gr. d'acide oxy-phényl-pyrimidine-carbonique dans le vide, à 12 mm, on obtient 0,60 gr. de base passant vers 245°. Le produit jaune qui n'est pas décoloré par le noir animal, est recristallisé dans du benzène en présence d'oxyde de cuivre en poudre.

On obtient ainsi de fines aiguilles incolores, point de fusion 206° à 207° (au lieu de 207—208°), conformes à la bibliographie¹⁾. Séché dans le vide sur de la paraffine.

0,0953 gr. de subst. ont donné 0,2442 gr. CO₂ et 0,0415 gr. H₂O

C₁₀H₈ON₂ Calculé C 69,75 H 4,68%

Trouvé „ 69,88 „ 4,81%

Picrate: 0,10 gr. de base dans 6 cm³ d'alcool à chaud sont additionnés de 0,18 gr. d'acide picrique dans 7 cm³ d'alcool chaud. Par refroidissement, il cristallise 0,15 gr. de picrate qui sont recristallisés dans de l'alcool.

Aiguilles jaunes fondant à 151°.

0,0936 gr. de subst. ont donné 14,40 cm³ N₂ (733 mm, 20°, KOH 1:1)

C₁₆H₁₁O₈N₅ Calculé N 17,46%

Trouvé „ 17,17%

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ A. Pinner, B. 22, 2617 (1889). — S. Ruhemann, A. S. Hemmy, B. 30, 1491 (1897).

Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen II. Empirische und rationelle allologe Reihen und deren graphische Darstellung als System

von

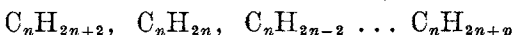
Herman Decker.

(1. III. 22.)

Ausser den wohlbekannten homologen Reihen, in die sich die Gesamtheit der denkbaren Kohlenwasserstoffe einreihen lässt, sind Reihen von anderer Ordnung, speziell unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen, nachweisbar, die statt der homologen Differenz CH_2 zwischen zwei Gliedern, andere Differenzen, z. B. C_4H_2 oder C_6H_2 zeigen.

Wir haben die Gesamtheit aller Reihen, die eine bestimmte Differenz aufweisen, in dem Ausdruck „allologe Reihen“ zusammengefasst.

Genau wie die homologen Reihen sich nach ihrem Wasserstoffgehalt in eine homologe Ordnung



vereinigen lassen, lassen sich auch aus anderen allologen Reihen andere allologe Ordnungen zusammenstellen.

Nun sind in vielen dieser Reihen Glieder vorhanden, die wohl der Differenz nach eingeordnet werden müssen, aber vom Standpunkte der Strukturchemie gar nicht hinein gehören. Es lässt sich das zunächst am besten im Falle der homologen Reihen an bekannten Beispielen dartun.

Empirische und rationelle Homologie.

Der heutigen Generation wird es kaum gegenwärtig sein, dass der Begriff der Homologie nicht endgültig festgelegt ist. Ohne die über ein halbes Jahrhundert zurückklappenden Diskussionen wieder aufzunehmen, will ich versuchen, zur schärferen Differenzierung der Begriffe folgende Definitionen einzuführen.

Empirische Homologie. Zwei Verbindungen, die sich um CH_2 oder das Mehrfache unterscheiden, sind empirisch homolog.

Diese weitumfassende Definition berührt Strukturfragen nicht, schliesst alle andere Arten von Homologie in sich und eignet sich für die praktische Systematik, da sich in dem oben angeführten Reihensystem sämtliche organische Verbindungen auf einen bestimmten Fundamental-Kohlenwasserstoff zurückführen lassen. Es sind auch viele Lehr- und Handbücher nach diesem Prinzip der empirischen Homologie geordnet, z. B. die 3. Auflage des Handbuches von *Beilstein*.

Rationelle Homologie liegt vor, wenn durch Aus- und Eintritt von CH_2 -Gruppen die eine Verbindung einer bestimmten Strukturformel in die andere übergeführt gedacht werden kann.

Durch Eintritt einer CH_2 -Gruppe in eine Verbindung (*a*) können bekanntlich eine Anzahl von Isomeren b^1, b^2 entstehen. Das nächste, durch Eintritt einer zweiten CH_2 -Gruppe in eines dieser Isomeren b^1 entstehende Homologe c^1 oder c^2 ist nun mit einem zweiten Isomeren b^2 wohl noch rationell homolog, aber es ist eine Homologie eines *anderen Grades*, als zwischen c^1 bzw. c^2 und b^1 bzw. b^2 . Folgende Zeichnung bringt diese Verhältnisse zur Anschauung.

Ideales Schema allologer und isomerer Reihen.

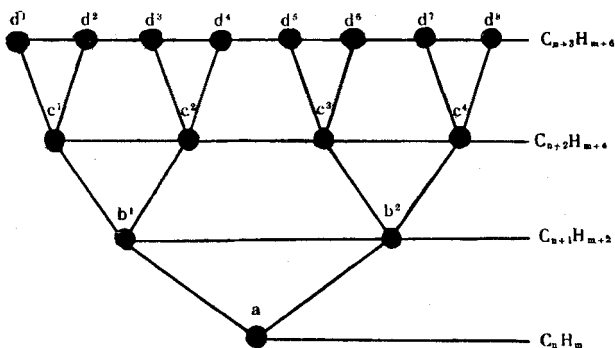


Fig. 1.

Die rationelle Homologie ist nach dieser Definition der Verwandtschaft einer Familie zu vergleichen, und die Tafel ist ein Stammbaum. Genau wie man zwischen *b, c, d*, den Abkömmlingen von *a* in direkter Linie, Verwandtschaft 1., 2., 3. Grades annimmt, wird man auch rationelle Homologie 1., 2. und 3. Grades unterscheiden müssen.

Das Verhältniß der Homologen 1. Grades (direkte Abkömmlinge) nennt man am besten *rationelle direkte Homologie*, weil sie eine richtige strukturgenetische Reihe repräsentieren. Alle übrigen: *rationelle indirekte Homologe* verschiedener Grade.

Die Verallgemeinerung des *Mendelejeff'schen* Satzes¹⁾ erlaubt ohne weiteres, alle Fälle der rationellen Homologie nach gewissen Prinzipien zu ordnen. Dieses Problem umfasst aber auch das Problem der Systematik der Isomeren²⁾, auf das wir vorläufig nicht eingehen wollen.

Es handelt sich hier um eine Entwicklungsreihe, wie sie der englische Mathematiker *Cayley* untersuchte und „analytische Formen genannt Bäume“ bezeichnete. Diesen Formen kommt eine eminente Rolle in den Naturwissenschaften zu. *Ernst Haeckel* hat die Eigenschaft des Kohlenstoffs und seine Fähigkeit, mannigfache und nahe verwandte Verbindungen zu liefern, als letzte Ursache der Entwicklung verschiedener Formen der organischen Welt angesehen. Dadurch ist der dunkelste Punkt der Entwicklungslehre, die Frage nach der Ursache der Variation und Mutation, wesentlich auf das Gebiet der organischen Chemie verwiesen worden. Danach wäre in dem Protoplasma des Urwesens die Entwicklungsmöglichkeit und der Plan sämtlicher organischen Formen ebenso enthalten, wie in den Eigenschaften des Kohlenstoffatoms die Entwicklungsmöglichkeit der organischen Verbindungen nach allologenen Reihen gegeben ist.

Irrationelle Homologie

(oder empirische Homologie im engeren Sinne).

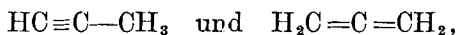
Definition: Irrationell-homolog sind zwei Verbindungen, die sich um CH_2 oder das Mehrfache unterscheiden, aber nicht durch Aus- oder Eintritt dieser Gruppe voneinander abgeleitet werden können.

Die empirische homologe Reihe erfasst nun die ganze horizontale Linie (oder Ebene, wenn man von einem Baum spricht) des homologen Stammbaumes, also sämtliche rationellen Metameren und Isomeren, als ein Glied. Der Inhalt einer empirischen Reihe ist aber dadurch nicht notwendigerweise erschöpft.

¹⁾ Siehe vorhergehende Abhandlung über diesen Gegenstand, *Helv.* 5, 201 (1922).

²⁾ Es ist aus der Tabelle auch der Zusammenhang der Begriffe Homologie und Isomerie ohne weiteres ersichtlich: während die Homologen Väter, Grossväter, Onkel, Söhne, Neffen einer Verbindung sind, sind die Isomeren bzw. Metameren Brüder und Vettern im ersten bis n -ten Grade; also sind Homologe = Isomere einer anderen Generation.

Allerdings sind die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe alle dem Methan direkt homolog, und diese Reihe enthält daher nur rationelle Homologe; aber bereits in der Reihe C_nH_{2n-2} unterscheidet man bekanntlich zwischen der Acetylenreihe und der Allylenreihe, z. B. den beiden Isomeren:



die nicht in rationeller Weise voneinander abgeleitet werden können.

Offenbar gehört die zweite Verbindung gar keiner homologen Reihe an. Sie ist ein irrationelles Homologes¹⁾.

Besonders aber in der *aromatischen Reihe* werden die Fälle der irrationellen Homologie sehr zahlreich und auffallend. Das Pyren $C_{16}H_{10}$ gehört der empirischen homologen Reihe C_nH_{2n-22} an, als sein zweitnächstes Homologes figuriert neben dem rationalen Dimethylpyren das Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$. Zwischen diesen Arenen ist nun gar kein Zusammenhang, der an eine rationelle Reihe erinnert, zu entdecken. Dasselbe kann von Picen $C_{22}H_{14}$ und Triphenylbenzol $C_{24}H_{18}$ gesagt werden. Prinzipiell kann ein Aren überhaupt nicht einer *rationellen homologen* Reihe angehören, da es weder sekundäre noch primäre Kohlenstoffatome enthält. Ein Aren kann nur als *Ausgangspunkt* einer homologen Reihe gedacht werden (der Definition von Aryl, als rein aromatischer Rest, ohne Seitenketten, nach.) Die genetischen Beziehungen der Arene müssen sich also in Reihen *anderer Ordnung* ausdrücken lassen.

Die Lehrbücher haben sich dementsprechend von der bequemen Klassifikation nach empirischer Homologie auch im allgemeinen nicht verleiten lassen, sie dort einzuführen, wo keine rationelle Homologie vorliegt und die Abschnitte über alicyclische und aromatische Klassen beibehalten. Die grossen lexikographischen Werke und Register haben sich mit dem von M. M. Richter eingeführten Prinzip der empirischen Reihen von *gleichem Kohlenstoffatomgehalt*, deren Glieder die Differenz H_2 zeigen, abgefunden. Es ist dies auch eine rationelle allologe Ordnung, die „hydrologe“ Ordnung genannt werden kann, wo die Reihen voneinander um C_1 differieren und eben die Gruppen des Richter'schen Systems bilden.

¹⁾ Das Kriterium für rationelle Homologie ist die Anwesenheit von CH_2 od. CH_3 . In rationalen Homologen ist dementsprechend $se + pr \geq 1$. Siehe auch vorhergehende Abhandlung über diesen Gegenstand.

Allologe Ordnungen und allologe Reihen.

Die genauere Betrachtung der Fälle von irrationeller Homologie und speziell der Beziehungen, die zwischen den Formeln der aromatischen Kerne — der Arene — bestehen, hat ergeben, dass rationale Reihen *anderer Ordnung*, als die der Homologen, auftreten, die eine andere spezifische Differenz als CH_2 aufweisen. Der Ausdruck „Reihen allologer Ordnungen“ nimmt zusammenfassend auch die homologe Ordnung in sich auf. Im folgenden seien die bis jetzt festgestellten allologen Ordnungen beschrieben.

Benzologe Reihenordnung.

Die bekannten Teerkohlenwasserstoffe, die die sogenannte kondensierte *höhere aromatische Reihe* bilden:

Benzol	Naphtalin	Anthracen	Chrysen	Picen ...	
C_6H_6	C_{10}H_8	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$...	$\text{C}_6\text{H}_6 + r [\text{C}_4\text{H}_2] \dots$

stellen eine derartige allologe Reihe mit der spezifischen Differenz C_4H_2 vor, deren allgemeine Formel

$$\text{C}_n\text{H}_{n/2+3}$$

ist. Die allologe Ordnung aller Reihen mit dieser Differenz habe ich mit „benzolog“ bezeichnet.

Eine zweite benzologe Reihe bilden folgende Kohlenwasserstoffe:

Diphenyl	Phenylnaphtalin	Dinaphtyl	Naphtylanthracen	etc.
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}$...	$\text{C}_{12}\text{H}_{10} + r (\text{C}_4\text{H}_2)$

Die allgemeine Formel dieser Reihe ist:

$$\text{C}_n\text{H}_{n/2+4}$$

Es lassen sich weitere benzologe Reihen von anderen Kohlenwasserstoffen ableiten durch denselben Prozess, das „Benzologieren“, d. h. Anlagerung eines neuen Benzolrings an einen bereits vorhandenen durch Hinzutritt von C_4H_2 .

Die allgemeine Formel der benzologen Ordnung, die alle diese Reihen umfasst, ist

$$\text{C}_n\text{H}_{\frac{n+pb}{2}}$$

wo die pb die spezifische Konstante¹⁾ der betreffenden Reihe ist, die von Reihe zu Reihe um zwei Einheiten variiert.

¹⁾ S. a. a. O.

Phenyloge Ordnung.

Die Kohlenwasserstoffe

Benzol	Diphenyl	Diphenylbenzol	Triphenylbenzol	usw.
C_6H_6	$C_{12}H_{10}$	$C_{18}H_{14}$	$C_{24}H_{18} \dots$	$C_6H_6 + r'(C_6H_4)$

weisen eine Differenz von C_6H_4 auf.

Die allgemeine Formel eines Gliedes dieser Reihe ist:

$$C_n H_{\frac{2}{3}n + 2}$$

Ich habe diese Ordnung von Reihen, die durch Eintritt einer Phenylgruppe entstehen, „phenylog“ genannt. Sie haben die allgemeine Formel

$$C_n H_{\frac{2n + pph}{3}}$$

Die Reihen:

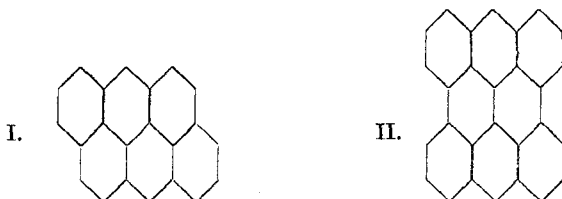
- 1) Toluol, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Tetraphenylmethan, usw.
 - 2) Xylol, Diphenyläthan, Triphenyläthan, Tetraphenyläthan, usw.
- sind weitere phenyloge Reihen.

Periloge Ordnung.

Vergebens wird man versuchen, vermittels einer dieser Reihen aus den bekannten Kohlenwasserstoffen das Pyren abzuleiten. Es ist das Glied der Reihe einer neuen allologen Ordnung, der wir den in der Überschrift enthaltenen Namen geben, weil ihre Entwicklung von dem Vorhandensein der peri-Stellungen abhängig ist. Ihre spezifische Differenz ist C_6H_2 und ihre Glieder:

Naphtalin	Pyren	Anthranthren (I)	Mesodinaaphthanthren (II)	usw.
$C_{10}H_8$	$C_{16}H_{10}$	$C_{22}H_{12}$	$C_{28}H_{14} \dots$	$C_{10}H_8 + r''(C_6H_2)$

Das Anthranthren (I) ist ein Aren, das ich in Gemeinschaft mit *P. Becker* vor einiger Zeit dargestellt habe — ein ausgesprochen gelbgefärbter Körper:



Das letzte Glied (II) ist die noch nicht isolierte Muttersubstanz eines von *R. Scholl* dargestellten Zweikernchinons. Da diese hoch-kondensierten Ringagglomerate die Farbigkeit der Kohlenwasserstoffe steigern, haben wir die Reihe chromatische Reihe genannt.

Es lassen sich noch weitere derartige periloge Reihen konstruieren. Eine vom Anthracen sich ableitende enthält das gelbe Perilen als zweites Glied. Vom Chrysen leitet eine zweite Reihe die Muttersubstanz des Pyranthrens von *Scholl*, und vom Picen eine dritte den Stammkohlenwasserstoff des Violanthrens ab.

Die allgemeine Formel der periligen Ordnung ist

$$C_n H_{\frac{n+p}{3}}$$

wo p die spezifische Reihenkonstante der periligen Ordnung ist.

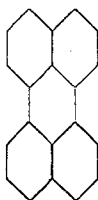
Irrationelle empirische allologe Reihen.

Ebenso wie in den empirischen homologen Reihen, können in anderen allologen einzelne Glieder oder ganze Reihen irrationell werden. Es ist dies ein Zeichen dafür, dass die rationelle Allologie in einer anderen Ordnung zu suchen ist.

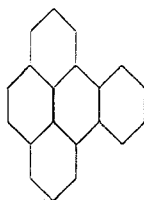
Ein schönes Beispiel hierzu ist das Perilen, das nächste empirische Benzologe des Pyrens, von dem es sich aber rationell nicht ableiten lässt. Es ist aber als rationelles Periloges des Anthracens aufzufassen, wie die Betrachtung der Strukturformeln lehrt.

↓ periloge Reihen	Naphtalin	Anthracen + C_4H_2	→ benzologe Reihen
	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	„ usw.
	Pyren	Perilen	„ usw.
	$C_{16}H_{10}$	$C_{20}H_{12}$	„ usw.
	+ C_6H_2 usw.	+ C_6H_2 usw.	

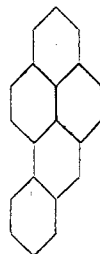
Von den drei Isomeren $C_{20}H_{12}$



Perilen



Benzo-pyrene



können nur die beiden letzten als direkte Allologe des Pyrens gelten, während alle drei durch Perilogieren auch vom Anthracen bzw. Phenanthren abgeleitet werden können. In diesen zwei Fällen kann man annehmen, dass die beiden Reihen statt Isomere, identische Verbindungen erzeugen.

Die nach allologen Ordnungen aufgelöste Formel der ersten Verbindung würde $C_6H_6(C_4H_2)(C_4H_2)(C_6H_2)$ sein, während die der beiden letzteren $C_6H_6(C_4H_2)(C_6H_2)(C_4H_2)$ wäre.

Durch den Unterschied in der Reihenfolge der Prozesse kann man den Unterschied in der Konstitution der Isomeren andeuten.

Derartige *aufgelöste „allologe Formeln“* erlauben manchmal ein leichteres Orientieren über die Zugehörigkeit eines Kohlenwasserstoffes, als selbst die Strukturformeln. Man sieht schon aus obiger aufgelösten Formel der Perilen-Isomeren, dass sie zugleich zweien allologen Reihen zugeordnet werden können, dass sie also sozusagen auf dem Schnittpunkte zweier Reihen verschiedener Ordnungen stehen.

Schreibt man in solchen aufgelösten Formeln das oben zitierte Beispiel der irrationellen Homologie: Pyren \rightarrow Diphenylbenzol, so ist ersichtlich, dass Dimethyl-pyren $C_6H_6(C_4H_2)(C_6H_2)(CH_2)(CH_2) = C_{18}H_{14}$, während auch Diphenylbenzol $C_6H_6(C_6H_4)(C_6H_4) = C_{18}H_{14}$ ist.

Aus diesen Gleichungen folgt, dass



ist, also einmal Benzologieren und einmal Perilogieren und zweimal Homologieren denselben Effekt hervorbringt, wie zweimal Phenylogieren. Daher wird sich diese irrationelle Homologie in analogen Fällen auch regelmässig wiederholen müssen. So lassen sich im Gebiete der rationellen Phenylogen eine ganze Anzahl irrationeller perilogischer Reihen konstruieren, die die phenylogen ebenso irrationell erfassen wie die empirische Homologie die phenyloge in obigem Beispiel.

Beziehungen der allologen¹⁾ Reihen zueinander.

Um ein vollständiges System der Kohlenwasserstoffe zu bilden, müssen die Beziehungen der allologen Ordnungen untereinander bestimmt und die Gebiete ihrer Anwendung begrenzt werden. Wenn

¹⁾ Die Erkenntnis, die Homologie genüge nicht, die Beziehungen der Verbindungen in allen Klassen der organischen Chemie auszudrücken, hatte sich gleich in der Sturm- und Drangperiode der Strukturtheorie eingestellt, ist aber mangels eines genügend weit gefassten Begriffes und Ausdrucks nicht zu ihrem Recht gelangt. In seinen 1866 erschienenen „Theoretischen Betrachtungen und deren Anwendung zur

dies auch durch die Diskussion der algebraischen Gleichungen geschehen kann, so ist die graphische Darstellung doch bei weitem nützlicher und anschaulicher zu diesem Zwecke. Es müssen die einzelnen Reihen und die sie zusammenfassenden Ordnungen unter einem einheitlichen algebraischen Gesichtspunkt gefasst werden, um geometrisch konstruiert werden zu können.

Das System der allologen Ordnungen.

Eine allologe Reihe wird durch eine arithmetische Reihe ausgedrückt. Geometrisch ist eine arithmetische Reihe durch eine in regelmässigen Abständen geteilte Gerade darzustellen.

Die bisherigen Betrachtungen haben uns davon überzeugt: 1. dass die Reihen sich schneiden, da bestimmte Glieder sich zugleich auf zweien Reihen finden; 2. dass eine beliebig vermehrbare Anzahl von Reihen, jede durch eine um zwei Einheiten wachsende Konstante charakterisiert, sich zu einer Ordnung zusammenfassen lässt; 3. dass mehrere derartige Ordnungen den rationellen Beziehungen der Verbindungen Rechnung tragen.

Es war aus der Form der Reihen zu ersehen, dass die geometrische Darstellung der Ordnungen parallele Strahlenbüschel ergeben werden, wo die einzelnen Geraden in regelmässigen Abständen voneinander stehen.

Diese Strahlenbüschel jeder Ordnung werden durch Strahlenbüschel einer anderen allologen Ordnung geschnitten, und es ergibt sich ein Gitter, an dessen Schnittpunkten sich die einzelnen Glieder der Reihen befinden. Da beliebig viele Strahlenbüschel sich von einer Geraden schneiden lassen, so war das Problem, nun die Winkel zu bestimmen, unter denen sich die allologen Reihen bzw. Ordnungen treffen. So beliebig gross konnte, wie wir auch wirklich konstatierten,

Systematik der organischen Chemie“ sagte *Adolf Claus*: „Als wirklich homolog . . . zum Benzol müssen vielmehr die Verbindungen C_4H_4 , C_8H_8 erscheinen, und als wirkliche Homologie, d. h. die Homologie, die von der Konstitution hergeleitet wird, stellt sich dann für diese aromatischen Verbindungen die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 heraus . . . Ich wage nicht zu entscheiden, ob jetzt wirklich der geeignete Augenblick in unserer Wissenschaft schon gekommen ist, derartige feinere Unterscheidungen zur Sichtung des enormen (1866! d. V.) Materials anzuwenden und durch eigene Ausdrücke zu bezeichnen“. Die Zeit scheint jetzt gekommen zu sein.

Ich habe weiter unten diese Reihe, die *Claus* aus aromatischen Kohlenwasserstoffen mit „kreuzweiser“, zentraler Bindung gebildet annahm und in der das C_6H_6 nun auch von *Willstätter* realisiert worden ist, „centrologe“ Reihe und dementsprechend auch die Ordnung centrolog genannt, weil sie auch im natürlichen System, wie gleich gezeigt werden soll, eine centrale Stellung einnimmt.

die Anzahl der allologenen Ordnungen nicht sein, und die Winkel müssten auch an ein bestimmtes Prinzip gebunden sein, denn eine elementare geometrische Betrachtung zeigt, dass im abweichenden Falle die Schnittpunkte, die den ganzen Zahlen der Atome entsprechen, nicht in der Weise regelmässig verteilt sein können, dass sie gleichzeitig mehrere allologe Reihen auf sich vereinigen und ein regelmässiges Gitter geben.

Die Reihen lassen sich auch in Gleichungen ausdrücken, die über ihre Lage Bestimmtes aussagen und ersehen lassen, welches Koordinatensystem für Anschaulichkeit am meisten beitragen würde.

Wir brachten die Reihe in folgende Gleichungen, indem wir in der allgemeinen Formel eines Reihengliedes, wie sie oben angegeben sind, den Ausdruck, der die Anzahl der Wasserstoffatome in n — der Anzahl der C-Atome — angibt, gleich m setzen, und die Gleichung auf 0 umzuformen.

Zusammenstellung der allologen Reihen.

Ordnung	Reihe	Reihen-Gleichung
Homologe	Paraffine	$n - \frac{m}{2} + 1 = 0$
	Äthylen-reihe	$n - \frac{m}{2} = 0$
	Acetylen-reihe	$n - \frac{m}{2} - 1 = 0$
	Benzolhomologen-reihe	$n - \frac{m}{2} - 3 = 0$
	Naphtalinhomologen-reihe	$n - \frac{m}{2} - 6 = 0$
Centrologe	Acetylen-Benzol ...	$n - m = 0$
Phenyloge	Benzol-Diphenyl ...	$n - \frac{3}{2}m + 3 = 0$
	Toluol-Diphenylmethan ...	$n - \frac{3}{2}m + 5 = 0$
	Äthylbenzol-Diphenyläthan ...	$n - \frac{3}{2}m + 7 = 0$
Benzologe	Benzol-Naphtalin ...	$n - 2m + 6 = 0$
	Diphenyl-Phenylnaphtalin ...	$n - 2m + 8 = 0$
	Pyren-Isoperilen ...	$n - 2m + 4 = 0$
Periloge	Chromatische: Naphtalin-Pyren	$n - 3m + 14 = 0$
	Anthracen-Perilen ...	$n - 3m + 16 = 0$

Es ist sofort aus der Form der Gleichungen zu ersehen, dass es sich in jeder Ordnung um Gerade handelt, die, in parallelen Strahlenbüscheln geordnet, sich um eine zentrale Reihe, die als Reihenkonstante 0 hat, gruppieren. Diese 0-Reihen (Radialen) gehen durch den Mittelpunkt des rechtwinkligen Koordinatensystems, wenn man m und n als Axen nimmt.

Das normale Koordinatensystem, in dem die horizontale Axe durch die Anzahl der C-Atome einer Verbindung und die vertikale durch die Anzahl der H-Atome derselben gebildet wird, gestattet die unmittelbare Übertragung der oben zusammengestellten Reihengleichungen auf das graphische Feld. Es hat sich allgemein für die Darstellung des *Systems der allologen Reihen* als durchaus anschaulich erwiesen. Wenn auch für spezielle Fälle eine abgeänderte graphische Darstellung ebenfalls Dienste leisten kann, lag kein Grund vor, durch Transformationen in jedem einzelnen Falle Besseres zu suchen, zum Schaden der Einheitlichkeit der Darstellung.

Der Koeffizient von m , der, wie aus der obigen Tabelle ersichtlich, die Ordnung eines Büschels von parallelen Reihen spezifisch charakterisiert, und in jenen Beispielen die einfachen Zahlen der gewöhnlichen arithmetischen Reihe und deren Brüche aufweist, bestimmt die Richtung der Geraden und somit den Winkel α , den sie mit der n -Axe bilden. Die Cotangente des Winkels α ist aber gleich dem Quotienten zwischen der Anzahl der H- und C-Atome der spezifischen Ordnungsdifferenzen oder dem n/m der Gleichung einer allologen Scheitelreihe — einer Radialen. Daher wird


$$\text{ctg } \alpha = \frac{n}{m}$$

und ist diese Zahl die *spezifische allologe Ordnungskonstante* zu nennen, die in jeder Reihengleichung die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Ordnung angibt, wie auf folgender Tabelle besser zu ersehen ist.

Zusammenstellung der allologen Ordnungen.

Ordnung	Allologe Differenz $C_n H_m$	Spez. Ordnungskonstante $\text{ctg } \alpha = n/m$	α
Homologe	CH_2	$1/2$	$63^\circ 30'$
Centrologe	CH	1	$45^\circ 00'$
Phenyloge	C_6H_4	$3/2$	$33^\circ 40'$
Benzologe	C_4H_2	2	$26^\circ 30'$
Periloge	C_6H_2	3	$18^\circ 30'$

Die Winkel sind auf $0^{\circ} 10'$ Genauigkeit nachgeschlagen. Wie man sieht, befolgen die allologenen Ordnungen eine gewisse Gesetzmässigkeit, und wenn man auch noch $\text{ctg } \alpha = \frac{1}{3}$ und $= 2\frac{1}{2}$ und $= 4$ usw. in bestimmten Reihen auffinden kann, so ist doch schon durch etwa sechs Ordnungen, die sich um die centrologe Acetylenlinie mit einiger Symmetrie scharen, der allergrösste Teil der bekannten und selbst der noch vorauszu sehenden Kohlenwasserstoffe rationell erfasst. Ein Bedürfnis zur Vermehrung der Ordnungen liegt also keineswegs vor. Indessen sind solche nicht ausgeschlossen, wie das Beispiel: Isopren, Terpen, Sesquiterpen, Kautschuk zeigt, welches sowohl eine genetische rationelle als auch eine radiale Reihe mit der spez. Ordnungskonstanten $\frac{5}{3}$ vorstellt, die als terpenologe Reihe bezeichnet sein möge.

*Das durch die graphische Darstellung der allologenen Reihen sich ergebende
 natürliche System der Kohlenwasserstoffe.*

Obleich im vorigen nun alle Elemente zur graphischen Darstellung gegeben waren, so wirkt doch die Eintragung der allologenen Reihen auf das *Decartes'sche* Koordinatenfeld überraschend. Man sieht erst aus unmittelbarer Anschauung, wie ausserordentlich die Übersicht über das ganze Gebiet der organischen Chemie durch diese Einordnung der Fundamental-Kohlenwasserstoffe ins graphische Bild gewinnt.

Die Darstellung wirkt besonders, wenn man die Strukturformeln und die Ringsysteme im grossen Massstabe einträgt, als sähe man zum ersten Male die Kartenaufnahme eines oft bereisten Landes.

Allerdings muss ich mir versagen, schon jetzt eine derartige Zeichnung oder Karte zu bringen, da des grossen Umfanges wegen vorläufig technische Schwierigkeiten entgegenstehen. Doch sei hier, da ich die Mitteilung des Prinzips nicht weiter hinausschieben wollte, eine schematische Zeichnung ohne Strukturformeln, welche die Lage der einzelnen allologenen Reihen, leider nur bis $C_{18}H_{12}$, und die Berechnung der Ordnungen anzeigt, beigelegt.

Aus der Natur des Feldes folgt, dass auf den Radialen, die in jeder Ordnung der Reihe mit der Konstante Null entsprechen, sämtliche Glieder untereinander polymer sind. Man überschaut auf diese Weise in einem Augenblick alle Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung. Auf der Zeichnung sind von diesen Radialen nur die Äthylen- und die Acetylen-Benzolreihe (Centrologe) eingetragen.

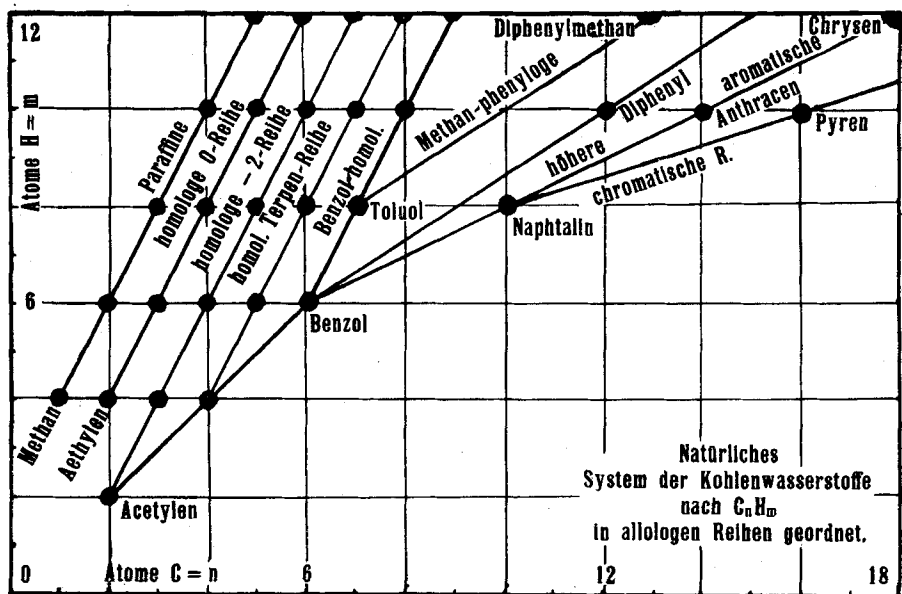


Fig. 2.

Schema der allologenen Ordnungen der Kohlenwasserstoffe mit Angabe der Werte der $\text{ctg } \alpha$ für die Winkel α mit der n-Axe.

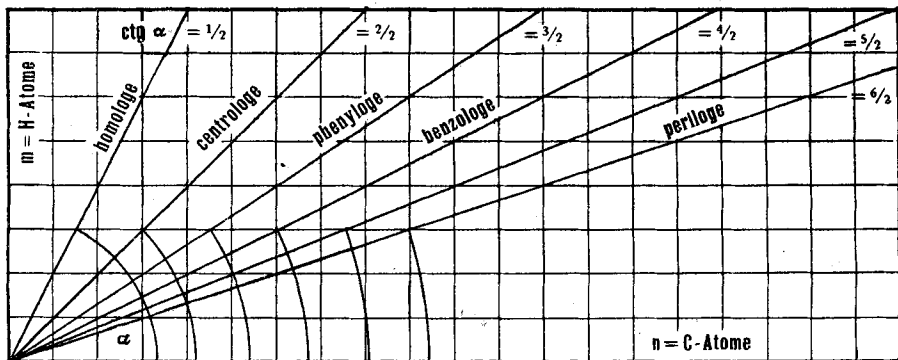


Fig. 3.

Es tritt auch die Künstlichkeit unseres dekadischen Zahlensystems hervor, indem die wichtigsten und am meisten Symmetrie zeigenden Verbindungen die *Multiplen von 6* aufsuchen, eine Regelmässigkeit, die schon bekannt war, in der Zeichnung aber deutlich hervortritt.

Die Betrachtung der Karte mit den bis etwa $C_{24}H_{36}$ aufgetragenen Verbindungen lässt erkennen, welch eine grosse Zahl der möglichen Kohlenwasserstoffe uns unbekannt ist, da die *Lücken* in den Reihen und in den Ordnungen als weisse Felder scharf hervortreten. Während das grosse weisse Feld oberhalb der Paraffinreihe infolge der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs überhaupt nicht in Betracht kommt, aber z. B. Verbindungen wie Tetramethylammoniumchlorid bei Benützung des graphischen Schemas für fünfwertigen Stickstoff dorthin zu stehen kämen, ist das Feld unterhalb des Arenggebietes, also die Anfangsglieder der Ordnung etg $\alpha = 3$ und unterhalb, durch Fünfringe enthaltende Verbindungen besetzt.

Hauptsächlich führt aber hier die Konstruktion auf Kohlenwasserstoffe, die nicht in der Ebene, sondern *im Raum* konstruierbar sind. Bekanntlich ist aber vorläufig unsere Kenntnis derartiger Gebilde gleich Null. Dasselbe kann von dem Gebiet der centrologenen Reihe gesagt werden, die ebenfalls in den höheren Gliedern auf körperliche Konstruktionen führt.

Eine weitere Überraschung brachte die Untersuchung der nach der C-Axe gerichteten *unteren Grenze des Arenggebietes*. Wir konnten feststellen, dass die Arene, die dieselbe bilden, auf einer bzw. zwei Parabeln, deren Scheitel sich in der Nähe des 0-Punktes befinden, stehen. Diese Parabeln bilden eine bestimmte Grenze, unterhalb derer man keine reinen Arene mehr konstruieren kann.

Die einzelnen „Gebiete“ und „Gruppen“ der organischen Chemie brauchen nur auf die Fundamental-Kohlenwasserstoffe reduziert zu werden, um ihre wohldefinierte „*Stelle*“ entweder in einer Reihe oder innerhalb eines Sektors zu finden. Denn die Kohlenwasserstoffe, die nicht einheitlich nach einer Ordnung gebildet sind, sondern verschiedene, z. T. benachbarte Ordnungen in der Entwicklung in Anspruch nahmen, nehmen einen Sektor, der durch die beiden Richtungsreihen der Ordnungen gebildet wird, ein.

So sahen wir als erste Frucht der Darstellung auf dem normalen Koordinatenfeld — nach allologen Reihen — *das Gebiet der reinen aromatischen Kerne, der Arene*, in ein klares System sich auflösen, während bis jetzt die höheren Glieder, von denen sich viele technische Küpenfarbstoffe ableiten, ein Gebiet darstellten, in dem der Zusammenhang zwischen Molekularformel und Struktur nicht nur unbekannt war, sondern sogar überhaupt geleugnet worden ist.

Bestimmung der Ringzahl in Kohlenstoffverbindungen als Folgerung des natürlichen Systems.

Die durchsichtigen Perspektiven und Gesichtspunkte, welche die graphische Darstellung schafft, haben es erlaubt, nicht nur für die Gesamtheit der Kohlenwasserstoffe ein Theorem zu finden, das mit Hilfe des Valenzsatzes aus der Anzahl der primären, tertiären und quaternären C-Atome die Anzahl der Ringe zu berechnen erlaubt, die einem Kohlenwasserstoff zukommt, sondern auch eine Gleichung aufzustellen, welche die Geraden auf dem Koordinatenfeld bestimmt, die alle Verbindungen mit bestimmter und gleicher Anzahl von Ringen umfasst, also das *System der isocyclischen Reihen* zu finden.

Sogar für die *Anzahl aromatischer Sechsringe* — R^{ar} — in den aromatischen Kernen (Arenen) hat sich eine einfache Gleichung finden lassen, die es erlaubt, aus der Molekularformel des Arens ohne weiteres R^{ar} abzulesen. Sie lautet wie folgt:

$$R^{ar} = \frac{n-m}{2} + 1$$

oder: „Die Anzahl der aromatischen Ringe eines Arens ist gleich der Hälfte der Differenz zwischen seiner Kohlenstoff- und Wasserstoffatomzahl plus eins.“

Den Beweis für diesen Satz sowie die Aufstellung des aus der Gleichung folgenden *Systems der isoarocyclischen Reihen* bringen wir in der nächsten Abhandlung.

Symferopol und Lausanne 1921.

Sur les dérivés nitrés de la p-phénétidine

par

Frédéric Reverdin et H.-P. André Roethlisberger.

(11. III. 22.)

PREMIÈRE PARTIE.

Les recherches antérieures de *Reverdin* et *Fürstenberg*¹⁾ ont montré que dans la trinitro-2,3,5-p-phénétidine, le groupe «nitro» situé en position 2 relativement à $O \cdot C_2H_5$ était facilement échangeable contre d'autres groupes tels que NH_2 ; OH ; $N(CH_3)_2$; $NH \cdot C_6H_5$; $O \cdot C_6H_5$, etc., comme *Reverdin* et de *Luc*²⁾ l'avaient déjà constaté pour la trinitro-2,3,5-p-anisidine.

On pouvait se demander: 1° si les substitutions observées avec les bases trinitrées ci-dessus s'accompliraient aussi aisément avec leurs dérivés acylés et si la nature du groupe acylant aurait une influence sur la réaction; 2° si la substitution du groupe «nitro» dans les bases dinitrées en 2,3, qui sont les plus accessibles, ou dans leurs dérivés acylés aurait également lieu et enfin 3° quel serait dans ces deux cas la position du groupe «nitro» mobile.

Dans la première partie de ce mémoire, nous décrirons la préparation des dérivés nitrés utilisés dans nos recherches, la préparation et la preuve de la constitution d'une nouvelle dinitro-p-phénétidine et nous communiquerons quelques observations de chromoisomérisie faites à l'occasion de ce travail.

La préparation de la dinitro-2,3-p-phénétidine a été opérée, il y a longtemps déjà, par *Wender*³⁾ par nitration de l'acétyl-p-phénétidine, puis par *Blanksma*⁴⁾; *Reverdin* et *Fürstenberg* l'ont obtenue ensuite en partant de la toluène-sulfonyl-p-phénétidine⁵⁾ et en ont préparé les premiers le dérivé trinitré en 2,3,5.

Après avoir étudié les procédés de nitration décrits et fait de nombreux essais à ce sujet, nous nous sommes arrêtés aux méthodes suivantes pour la préparation de ces dérivés.

¹⁾ Arch. Gen. [4] **35**, 594 (1913).

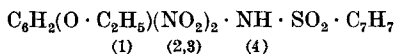
²⁾ Arch. Gen. [4], **29**, 476 (1910); **33**, 216 (1912); **34**, 330 (1912), etc.

³⁾ G. **19**, 221 (1889).

⁴⁾ R. **27**, 50 (1908).

⁵⁾ *Reverdin* et *Crépieux*, B. **34**, 3002 (1901).

Dinitro-2,3-toluène-sulfonyl-p-phénétidine.



On introduit dans un ballon à large col, muni d'un thermomètre et d'un agitateur qui fonctionnera pendant toute l'opération, 150 cm³ d'acide nitrique de densité = 1,48 que l'on refroidit à -15°, puis on ajoute, par petites portions et dans l'espace de 1 à 2 heures, 30 gr. de toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine réduite en poudre; la température du mélange doit être maintenue pendant la réaction à -15° ou à -12° au moins. Lorsque l'introduction du produit est terminée, on élève la température en 10 minutes à 18° et on la maintient pendant 20 minutes. Le mélange s'épaissit après 10 à 15 minutes et se présente sous la forme de flocons jaunes; on coule alors sur de la glace, on filtre, on essore et on sèche au bain-marie. Le rendement est de 79 à 80 % environ.

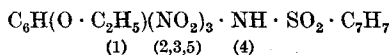
La purification opérée au moyen de l'acide acétique a fourni le composé pur, en fines aiguilles jaunes, point de fusion 145—146°, déjà décrit (ce produit fond souvent 1—2 degrés au-dessus et l'on a remarqué que si l'ébullition est prolongée, lors de la cristallisation, le point de fusion monte encore plus haut); nous avons en outre retiré des eaux-mères un isomère, encore inconnu, dinitré en 2,5, sur lequel nous reviendrons plus tard.

Une seconde méthode de nitration qui permet d'opérer sur de plus grandes quantités consiste à utiliser comme produit de départ la mononitro-3-toluène-p-sulfonyl-p-phénétidine (voir pour sa préparation: D.R.P. 164130. Frdl. 8, 107) au lieu de la toluène-sulfonylphénétidine. Ce procédé permet d'éviter le refroidissement à -15°, car si l'introduction du premier groupe «nitro» est très exothermique, celle du second groupe ne l'est pas.

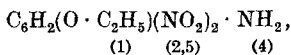
On opère donc comme il est indiqué ci-dessus, mais l'introduction du dérivé mononitré se fait de +10° à +15° dans l'acide de nitration, ce qui élève très peu la température de ce dernier, puis on continue la nitration pendant 18 minutes environ à +18°.

On peut facilement régler en un ou deux essais les conditions favorables, il suffit pour cela d'observer les vapeurs nitreuses qui se dégagent lors de la cristallisation d'une épreuve dans l'acide acétique; si elles sont trop abondantes, il faudra réduire la durée de la réaction et vice-versa. Ces vapeurs nitreuses sont dues sans doute à la décomposition des nitramines qui se forment très probablement lors d'une nitration trop avancée, aux dépens du dérivé dinitré en 2,3.

Trinitro-2,3,5-toluène-sulfonyl-p-phénétidine.



Ce dérivé saponifié par l'acide sulfurique conc. à 60—70° fournit la dinitro-2,5-p-phénétidine:



qui cristallise dans l'alcool dilué en superbes aiguilles rouge écarlate, point de fusion 139—139,5°. Cette base est insoluble dans l'eau, très légèrement soluble à chaud dans la ligroïne, un peu plus dans le benzène, très soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'acétone.

0,1533 gr. subst. ont donné 0,2349 gr. CO₂ et 0,0564 H₂O

0,1555 gr. subst. ont donné 24,9 cm³ N₂ (17°; 754 mm.)

Calculé pour C₈H₉O₅N₃ C 42,28; H 4,0; N 18,50%

Trouvé „ 41,75; „ 4,1; „ 18,46%

Le point de fusion de cette nouvelle combinaison étant très voisin de celui de son isomère, la dinitro-3,5-p-phénétidine, 138°, nous avons, pour la différencier de celle-ci, pris le point de fusion du mélange de ces deux bases et constaté qu'il était fortement abaissé.

La constitution de cette nouvelle dinitro-p-phénétidine, seule encore inconnue parmi les dérivés dinitrés de la p-phénétidine, a été déterminée en la transformant en dinitro-2,5-phénétol connu, par la méthode habituelle d'élimination du groupe NH₂. Ce *dinitro-phénétol*, fusible à 96-98° (au lieu de 85° indiqué antérieurement¹⁾) élimine sous l'influence de l'acide sulfurique conc. et à une température de 60—70°, le groupe éthyle et fournit le *dinitro-2,5-phénol*. Celui-ci cristallise dans l'alcool et fond à 105—105,5°, il a été identifié avec le composé décrit par *Bantlin* qui donne comme point de fusion 104° et par *Henriques*²⁾ qui en a déterminé la constitution.

Le *dérivé acétylé* de cette dinitro-phénétidine se forme déjà à froid, après plusieurs heures, par l'action de l'anhydride acétique et instantanément à chaud. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles jaunes, point de fusion 156—157°, il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, facilement soluble dans les autres dissolvants.

0,1247 gr. subst. ont donné 18 cm³ N₂ (21°, 734 mm.)

Calculé pour C₁₀H₁₁O₆N₃ N 15,63%

Trouvé „ 15,91%

La dinitro-2,5-p-phénétidine chauffée pendant 40 minutes, avec de l'acide sulfurique concentré en excès, élimine son groupe éthyle, tandis

¹⁾ J. pr. [2], 21, 335 (1880).

²⁾ B. 8, 22 (1874); 11, 2103 (1878). — A. 215, 324 (1882).

que dans les mêmes conditions le groupe méthyle du dérivé correspondant de la p-anisidine est stable. La solution sulfurique coulée sur de la glace laisse déposer après plusieurs heures des aiguilles fines, noir-violacé, qui après avoir été cristallisées dans l'alcool fondent à 166—167°; ces aiguilles qui sont constituées par l'*amino-4-dinitro-2,5-phénol* sont insolubles dans la ligroïne, légèrement solubles dans le benzène, solubles dans l'eau et très solubles, particulièrement à chaud, dans l'alcool, l'acide acétique et l'acétone.

0,1018 gr. subst. ont donné 19,8 cm³ N₂ (24°; 730 mm.)

Calculé pour C₆H₅O₅N₃ N 21,11 %

Trouvé „ 21,07 %

Le *dérivé acétylé* de cette combinaison se dépose de sa solution alcoolique en cristaux jaunes, mélangés de cristaux rouges, ces derniers sont particulièrement abondants dans les eaux-mères. La forme rouge passe facilement à la forme jaune par cristallisation dans l'alcool; on se trouve donc ici en présence d'un cas de chromoisomérisie des nitro-phénols étudiés spécialement par *Hantzsch et Görle*¹⁾. Le composé jaune, en devenant rouge, fond à 144—145°, il est peu soluble dans la ligroïne, plus soluble à chaud dans l'eau, le benzène, l'alcool, l'acide acétique et surtout l'acétone.

0,0855 gr. subst. ont donné 13,6 cm³ N₂ (22°; 734 mm.)

Calculé pour C₈H₇O₆N₃ N 17,44 %

Trouvé „ 17,47 %

Les deux derniers dérivés que nous venons de décrire n'avaient pas encore été préparés, à notre connaissance du moins.

Chromoisomérisie.

À l'occasion des recherches dont nous venons de rendre compte nous avons constaté quelques cas de chromoisomérisie chez les dérivés nitrés de la toluène-sulfonyl-p-phénétidine, qu'il n'est sans doute pas inopportun de signaler ici, ils viennent s'ajouter aux nombreux cas si intéressants, déjà cités dans la bibliographie chimique.

La *mononitro-3-toluène-sulfonyl-p-phénétidine* se présente sous deux modifications chromoisomères, l'une constituée de prismes ou de cristaux cubiques bien formés, jaune très pâle (elle n'a pu être obtenue complètement incolore), point de fusion généralement 104—105°; l'autre d'aiguilles très fines, jaune très intense, point de fusion 94—95°.

¹⁾ B. 39, 1073 et 1084 (1906).

La transformation de la forme 95° dans celle fusible à 105° a lieu en chauffant le produit réduit en poudre entre 90 et 95° environ; si l'on chauffe au bain-marie p. ex. à 97° environ les cristaux jaunes, ils fondent partiellement pour se solidifier entièrement peu après en se transformant en produit jaune clair, fondant généralement à 104—105°.

Cette transformation peut être également opérée par cristallisation dans les dissolvants organiques et tout spécialement par cristallisations répétées, après avoir chauffé d'une façon prolongée le produit du point de fusion 95° dans l'alcool absolu.

La transformation inverse a lieu en diluant sensiblement l'alcool lors de la cristallisation, ou aussi, en ajoutant pendant celle-ci une faible quantité d'ammoniaque ou d'une amine grasse à l'alcool; la solution dans la soude caustique précipitée par l'acide chlorhydrique étendu fournit la forme jaune fusible à 95°.

La *dinitro-2,3-toluène-sulfonyl-p-phénétidine* se présente également sous deux modifications chromoisomères, une forme jaune, en aiguilles fines, jaune pâle, point de fusion 145—146° et une forme fusible à 162—163° qui est en cristaux presque incolores, généralement cubiques et plus rarement en aiguilles et qui est moins soluble dans les dissolvants ordinaires; c'est cette dernière qui a été décrite et analysée par *Reverdin* et *Fürstenberg* (loc. cit.).

La forme du point de fusion 145° se transforme en la modification fusible à 163°, lorsqu'on la chauffe d'une façon prolongée dans un dissolvant tel que le benzène, le nitrobenzène et l'alcool; la transformation a lieu d'une manière particulièrement facile par quelques cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu; comme dans tous ces dissolvants il se produit un équilibre entre les deux formes chromoisomères, les cristaux généralement obtenus fondent à 160—161° et aussi à 158—159°. Cette transformation se produit également par la chaleur, il suffit de chauffer peu de temps la modification du point de fusion 145°, à une température de 165° environ p. ex. pour qu'elle présente ensuite, après s'être solidifiée, un point de fusion de 159—160°.

La transformation inverse du produit fusible à 163° dans la modification du point de fusion 145°, ne peut être effectuée par les dissolvants organiques, ceux-ci abaissent seulement légèrement le point de fusion de la combinaison ainsi traitée; elle s'effectue en revanche facilement lorsqu'on précipite la solution dans la lessive de soude diluée du produit fusible à 163° par l'acide chlorhydrique. Un lavage très soigneux

est nécessaire, sinon le précipité se retransforme partiellement en la modification primitive; le lavage en question n'est possible qu'en turbinant la solution lors de la précipitation de manière à obtenir le précipité à l'état très finement divisé; sans cette précaution le produit s'agglomère et ne peut être lavé et si, au lieu de filtrer immédiatement, on laisse le précipité en contact avec la solution, les flocons jaunes pâlisent en se transformant en la modification du point de fusion supérieur. Le précipité traité comme il est dit ci-dessus, séché dans le vide se présente sous la forme d'une poudre jaune clair fondant à 145—146°, souvent aussi un ou deux degrés plus haut.

La composition chimique et le poids moléculaire de ces deux produits ont été vérifiés.

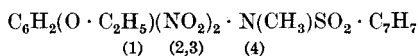
Notons encore que la nitration directe de la toluène-sulfonyl-p-phénétidine nous a toujours fourni les modifications les plus colorées, soit dans les deux exemples dont nous venons de parler, les formes fondant le plus bas (95° et 145°) et qu'en nitrant en milieu acétique, *Reverdin* et *Fürstenberg* (loc. cit.) avaient aussi obtenu, lors de la première cristallisation alcoolique de leur produit brut de nitration le dérivé fusible à 145°.

SECONDE PARTIE.

Les expériences démontrant la mobilité du groupe «nitro» de la position 2 dans les trinitro-2,3,5-p-anisidine et p-phénétidine (loc. cit.) n'avaient porté que sur les bases trinitrées elles-mêmes, aussi avons-nous examiné à ce point de vue, dans le but de résoudre les questions que nous nous sommes posées (voir première partie), les dérivés acylés de la dinitro-2,3-p-phénétidine ainsi que, parmi ceux de la trinitro-2,3,5-p-phénétidine, plus spécialement la toluène-p-sulfonyl-trinitro-2,3,5-p-phénétidine; les résultats de cet examen, dont nous allons indiquer les détails dans cette seconde partie nous ont conduits à envisager deux sortes de produits de la réaction, soit des *produits de substitution* tels que ceux déjà décrits par les auteurs cités et des *combinaisons moléculaires* qui sont ou des produits d'addition ou des sels.

Avant de passer à la description des expériences relatives à ces produits nous indiquerons brièvement la préparation et les propriétés de quelques dérivés acylés encore inconnus des nitrophénétidines dont le second en particulier a été utilisé dans nos recherches.

Dinitro-2,3-N-méthyl-toluène-sulfonyl-p-phénétidine.

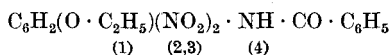


Préparée par l'action d'un excès de sulfate de méthyle au bain-marie sur la dinitro-toluène-sulfonyl-p-phénétidine, cette combinaison cristallisée dans l'acide acétique est en aiguilles ou en paillettes fines et incolores et fond à 152—152,5°. Elle est insoluble dans l'eau et dans la lessive de soude, soluble à froid dans l'acétone, à chaud dans l'alcool et le benzène, à peine soluble à chaud dans la ligroïne.

0,1374 gr. subst. ont donné 12,4 cm³ de N₂ (15°, 770 mm., KOH à 33%)

Calculé pour C ₁₆ H ₁₇ O ₇ N ₃ S	N 10,64 %
Trouvé	„ 10,72 %

Dinitro-2,3-N-benzoyl-p-phénétidine.

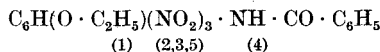


La benzoylation, opérée à la température ordinaire au moyen du chlorure de benzoyle en excès, fournit après 5 heures ce dérivé cristallisant dans l'alcool en paillettes jaune pâle, fusibles à 182—183°, il est assez facilement soluble à froid dans l'acétone et à chaud dans le benzène, l'acide acétique et l'alcool, insoluble dans l'eau et dans la ligroïne.

0,1170 gr. subst. ont donné 13,4 cm³ de N₂ (21°, 734 mm.)

Calculé pour C ₁₅ H ₁₃ O ₆ N ₃	N 12,88 %
Trouvé	„ 12,66 %

Trinitro-2,3,5-N-benzoyl-p-phénétidine.



Le chlorure de benzoyle seul ne paraît pas réagir sur la trinitro-p-phénétidine, mais en chauffant à 40—50° une partie de la base dans deux parties de chlorure de benzoyle additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré, d'après la méthode de *Reverdin*¹⁾, la réaction s'opère rapidement et la masse tout d'abord liquide se solidifie entièrement après 10 minutes.

Le composé obtenu est, après cristallisation dans l'alcool, en aiguilles fines, jaune très pâle, fusibles à 246—247° (déc.). Il est insoluble dans

¹⁾ Helv. 1, 205 (1918).

la ligroïne, peu soluble dans le benzène, un peu plus soluble dans l'acide acétique et dans l'acétone.

0,1068 gr. subst. ont donné 15 cm³ N₂ (24°; 729 mm.)

Calculé pour C₁₅H₁₂O₈N₄ N 14,9 %

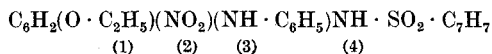
Trouvé „ 15,17 %

I. Produits de substitution.

a) Dérivés de la dinitro-2,3-p-phénétidine.

Il a été constaté en premier lieu que l'ammoniaque, la diéthylamine, l'aniline, les chloranilines 1,3 et 1,4 ne réagissent pas avec la dinitro-2,3-p-phénétidine, dans les conditions employées pour la substitution du groupe «nitro» mobile des trinitro-p-anisidine et -phénétidine, tandis que son dérivé toluène-sulfonylique est susceptible de réaction.

On a obtenu la nitro-2-phénylamino-3-N-toluène-sulfonyl-p-phénétidine¹⁾



en chauffant p. ex. 2 gr. de dinitro-2,3-N-toluène-sulfonyl-p-phénétidine avec 3 gr. d'aniline pendant une heure à 120—130°; le mélange entre en ébullition avec un léger dégagement gazeux et se présente après la réaction sous la forme d'une huile noire de laquelle on a retiré, après traitement avec l'acide chlorhydrique dilué et cristallisation dans l'alcool, 0,4 gr. d'aiguilles fines, rouge-rubis, fusibles à 111—111,5°. Ce composé est insoluble dans l'eau, très soluble à froid dans l'acétone et le benzène, à chaud dans l'alcool et l'acide acétique, peu soluble même à chaud dans la ligroïne.

0,1264 gr. subst. ont donné 10,75 cm³ N₂ (16°; 754 mm.)

Calculé pour C₂₁H₂₂O₇N₄S N 9,82 %

Trouvé „ 9,84 %

Ce dérivé peut être aussi préparé en solution alcoolique, mais il se trouve alors mélangé en faible proportion à la combinaison moléculaire de dinitro-2,3-N-toluène-sulfonyl-p-phénétidine et d'aniline fusible à 141—142°, qui sera décrite plus loin; enfin il se forme également en traitant cette combinaison moléculaire par un excès d'aniline.

¹⁾ La preuve que c'est dans ce cas le groupe NO₂ en 3 qui est mobile est indiquée plus loin.

En traitant d'une manière analogue les dérivés acétylé et benzoylé de la dinitro-2,3-*p*-phénétidine on a obtenu :

1° la *nitro-2-phénylamino-3-acétyl-p-phénétidine* cristallisant dans l'alcool en paillettes brun-clair, fusibles à 151—152°, légèrement soluble à chaud dans la ligroïne, très soluble, spécialement à chaud, dans les autres dissolvants :

0,1042 gr. subst. ont donné 12,6 cm³ N₂ (22°; 729 mm.)

Calculé pour C₁₆H₁₇O₄N₃ N 13,34 %

Trouvé „ 13,21 %

2° la *nitro-2-phénylamino-3-benzoyl-p-phénétidine*, cristaux brun foncé, fusibles à 153—154°, un peu moins soluble à froid dans le benzène que le dérivé précédent et possédant à part cela les mêmes caractères de solubilité.

0,1079 gr subst. ont donné 11,3 cm³ N₂ (23°; 732 mm.)

Calculé pour C₂₁H₁₈O₄N₃ N 11,14 %

Trouvé „ 11,43 %

La dinitro-2,3-benzoyl-*p*-phénétidine, chauffée plusieurs heures avec un excès de solution alcoolique de monométhylamine à 15 %, se convertit entièrement en *nitro-2-méthylamino-3-benzoyl-p-phénétidine*, cristaux brun foncé (alcool), fusibles à 135—136°; elle est insoluble dans l'eau, insoluble à froid dans la ligroïne, l'acide acétique et le benzène, peu soluble à chaud dans la ligroïne, mais en revanche très soluble dans les autres dissolvants.

0,1094 gr. subst. ont donné 13,6 cm³ N₂ (22°; 732 mm.)

Calculé pour C₁₆H₁₇O₄N₃ N 13,34 %

Trouvé „ 13,60 %

b) *Dérivés de la trinitro-2,3,5-p-phénétidine.*

Quoique l'aniline réagisse déjà à froid sur la trinitro-2,3,5-*N*-toluène-sulfonyl-*p*-phénétidine, il convient pour avoir une réaction complète de chauffer une heure et demie à 100—110° une partie de la substance ci-dessus avec deux parties d'aniline p. ex. Le mélange noircit et devient pâteux; après l'avoir traité à froid par de l'acide chlorhydrique dilué, filtré et avoir fait cristalliser le résidu dans un mélange d'acétone et d'alcool, on obtient des prismes fins et jaunes, fusibles à 198—199°, constitués par la

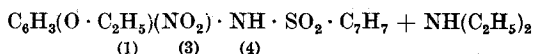
par l'action de l'aniline sur la trinitro-2,3,5-toluène-sulfonyl-p-phénétidine fournit par saponification une combinaison identique à la dinitro-3,5-phénylamino-2-p-phénétidine déjà connue et dont la constitution avait été précédemment établie.

Il résulte donc de nos expériences, pour répondre aux questions que nous nous étions posées au début de cette communication, que les dérivés acylés de la trinitro-2,3,5-p-phénétidine échangent aussi facilement le groupe «nitro» de la position 2 que l'amine elle-même et que dans les dérivés dinitrés c'est le groupe «nitro» de la position 3 qui est mobile, ce qui est du reste conforme aux expériences connues; on sait en effet que dans le trinitro-1,2,3-benzène, p. ex., les deux groupes «nitro» situés en «ortho» relativement au troisième groupe, exaltent la mobilité de celui-ci, or par le fait de l'introduction d'un résidu acylé dans le groupe «amino» de la dinitro-2,3-p-phénétidine on peut concevoir que le groupe $N \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix}$ facilite la mobilité du groupe «nitro» situé en ortho relativement à ce groupe, car la dinitro-2,3-p-phénétidine elle-même n'a pas fourni de produits de substitution. La nature de l'acyle introduit dans la molécule joue également un rôle, car on a remarqué que le dérivé benzoylé p. ex. réagit beaucoup plus rapidement avec la monoéthylamine en solution alcoolique que le dérivé acétylé. Il réagit déjà à la longue à la température ordinaire ce qui n'est pas le cas pour le dérivé acétylé.

II. Combinaisons moléculaires des toluène-sulfonyl-nitro-p-phénétidines avec diverses amines.

Nous avons constaté que lorsqu'on fait p. ex. réagir à chaud une solution alcoolique de diéthylamine à 5 % sur la *nitro-3-toluène-sulfonyl-p-phénétidine*, la solution prend une coloration rouge et laisse déposer par le refroidissement de belles aiguilles rouges, qui après cristallisation dans l'alcool fondent à 135—136°; ce produit exposé à l'air ou dans un exsiccateur au vide, jaunit en éliminant de la diéthylamine et régénérant la substance primitive, tandis qu'il peut être conservé sans altération dans un flacon bien bouché. Il se décompose rapidement à la température du bain-marie ou sous l'influence des acides minéraux; il est insoluble dans l'eau froide ainsi que dans la ligroïne, mais il se dissout en revanche facilement dans l'alcool, le benzène et l'acétone en se décomposant légèrement.

Il s'agit donc d'une combinaison moléculaire (produit d'addition ou sel)

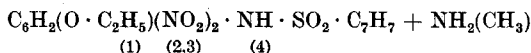


0,1279 gr. subst. ont donné 11,3 cm³ N₂ (16°; 763 mm.)

Calculé pour C₁₉H₂₇O₅N₃S N 10,27 %

Trouvé „ 10,35 %

Avec la *dinitro-2,3-toluène-sulfonyl-p-phénétidine* et la monométhylamine nous avons obtenu une combinaison analogue, soit



cristallisant dans l'alcool pour fondre à 148—149°.

0,1078 gr. subst. ont donné 13,7 cm³ N₂ (24°; 727 mm.)

Calculé pour C₁₆H₂₀O₇N₄S N 13,60 %

Trouvé „ 13,69 %

Nous avons également préparé les combinaisons moléculaires suivantes de la dinitro-2,3-toluène-sulfonyl-p-phénétidine:

Avec la *diméthylamine*, cristaux rouges, cristallisant facilement dans le benzène et dans l'alcool pour couler à 141° après suintement à 137°.

0,1355 gr. subst. ont donné 15,4 cm³ N₂ (19°; 759 mm.)

Calculé pour C₁₇H₂₂O₇N₄S N 13,14 %

Trouvé „ 13,10 %

Avec la *monoéthylamine*, aiguilles orangées, fusibles à 146° (déc.)

0,1434 gr. subst. ont donné 15,7 cm³ N₂ (14°; 758 mm.)

Calculé pour C₁₇H₂₂O₇N₄S N 13,15 %

Trouvé „ 12,87 %

Avec la *diéthylamine*, paillettes rouge-vif, fondant en se décomposant à 182—183° après recristallisation dans l'alcool. Ce dérivé se présente sous deux formes chromotropes, une forme rouge et une forme jaune; les paillettes rouges se transforment en effet en paillettes jaunes sous l'influence prolongée de l'eau, de l'alcool étendu d'eau, plus rapidement sous celle de l'alcool absolu, surtout de l'acétone ou du benzène; la forme jaune se transpose en forme rouge lorsqu'on la chauffe à 140 à 150° et cette transformation est accompagnée d'une légère décomposition; on obtient la forme rouge si l'on fait cristalliser dans l'alcool légèrement étendu d'eau les paillettes jaunes. Les deux formes se transforment l'une dans l'autre lorsqu'on en prend le point de fusion qui est le même.

Forme rouge.

0,1430 gr. subst. ont donné 0,2630 gr. CO₂ et 0,0703 gr. H₂O
0,0924 gr. subst. ont donné 10,5 cm³ N₂ (17°; 730 mm.)

Forme jaune.

0,1529 gr. subst. ont donné 0,2808 gr. CO₂ et 0,0823 gr. H₂O
0,1373 gr. subst. ont donné 14,75 cm³ N₂ (19°; 761 mm.)

Calculé pour C ₁₈ H ₂₆ O ₇ N ₄ S	C 50,18;	H 5,76;	N 12,34 %
Trouvé: rouge	„ 50,09;	„ 5,50;	„ 12,66 %
jaune	„ 50,01;	„ 6,02;	„ 12,41 %

Avec l'aniline, paillettes rouges, fusibles après deux cristallisations dans l'alcool à 141—142°, après suintement à 139°; cette combinaison est très stable.

0,1445 gr. subst. ont donné 0,2825 gr. CO₂ et 0,0590 gr. H₂O
0,1166 gr. subst. ont donné 12,6 cm³ N₂ (19°; 729 mm.)

Calculé pour C ₂₁ H ₂₂ O ₇ N ₄ S	C 53,2;	H 4,67;	N 11,87 %
Trouvé	„ 53,22	„ 4,57;	„ 12,1 %

Avec la quinoléine, cristaux cubiques jaune clair, fusibles à 94—96°; le point de fusion est peu net par suite d'une décomposition progressive de la combinaison.

0,1460 gr. subst. ont donné 13,75 cm³ N₂ (18°; 767 mm.)

Calculé pour C ₂₄ H ₂₂ O ₇ N ₄ S	N 10,98 %
Trouvé	„ 10,99 %

Enfin la dinitro-2,3-toluène-sulfonyl-p-phénétidine introduite à chaud dans la lessive de potasse à 3 % fournit une solution colorée en rouge qui, par refroidissement, laisse déposer des aiguilles fines et jaune orangé, perdant 1 aq. à l'air libre en devenant jaunes. Ce sel de potassium fond à 296—297° en noircissant, chauffé au-dessus de son point de fusion il explose légèrement; il est très soluble dans l'eau froide, dans l'acétone et l'alcool à chaud, presque insoluble dans la ligroïne et le benzène.

0,1472 gr. subst. ont donné 0,2307 gr. CO₂ et 0,0462 gr. H₂O
0,1377 gr. subst. ont donné 12,1 cm³ N₂ (19°; 759 mm.)
0,1324 gr. subst. ont donné 11,85 cm³ „ (22°; 755 mm.)

Calculé pour C ₁₅ H ₁₄ O ₇ N ₃ SK	C 42,95;	H 3,34;	N 10,02 %
Trouvé	„ 42,75;	„ 3,48;	„ 10,12 et 10,13 %

Le sel renfermant 1 aq. devient rouge écarlate lorsqu'on le chauffe, c'est ce même produit qui prend toujours naissance si l'on verse une solution un peu concentrée de potasse caustique sur le dérivé dinitré, il se dissout rapidement en jaune lorsqu'on étend fortement d'eau la lessive de potasse; la lessive de soude agit de la même manière.

Avec la *dinitro-2,5-toluène-sulfonyl-p-phénétidine* et la *diméthylamine* nous avons également obtenu une combinaison moléculaire qui est en jolies paillettes rouges en opérant à 50—60°; cette combinaison se présente aussi sous deux formes chromoisomères, l'une rouge et l'autre jaune, fusibles toutes deux à 178—179°.

0,1210 gr. subst. ont donné 14,8 cm³ N₂ (22°; 730 mm.)

Calculé pour C₁₇H₂₂O₇N₄S N 13,14 %

Trouvé „ 13,35 %

Les combinaisons moléculaires de la *trinitro-2,3,5-toluène sulfonyl-p-phénétidine* que nous avons encore préparées présentent les caractères suivants:

Avec la *diméthylamine*: on a obtenu deux formes chromoisomères, l'une rouge fusible à 164°, l'autre orangée fusible à 184°.

0,1313 gr. subst. ont donné 16,8 cm³ N₂ (19°; 758 mm.)

Calculé pour C₁₇H₂₁O₉N₃S N 14,86 %

Trouvé „ 14,72 %

Avec la *triméthylamine*: aiguilles fines, jaune canari, cristallisant dans l'alcool pour fondre à 175—176° en se décomposant légèrement et en devenant rouges vers 170°.

0,1449 gr. subst. ont donné 17,5 cm³ N₂ (16°; 771 mm.)

Calculé pour C₁₈H₂₃O₉N₃S N 14,44 %

Trouvé „ 14,34 %

Avec la *quinoléine*: belles aiguilles rouge-orangé, fondant mal en se décomposant vers 102—103°.

0,1650 gr. subst. ont donné 16,8 cm³ N₂ (15,5°; 773 mm.)

Calculé pour C₂₄H₂₁O₉N₃S N 12,62 %

Trouvé „ 12,00 %

N.B. Pour de plus amples détails sur la préparation et les propriétés des composés nouveaux décrits brièvement dans ce travail, nous renvoyons à la thèse présentée à l'Université de Genève, par *H. P. André Roethlisberger*, qui a exécuté les expériences dont les résultats sont indiqués dans ce mémoire. Le même auteur se réserve de faire une publication ultérieure sur les déductions théoriques qui lui sont suggérées par ses recherches.

F. R.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Höhere Terpenverbindungen II ¹⁾. Zur Kenntnis der Abietinsäure

von

L. Ruzicka und Jules Meyer.

(6. III. 22.)

A. Einleitung und Zusammenfassung.

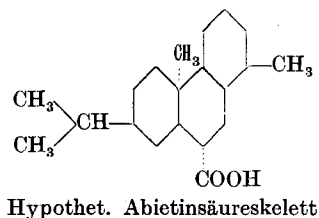
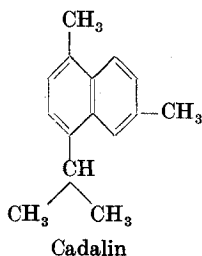
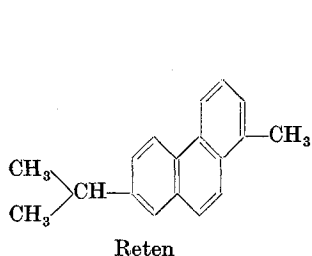
Als Hauptbestandteile verschiedener Coniferenharze und daraus hergestellter Kolophoniumsorten sind neben amorphen Produkten eine Reihe krystallisierender Säuren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bekannt, unter denen die Abietinsäuren des amerikanischen Kolophoniums im Vordergrund des Interesses stehen und den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet haben ²⁾.

Eines der Haupthindernisse für eine erfolgreiche eingehendere Bearbeitung der Abietinsäuren bildete bisher vielfach die Unsicherheit, ob eines der nach verschiedenen Methoden aus dem amerikanischen Kolophonium isolierten Produkte eine einheitliche Harzsäure darstellt und auch ursprünglich im Kolophonium enthalten war, d. h. nicht erst sekundär durch irgend eine Einwirkung gebildet wurde. Wir haben in dieser Arbeit eine neue, präparativ günstige Isolierungsmethode einer Abietinsäure durch Destillation des amerikanischen Kolophoniums im Hochvakuum beschrieben. Da die so gewonnene Säure vom Smp. 158° in ihren Eigenschaften mit den nach den zuverlässigsten älteren Verfahren gewonnenen Abietinsäuren übereinstimmt, so muss man annehmen, dass in dieser Säure **die** Abietinsäure, der wohl einheitliche und ursprüngliche Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums, vorliegt. Wir haben zugleich gezeigt, dass andere in der Literatur beschriebene höher schmelzende Harzsäuren sekundäre Isomerisierungsprodukte der Abietinsäure darstellen.

¹⁾ I. Mitt. s. Helv. 4, 505 (1921).

²⁾ Auf eine längere geschichtliche Einleitung glaubten wir um so eher verzichten zu können, als bei Tschirch, Harze und Harzbehälter (1906) eine sehr vollständige Zusammenstellung älterer Untersuchungen über die Coniferenharzsäuren gegeben ist.

Nachdem es *Vesterberg*¹⁾ gelungen war, die Abietinsäure zum Reten $C_{18}H_{18}$ zu dehydrieren und die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs durch die Arbeiten vom *Bamberger* und *Hooker*²⁾, *Fortner*³⁾, *Lux*⁴⁾ und *Bucher*⁵⁾ als die eines 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthrens erkannt worden war, hatte man einen gewissen Einblick in die Konstitution der Abietinsäuren gewonnen.



Es sind aber immer noch eine Reihe grundlegender Fragen bezüglich des Abietinsäureaufbaus ungeklärt. Ausser der Lage der einen Methylgruppe und des Carboxyls (im obigen hypothetischen Schema mit bezeichnet), die beim Dehydrieren der Abietinsäure mit Schwefel abgespalten werden, ist noch sowohl die Lage wie die Natur zweier vorhandener labiler Bindungen unbestimmt. Es war zunächst die Frage zu entscheiden, ob die Abietinsäure zwei Kohlenstoffdoppelbindungen oder aber nur eine Doppelbindung und eine labile Ringbindung besitzt. Wir konnten nachweisen, dass die Abietinsäure zweifach ungesättigt ist, die beiden Doppelbindungen sich aber untereinander durch den Grad ihres Sättigungszustandes stark unterscheiden. Durch höhere Temperatur sowie durch starke Säuren wird die Abietinsäure in isomere, zweifach ungesättigte Produkte übergeführt, in Analogie mit der Isomerisation einfacher Terpene.

Nach unseren jetzigen Kenntnissen ist also die Abietinsäure als Methyl-dekahydroreten-carbonsäure aufzufassen, wobei die Lage der beiden Doppelbindungen, der einen Methyl- und der Carboxylgruppe noch zu ermitteln sind. Es ist uns kürzlich der Nachweis gelungen, dass einer grösseren Gruppe von Sesquiterpenverbindungen der Kohlenwasserstoff Cadalin $C_{15}H_{18}$, das 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-naphtalin zugrunde liegt und die entsprechenden Sesquiterpene ($C_{15}H_{24}$) somit als Dimethylisopropyl-hexahydronaphtaline zu betrachten sind.

¹⁾ B. 36, 4200 (1903).

²⁾ A. 229, 102 (1885).

³⁾ M. 25, 452 (1904).

⁴⁾ M. 29, 763 (1908).

⁵⁾ Am. Soc. 32, 374 (1910).

Die Abietinsäure, als Derivat des Diterpens Trimethyl-isopropyl-dekahydro-phenanthren ($C_{20}H_{32}$), wäre somit nicht nur ihrer Bruttoformel, sondern auch ihrem Bau nach die organische Fortsetzung der Sesquiterpenverbindungen in der natürlichen höheren Terpenreihe¹⁾. Erst eingehendere Untersuchungen werden zeigen, wie weit dabei allgemeiner gültige, spezielle Aufbauregelmässigkeiten gelten. Als solche wurden schon jetzt bei der erwähnten Sesquiterpengruppe erkannt: Aufbau des Gerüsts durch Aneinanderlagerung von Isoprenresten und Vorkommen eines Cymolskeletts. Diese Gesichtspunkte sind auch bei obigem hypothetischen Abietinsäureskelett berücksichtigt, das wir nur als vorläufiges Bild betrachtet wissen möchten.

B. Über die Reindarstellung und Isomerisierung der Abietinsäure.

Die sicherlich zuverlässigste, dazu aber recht umständliche und verlustreiche Isolierungsmethode der Abietinsäure ist die wiederholte Krystallisation des amerikanischen Kolophoniums aus Alkohol, die zuerst von Maly²⁾ genauer beschrieben wurde. Mach³⁾ erhielt so nach etwa 30-maligem Umkrystallisieren eine Harzsäure von konstantbleibendem Schmelzpunkt, der bei langsamem Erhitzen bei 153—154° und bei rascherem Erhitzen bei 159—164° liegen soll. Die spezifische Drehung dieser Abietinsäure wurde von Mach nicht bestimmt und ist auch unseres Wissens sonst in der Literatur nicht angegeben. Mach konstatiert nur, dass die so gewonnene Säure krystallographisch genau mit der nach Flückiger's⁴⁾ Verfahren durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von amerikanischem Kolophonium abgeschiedenen Abietinsäure übereinstimmt. Mach gibt für eine nach diesem Verfahren gewonnene Säure den gleichen Schmelzpunkt wie oben an und $[\alpha]_D = -67^\circ$ (in Alkohol).

Man könnte nun auf Grund des gleichen Schmelzpunkts und Krystallbaus die Säuren von Maly und Flückiger für identisch ansehen. Es ist aber dabei insofern ein Vorbehalt zu machen, als später Levy⁵⁾ für seine unten noch zu erwähnende, bei 182° schmelzende Abietinsäure und Johansson⁶⁾ für die bei 168—173° schmelzende, durch Destil-

¹⁾ Dieser Zusammenhang ist unabhängig von der endgültigen Festsetzung der Lage aller Substituenten bei der Abietinsäure.

²⁾ Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss., Wien, 1861, 121.

³⁾ M. 14, 186 (1893); 15, 627 (1894).

⁴⁾ J. 1867, 235.

⁵⁾ B. 39, 3043 (1906).

⁶⁾ Monit. scient. 1921, 73.

lation von Kolophonium mit überhitztem Wasserdampf erhaltene Säure die gleichen krystallographischen Eigenschaften angeben. Die Krystallform scheint also für die Gruppe der Abietinsäuren charakteristisch zu sein, lässt aber doch keinen sicheren Schluss auf vollständige Identität zweier Säuren des gleichen Schmelzpunktes zu, um so weniger, als schon wiederholt beobachtet wurde, dass gleich schmelzende Abietinsäuren sich durch verschiedenes optisches Drehungsvermögen unterscheiden können.

Die interessante Methode von *Tschirch* und *Studer*¹⁾ zur Isolierung und Trennung von Harzsäuren durch hunderte von Malen wiederholtes fraktioniertes Ausschütteln einer ätherischen Kolophoniumlösung mit schwachen Alkalien ist für eine präparative Gewinnung der Säuren zwar nicht anwendbar, aber um so wichtiger ist die dabei von *Tschirch* und *Studer* gemachte Beobachtung, dass die so gewonnenen drei Abietinsäuren einen Smp. zwischen 153 und 158° aufweisen. Dahingestellt mag dagegen die Frage bleiben, ob alle diese drei Säuren wirklich ursprünglich im Kolophonium enthalten sind, da *Tschirch*²⁾ selbst angibt, dass Harzsäuren bei der Behandlung nach seiner Isolierungsmethode teilweise racemisiert werden.

Die von *Levy*³⁾ vorgeschlagene Methode, die Schwerlöslichkeit des abietinsauren Natriums in Alkohol für eine Isolierung dieser Säure aus dem Kolophonium zu verwerten, konnten wir nicht verwirklichen, denn obwohl die reine Abietinsäure bekanntlich ein in Alkohol recht schwer lösliches Natriumsalz liefert, krystallisiert nach unseren Versuchen das Gemisch der harzsauren Natriumsalze des Kolophoniums nicht.

Die höchstschmelzende Abietinsäure wurde nach einem präparativ sehr geeigneten Verfahren gewonnen, nämlich durch Destillation des amerikanischen Kolophoniums im gewöhnlichen (12—15 mm) Vakuum. *Levy*⁴⁾ erhielt so nach wiederholtem Umkrystallisieren des Destillates schliesslich eine bei 182° schmelzende Abietinsäure. Die in der Mutterlauge dieser Säure enthaltenen tiefer schmelzenden Anteile entsprechen wohl dem von *Johansson*⁵⁾ durch Destillation des Kolophoniums mit stark überhitztem Wasserdampf gewonnenen Harzsäuregemisch vom Smp. 168—173° und $[\alpha]_D = -28^\circ$ (in Alkohol).

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1903, 495.

²⁾ Harze und Harzbehälter, 559.

³⁾ D.R.P. 221 889 (C. 1910. I. 1906).

⁴⁾ Z. ang. Ch. 18, 1740 (1905).

⁵⁾ C. 1918, II, 1028; Monit. scient. 1921, 73.

In letzter Zeit wurden nun wiederholt Stimmen¹⁾ laut, die gerade in diesen höher schmelzenden Säuren, hauptsächlich in der Säure *Levy's*, die alleinigen bisher rein dargestellten Abietinsäuren erblicken wollen. Die Frage, ob dieselben auch primäre, im Kolophonium schon vorhandene Säuren darstellen, blieb dabei unerörtert. Man könnte nach diesen Anschauungen sogar zur Annahme kommen, dass die früher beschriebenen, nach *Maly* und *Flückiger* gewonnenen Abietinsäuren nur infolge von Verunreinigungen einen tieferen Schmelzpunkt aufweisen.

Bei unseren Versuchen zur Reindarstellung der Abietinsäure gingen wir von einer gegenteiligen Annahme aus, nämlich, dass in der nach den gelinderen Methoden *Maly's* und *Flückiger's* gewonnenen Säure die ursprüngliche Abietinsäure vorliege, die durch die energischere Behandlungsweise von *Levy* und *Johansson* in höher schmelzende Säuren umgelagert sein könnte. Diese Annahme erwies sich nun tatsächlich als richtig, denn als wir amerikanisches Kolophonium im Hochvakuum (weniger als 1 mm) destillierten, wobei der Siedepunkt der Harzsäuren von 255° (12 mm) auf etwas über 200° fällt, erhielten wir schon nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren fast die Hälfte des 90 % vom Rohkolophonium betragenden Destillats — das sich vom Kolophonium äusserlich nur durch die hellere Farbe unterscheidet — in Form einer bei etwa 158° schmelzenden Säure mit $[\alpha]_D = -68$ bis -69° (in Alkohol), die bei weiterem Umkrystallisieren ihren Schmelzpunkt nicht ändert.

Da der Schmelzpunkt dieser Säure mit den nach den gleichfalls relativ gelinden Methoden von *Maly*, *Flückiger* sowie *Tschirch* und *Studer* gewonnenen Abietinsäuren übereinstimmt, so kann als ziemlich wahrscheinlich angenommen werden, dass in diesen bei ca. 158° schmelzenden Abietinsäuren der im wesentlichen unveränderte Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums vorliegt.

Bei der Gewinnung unserer Abietinsäure kann man mit dem Ölbad bis auf etwa 260—265° gehen. Schon bei geringer Änderung der Versuchsbedingungen (Ölbad gegen 280°, 2 mm Druck) wird eine etwas höher bei 160° schmelzende Säure mit $[\alpha]_D = -61^\circ$ (in Alkohol) erhalten. Wir überzeugten uns dann noch, dass durch weitere Temperatursteigerung ein höher schmelzendes Säuregemisch entsteht, aus dem sich erst nach ungefähr zehnmaligem Umkrystallisieren in schlechter

¹⁾ *Johansson*, l. c.; *Aschan*, *Ekholm* und *Virtanen*, A. 424, 117 (1921); *Dupont*, Bl. [4] 29, 718 ff. (1921).

Ausbeute eine annähernd konstant schmelzende Säure gewinnen lässt. Beim Arbeiten ungefähr nach den *Levy*'schen Bedingungen erhielten wir so schliesslich eine bei 178° schmelzende Harzsäure mit $[\alpha]_D = +3^{\circ}$ (in Alkohol)¹⁾. Dass diese höher schmelzenden Säuren nicht etwa nur aus Begleitsäuren der Abietinsäure entstehen, sondern sich auch direkt von der letzteren ableiten, zeigte uns ein Kontrollversuch, bei dem wir reine Abietinsäure vom Smp. 158° längere Zeit auf 300° erhitzten. Schon nach dreimaligem Umkrystallisieren der vorher destillierten Säure wurde eine bei 170 — 172° schmelzende Abietinsäure mit $[\alpha]_D = +46^{\circ}$ (in Alkohol) gewonnen. Durch *Einwirkung erhöhter Temperatur* wird also der *Schmelzpunkt* der Abietinsäure *erhöht* und die *Drehung von negativ in positiv* umgewandelt.

Auch über die Zusammensetzung des Kolophoniums liefert uns die Hochvakuumdestillation einen gewissen Anhaltspunkt. Die Analysen sowohl der ersten wie der letzten Fraktion des Destillats geben auf die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ gut stimmende Werte, so dass als ziemlich sicher anzunehmen ist, dass *das amerikanische Kolophonium fast ausschliesslich aus isomeren Harzsäuren besteht*²⁾. Der Rest von etwa 10 % dürfte wohl hauptsächlich Autoxydationsprodukten der Harzsäuren entsprechen, so z. B. den amorphen Kolophensäuren *Aschan's*³⁾, die nicht destillierbar sind und durch ihre vollständige Entfernung die leichtere Krystallisation der Abietinsäure aus dem Destillat ermöglichen. *Aschan*³⁾ macht auch darauf aufmerksam, dass die Kolophensäuren äusserst schwierig durch Krystallisation von der Abietinsäure zu trennen sind.

Der Verlauf der Destillation des Kolophoniums im Hochvakuum weicht auch noch in anderer Beziehung von der Destillation bei 12 mm Druck ab. In letzterem Falle wird nach den Angaben *Levy's*⁴⁾, die wir bestätigen können, als Vorlauf eine beträchtliche Menge des Kohlendioxydabspaltungsproduktes der Harzsäuren, des Abietens $C_{19}H_{30}$, erhalten, dessen Auftreten bei der Destillation im Hochvakuum in nachweisbarer Menge nicht beobachtet werden konnte. Da sich nach unseren Versuchen reine Abietinsäure vom Smp. 158° unzersetzt⁵⁾ bei 12 mm Druck destillieren lässt, so folgt, dass die Abietenbildung bei der Destillation des Kolophoniums im Vakuum in erster Linie von Begleitsäuren der Abietinsäure herrührt. Bei längerem Erhitzen der Abietinsäure

¹⁾ *Levy* machte für $[\alpha]_D$ keine Angaben.

²⁾ Damit steht auch die für dieses Kolophonium gefundene Säurezahl im Einklang.

³⁾ B. 54, 867 (1921).

⁴⁾ Z. ang. Ch. 18, 1740 (1905).

⁵⁾ Natürlich unter Erhöhung des Smp.

auf 300° erhielten wir auch grössere Mengen von Abieten, so dass also bezüglich der Abspaltbarkeit von Kohlendioxyd zwischen den einzelnen Harzsäuren des amerikanischen Kolophoniums nur ein gradueller Unterschied besteht.

Es kann also als feststehend betrachtet werden, dass die Abietinsäure durch erhöhte Temperatur isomerisiert wird, und es fragt sich nun, wie sie sich gegenüber den beiden anderen wichtigsten Isomerisierungsmitteln, den Alkalien und Säuren, verhält. *Levy*¹⁾ erwähnt, dass Abietinsäure (wohl die nach seinem Verfahren hergestellte) gegen schmelzendes Alkali beständig ist. Wir konnten nach der Einwirkung von kochendem alkoholischen Natriumhydroxyd¹⁾ auf Abietinsäure vom Smp. 158° eine Säure von annähernd unveränderten Eigenschaften (Smp. 157°, $[\alpha]_D = -61^\circ$) regenerieren.

Empfindlicher ist die Abietinsäure gegenüber der Einwirkung von Säuren. Wir liessen Eisessig in der Kälte sowie bei 100° auf eine Abietinsäure vom Smp. 160° einwirken. In beiden Fällen sank die spezifische Drehung der gesamten Säure gleichmässig um einen geringen Betrag ($[\alpha]_D$ von -61° auf -55° in alkohol. Lösung), dagegen wurde durch Umkrystallisieren aus der so behandelten Säure ein gleich wie die Ausgangssäure schmelzendes Produkt mit $[\alpha]_D = -\text{ca. } 65^\circ$ (in Alkohol) gewonnen. Eisessig ändert also die Abietinsäure nicht wesentlich. Von der vorsichtigen, kurz andauernden Behandlung mit alkoholischer Salzsäure gilt Ähnliches, wie schon aus den obigen Angaben von *Mach* über eine nach *Flückiger* dargestellte Abietinsäure folgt. Wir erhielten nach der gleichen Methode aus amerikanischem Kolophonium eine bei ca. 158° schmelzende Säure von allerdings etwas höherer Drehung, $[\alpha]_D = -87^\circ$ (in Alkohol). Bei länger andauernder Einwirkung von Salzsäure (hauptsächlich in der Hitze) steigt der Schmelzpunkt der Abietinsäure. So beschreibt *Leskiewicz*²⁾ eine durch kurze Einwirkung von Eisessig und wenig Salzsäure auf Kolophonium in der Hitze erhaltene „Sylvinsäure“ vom Smp. 171—172° und $[\alpha]_D = -103^\circ$ (in Alkohol). Wir konnten durch energischere Behandlung der Abietinsäure vom Smp. 158° mit starkem Eisessig-Chlorwasserstoff bei 100° eine bei 176—177° schmelzende Säure mit $[\alpha]_D = -34^\circ$ (in Alkohol) gewinnen.

¹⁾ Vergl. eine später folgende Abhandlung.

²⁾ J. pr. [2] **81**, 403 ff. (1910); eine Säure von gleichen Eigenschaften erhielt auch *Schulz*, Ch. Z. **41**, 666 (1917).

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir aus dem schon bekannten, von *Levy*¹⁾ sowie von *Henze*²⁾ beschriebenen Dibromhydrat der Abietinsäure durch Bromwasserstoffabspaltung mittels Chinolin eine bei 150—151° schmelzende Harzsäure mit $[\alpha]_D = -10^\circ$ (in Alkohol) erhalten haben.

C. Über die Zahl der Doppelbindungen bei der Abietinsäure und ihren Isomerisierungsprodukten.

Es erhebt sich nun vor allem die Frage, in welchen Beziehungen wohl die Abietinsäure vom Smp. 158° zu ihren verschiedenen Isomerisierungsprodukten steht? Um auf diese Frage eingehen zu können, ist zunächst eine sichere Kenntnis über die Art der in der Abietinsäure vorhandenen zwei labilen Bindungen nötig.

Nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ muss die Abietinsäure ausser dem Phenanthrenring noch entweder zwei weitere Ringbindungen oder aber eine Doppelbindung und eine Ringbindung oder schliesslich zwei Doppelbindungen enthalten. Die schon erwähnte Bildung eines Dihydrobromids bei der Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf die Abietinsäure ist auch als direkter Beweis für das Vorhandensein zweier labiler additionsfähiger Bindungen im Bau dieser Säure zu betrachten. Da ferner die Abietinsäure schon gegen Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung in der Kälte äusserst empfindlich ist, so folgt weiter, dass mindestens eine der additionsfähigen Bindungen der Abietinsäure eine Doppelbindung sein muss. Die Einwirkungen von Brom, Chlorjod sowie Jod auf Abietinsäure zeigen gleichfalls deren ungesättigte Natur an, nur lassen sich die aufgenommenen Halogenmengen nicht für die Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen verwenden, da die einzelnen Werte nicht übereinstimmen und auch beträchtliche Mengen Halogenwasserstoff wieder abgespalten werden³⁾.

Die Resultate der Einwirkung stark saurer Reagenzien sind aber auch prinzipiell ungeeignet als Mass für die Zahl der Doppelbindungen, wie hauptsächlich zahlreiche Beispiele aus der Terpenchemie zeigen. Und die beträchtliche Veränderung der Abietinsäure bei der Einwirkung starker Säuren mahnt auch in dieser Beziehung zur Vorsicht.

Mehr Beweiskraft wäre der von *Levy*⁴⁾ beobachteten Entstehung einer Tetrahydroxy-abietinsäure bei der Oxydation mit Kalium-

¹⁾ Z. an. Ch. **81**, 145 ff. (1913) (*Classen-Festschrift*).

²⁾ B. **49**, 1622 (1916).

³⁾ Vergl. darüber z. B. *Grün* und *Janko*, C. **1919**, III. 276 und IV. 1005.

⁴⁾ B. **42**, 4305—8 (1909).

permanganat in alkalischer Lösung zuzuschreiben, die für eine zweifach ungesättigte Abietinsäure sprechen würde. *Levy* gibt allerdings die Eigenschaften der zu dieser Oxydation angewandten Abietinsäure nicht an, und *Wienhaus*¹⁾ betonte kürzlich, aus „ursprünglicher oder nur destillierter Harzsäure“ keine Tetrahydroxysäuren erhalten zu haben. Im Gegensatz zu *Wienhaus* müssen wir bemerken, dass dieses negative Ergebnis nicht als ein Beweis gegen das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen bei der Abietinsäure anerkannt werden kann.

Aber gerade der Umstand, dass *Wienhaus* aus der durch Salzsäure invertierten Abietinsäure vom Smp. 170° bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat eine Tetrahydroxysäure und bei der katalytischen Reduktion eine Tetrahydroxysäure gewinnen konnte, führte ihn zum Schlusse, dass in der invertierten Säure zwei Doppelbindungen vorhanden seien, von denen die eine durch Sprengung einer labilen Ringbindung der Abietinsäure bei der Einwirkung von Salzsäure entstanden wäre. Diese Annahme, dass in der Abietinsäure eine tetracyclische, einfach ungesättigte Säure vorliege, wird nach *Wienhaus* ferner gestützt durch seine Angaben, dass die bei der katalytischen Reduktion der Abietinsäure entstehende Dihydrosäure gegen Kaliumpermanganat gesättigt ist und auch nicht weiter zu einer Tetrahydroxysäure reduzierbar sei. Da schliesslich die Dihydro-abietinsäure nach *Wienhaus* durch Säuren im Gegensatz zur Abietinsäure keine Ringsprengung erleidet, so sieht er darin eine Stütze für die Annahme, dass in der Abietinsäure ein Vierring in Konjugation mit einer Doppelbindung vorliege, analog wie beim Pinen, dessen Vierring durch Mineralsäuren auch leicht gesprengt wird, während das Dihydropinen einen säurebeständigen Vierring besitzt.

Da die experimentellen Belege für die Behauptungen von *Wienhaus* fast vollständig fehlen, so kann auch auf keine direkte Diskussion derselben eingegangen werden. Wir waren im Anfange unserer Untersuchungen zu ähnlichen Schlussfolgerungen gekommen wie *Wienhaus*; unsere späteren, weitergehenden Versuche zeigten dann aber unzweideutig, dass schon die Abietinsäure zwei Doppelbindungen besitzt.

Es sei noch erwähnt, dass bei der katalytischen Reduktion auch anderer Harzsäuren, bisher ausschliesslich Dihydrosäuren, gewonnen wurden. So beschreiben *Tschugaëff* und *Tecaru*²⁾ eine Dihydro-pimarsäure, gewonnen bei der Hydrierung der Primarsäure des französischen

¹⁾ Z. ang. Ch. 1921, 254. Allerdings fehlen in diesem Referat eines Vortrages experimentelle Einzelheiten.

²⁾ B. 46, 1769 (1913).

Kolophoniums mit Platin und Wasserstoff in ätherischer Lösung. In der gleichen Weise erhielt *Johansson*¹⁾ aus seiner schon oben erwähnten Abietinsäure eine Dihydrosäure, und *Aschan* und *Virtanen*²⁾ gelangten von der Pinabietinsäure durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff in Eisessiglösung zur Dihydropinabietinsäure.

Wir erhielten bei der Reduktion unserer Abietinsäure vom Smp. 158° mit Platin und Wasserstoff in äthylalkoholischer Lösung ein Gemisch wohl zweier Dihydrosäuren $C_{20}H_{32}O_2$, von denen die eine vom Smp. 167° rein dargestellt wurde. Es sei dabei ganz allgemein erwähnt, dass wir auch bei den zahlreichen anderen von uns durchgeführten Hydrierungen in der Reihe der Abietinsäuren immer Gemische von isomeren Hydrierungsprodukten erhielten, wie ja nicht anders zu erwarten ist. Wir legten bei der Aufarbeitung dieser Gemische keinen besonderen Wert darauf, die Reinigung einzelner Säuren durch oftmaliges Umkrystallisieren zu versuchen, sondern waren im Gegenteil bestrebt, in entscheidenden Fällen auch durch Analyse der in den Mutterlaugen enthaltenen Säuren über den quantitativen Verlauf einzelner Hydrierungsoperationen klare Auskunft zu erhalten.

Unsere Dihydro-abietinsäure war auch gegen Kaliumpermanganat gesättigt. Beim Behandeln mit Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte — also bei den Bedingungen, wo die Abietinsäure ein Dihydrobromid lieferte — wird sie lediglich in eine isomere Dihydrosäure vom Smp. 130° verwandelt. Letztere zeichnet sich unter allen Abietinsäuren sowie den Hydrierungsprodukten derselben durch ihre relative Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln aus; sie ist ausserdem gegen Kaliumpermanganat gesättigt und konnte auch in Eisessiglösung bei 60° mit Platin und Wasserstoff nicht weiter hydriert werden. Diese Tatsachen würden direkt zu den Anschauungen von *Wienhaus* führen.

Um so überraschender war aber das Resultat, als wir die Abietinsäure vom Smp. 158° unter anderen Bedingungen der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff unterzogen. In Essigesterlösung bei gewöhnlicher Temperatur und besonders in Amylätherlösung bei 80° wurde mehr als 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen unter Bildung eines Gemisches von Dihydro- und Tetrahydrosäuren, das sich in diesen Lösungsmitteln nicht vollständig bis zur Tetrahydrostufe $C_{20}H_{34}O_2$ reduzieren liess. Bei der Weiterreduktion eines solchen Gemisches in warmer Eisessiglösung³⁾ konnten dagegen glatt reine Tetrahydrosäuren er-

¹⁾ C. 1918, II. 1028.

²⁾ A. 424, 198 (1921).

³⁾ Eisessig gilt ja allgemein als ein die Hydrierung beschleunigendes Lösungsmittel.

halten werden. Ebenso lieferte auch die direkte Hydrierung der Abietinsäure in Eisessiglösung ausschliesslich ein Tetrahydroprodukt. Da schon oben gezeigt wurde, dass die Abietinsäure durch die Einwirkung von Eisessig kaum angegriffen wird, so folgt aus diesen Reduktionsergebnissen, dass *die Abietinsäure zwei Doppelbindungen besitzt*.

Es könnte nun noch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Reduktion in Eisessiglösung die Aufspaltung einer vielleicht vorhandenen labilen Ringbindung der Abietinsäure zur Folge habe. Da aber der Übergang zur Tetrahydrostufe, auch ausgehend von den in neutraler Lösung hergestellten Dihydrosäuren, möglich ist, so könnte eine Ringsprengung erst bei der Dihydro-abietinsäure einsetzen. Aus dem Beispiel der oben beschriebenen, durch Säureisomerisierung entstandenen 130°-Dihydrosäure folgt jedoch, dass — sofern durch die Einwirkung von Säuren eine Änderung an der Dihydro-abietinsäure stattfindet — diese nicht im Sinne einer Reduktionserleichterung, sondern einer Erschwerung liegt.

Auf eine Erörterung des Verhaltens der 130°-Dihydrosäure möchten wir vorläufig mangels weiteren experimentellen Materials verzichten und behalten uns vor, später auf diesen Punkt zurückzukommen.

Wir waren zunächst bestrebt, weitere Beweise für das Vorhandensein der zwei Doppelbindungen der Abietinsäure beizubringen, und zwar nach Methoden, die das Skelett derselben unverändert lassen und Gewähr dafür bieten, dass auch etwa vorhandene labile Ringbindungen nicht angegriffen würden. Als solche Methoden kamen die Bestimmung der Molekularrefraktion und die Ozonidbildung in Betracht.

Die Molekularrefraktion ermittelten wir beim Abietinsäuremethylester, der dazu sowohl durch Methylierung des Natriumsalzes der Säure mit Dimethylsulfat wie aus dem Silbersalz mit Methyljodid¹⁾ bereitet wurde. Beide Ester waren bezüglich der Dichte und Lichtbrechung identisch und die ermittelte Molekularrefraktion ergab einen Wert, der den für zwei Doppelbindungen berechneten um ca. 0,57 Einheiten übertrifft. Diese Exaltation wird wohl in erster Linie auf die bestimmte Lagerung der Doppelbindungen zurückzuführen sein. Es wäre vorerst wohl müssig, bei der relativen Kompliziertheit des Baues der Abietinsäure eine eingehendere Deutung der Exaltation zu versuchen.

¹⁾ Nach der letzteren Methode stellte schon *Levy*, Z. ang. Ch. **18**, 1740 (1905), den Abietinsäure-methylester her.

Von anderen Harzsäuren wurde die Molekularrefraktion bisher nur bei der Pinabietinsäure bestimmt. *Aschan* und *Virtanen*¹⁾ fanden bei den Estern dieser Säure eine Exaltation von etwa 1,0—1,1 Einheiten über den für eine einfach ungesättigte Verbindung berechneten Wert, woraus sie auf eine Doppelbindung in Konjugation mit einem Dreiring schlossen. Die einfach ungesättigte Natur der Pinabietinsäure würde mit der katalytischen Reduktion derselben in Eisessiglösung zur Dihydrosäure im Einklang stehen.

	d	n _D	M _D
Abietinsäure-methylester	1,049	1,5349	93,86
Pinabietinsäure-methylester	1,050	1,5268	92,58
Ber. für C ₂₁ H ₃₂ O ₂ $\overline{2}$	—	—	93,29
„ „ „ $\overline{1}$	—	—	91,56

Merkwürdig ist das Verhalten der Abietinsäure und ihrer Hydrierungsprodukte bei der Ozonisation. Es wurde dazu gereinigtes, nach *Harries*²⁾ durch Natronlauge und Schwefelsäure vom Oxozone befreites Ozon angewandt und so aus Abietinsäure glatt ein Tri-oxonid erhalten. Die Dihydro-abietinsäure vom Smp. 167° ergab ein Di-oxonid und die Tetrahydro-abietinsäure bei längerer Einwirkung von Ozon Produkte, die annähernd auf Monozonide stimmen. Alle diese Ozonide sind weisse, nicht explosive Pulver, die sich teilweise nach einiger Zeit gelblich färben. Die umgelagerte Dihydro-abietinsäure vom Smp. 130° reagiert auch nach langer Einwirkung mit Ozon; das dabei entstehende, meistens harzige Produkt war für eine genauere Untersuchung wenig einladend.

Es ist von Interesse, in diesem Zusammenhang auf Befunde von *Harries* und *Paulsen*³⁾ bei der Behandlung von Handelskolophonium mit starkem, oxozonhaltigem Ozon etwas näher einzugehen. In folgender Tabelle haben wir die Analysenresultate der von diesen Forschern erhaltenen Ozonide zusammengestellt. Während *Harries* und *Paulsen* daraus keine Schlussfolgerungen zogen, finden wir, dass diese Analysen annähernd auf Tri-oxozonide von Harzsäuren C₂₀H₃₀O₂ stimmen.

¹⁾ A. 424, 174 (1921).

²⁾ B. 45, 936 (1912).

³⁾ *Harries* Untersuchungen über das Ozon, S. 704 (1916).

	% C	% H
Gef. Französisches Kolophonium	48,75	6,17
„ Amerikanisches „	47,52	6,13
Ber. $C_{20}H_{30}O_2 \cdot 3 O_4$ (Tri-oxozonid)	48,6	6,1
„ $C_{20}H_{30}O_2 \cdot O \cdot 3 O_4$ (Tri-oxozonid-peroxyd)	47,1	5,9

Dieses Ergebnis könnte im Anschluss an unsere Untersuchungen mit Vorbehalt so gedeutet werden, dass beide Kolophoniumsorten in der Hauptsache aus zweifach ungesättigten isomeren Harzsäuren bestehen. Ungeklärt bleibt vorläufig die Erscheinung, dass die Abietinsäure sowie die Hydrierungsprodukte ein Mol Ozon mehr aufnehmen, als ihrem Sättigungsgrad (ermittelt aus dem Verhalten bei der katalytischen Reduktion und der Molekularrefraktion) entspricht. Wenn man nicht annehmen will, dass diese Säuren je eine Doppelbindung mehr enthalten, als oben gefolgert wurde — und zu einer solchen Annahme liegt vorläufig kein weiterer Anlass vor —, so muss man zum Schlusse kommen, dass bei den beschriebenen Ozoniden je ein Mol Ozon (bezw. Oxozon) nur lose gebunden ist, oder aber, dass Ozon zugleich dehydrierend wirkt und sich dann an die neu gebildete Doppelbindung anlagert. Es wird wohl erst die genaue Untersuchung der Ozonidspaltprodukte darüber Auskunft geben.

Im Gegensatz zur leichten Ozonaddition steht die Beständigkeit der Dihydro-abietinsäuren gegen Kaliumpermanganat. Abgesehen von anderen Beispielen gegen Permanganat relativ gesättigter Äthylenbindungen weisen wir hier nur auf die Angaben von *Virtanen*¹⁾ hin, dass sowohl Hexahydro- und Dodekahydro-reten, die je eine nicht-aromatische Doppelbindung enthalten, wie auch Dekahydro-reten mit sogar zwei solchen Doppelbindungen von Kaliumpermanganat nicht angegriffen werden.

Es blieb uns noch übrig, das Verhältnis der Abietinsäure zu ihren Isomerisierungsprodukten inbezug auf den Sättigungsgrad zu erörtern.

Die durch Erhitzen der Abietinsäure auf 300° erhaltenen über 170° schmelzenden Säuren werden in neutralen Lösungsmitteln nur äusserst schwer von Platin und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, so dass wir daraus keine Dihydrosäuren hergestellt haben. In warmer Eisessiglösung tritt dagegen leicht Hydrierung

¹⁾ B. 53, 1880 (1920).

zur Tetrahydrosäure ein. Da wir gezeigt haben, dass diese über 170° schmelzende Abietinsäure von Eisessig bei 100° nicht verändert wird, so folgt auch hier, dass der Säure zwei Doppelbindungen zukommen müssen. Bei der Ozonisation wurde auch ein Gemisch von Di- und Tri-ozonid erhalten.

Die durch Behandeln mit Säuren isomerisierten Abietinsäuren verhalten sich bei der katalytischen Hydrierung wie die Abietinsäure selbst: in alkoholischer und Essigester-Lösung wurden Dihydrosäuren erhalten; in Eisessiglösung bildet sich die Tetrahydrostufe. Die durch Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure gewonnene, bei 170—172° schmelzende Abietinsäure lieferte in normaler Weise ein Di-ozonid und ihre Dihydrosäure ein Mono-ozonid.

Es ist danach anzunehmen, dass die isomerisierten Abietinsäuren sich von der Ausgangssäure nur durch optische und geometrische Isomerie, sowie durch Verschiebung der Lage der Doppelbindungen unterscheiden können. Für die Annahme von Strukturänderungen im Ringsystem liegt vorläufig kein Anhaltspunkt vor.

Die bei der Untersuchung der Abietinsäure gemachten Erfahrungen gedenken wir auch auf die anderen Harzsäuren — hauptsächlich die Pimarsäuren des französischen Kolophoniums — zu übertragen, um so einen Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen diesen beiden Gruppen zu gewinnen.

Experimenteller Teil.

I. Reindarstellung, Eigenschaften und Derivate der Abietinsäure vom Smp. 158°.

Destillation des amerikanischen Kolophoniums¹⁾ im Hochvakuum.

Die Destillation²⁾ wurde in Portionen von 250 gr bei Drucken unter 1 mm durchgeführt, wobei neben einem unbedeutenden Vorlauf von sehr leicht flüchtigen Produkten (Wasser und Terpentinöl) keine weitere höher siedende Zwischenfraktion erhalten wird. Es gehen fast 90 % des Kolophoniums bei 200—210° (Ölbad etwa 255°) als hellgelbe, zähe Masse über, die beim Erkalten glasig wird und ganz hellen Kolophoniumsorten gleicht. Eine direkte Krystallisation des Destillats wurde auch bei längerem Stehen desselben nie beobachtet.

¹⁾ Dasselbe wurde uns in freundlicher Weise von der Firma *Eclatin A.-G.* in Solothurn zur Verfügung gestellt.

²⁾ Bei den ersten Destillationsversuchen war auch Herr *L. Kylewer* beteiligt.

Bei nochmaligem Destillieren einer Probe des Kolophoniumdestillats siedet die ganze Masse einheitlich wie bei der ersten Destillation. Auch die Analysen einer Anfangs- (a) und einer Endfraktion (b) ergaben die gleichen Werte.

a) 0,1997 gr Subst. gaben 0,5809 gr CO₂ und 0,1773 gr H₂O

b) 0,2032 gr Subst. gaben 0,5898 gr CO₂ und 0,1800 gr H₂O

C₂₀H₃₀O₂ Ber. C 79,41

H 10,01 %

Gef. „ 79,34; 79,19 „ 9,93; 9,91 %

Zur weiteren Verarbeitung wird das Kolophoniumdestillat zweckmässig aus der Vorlage auf ein Eisenblech in eine dünne Schicht herausgeschmolzen, wonach die spröde Masse leicht zerkleinert werden kann und sich beim Erwärmen mit den Lösungsmitteln rasch auflöst. Kompakte Massen des Kolophoniumdestillats lösen sich nur nach stundenlangem Kochen vollständig. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Aceton wird ein schwach gefärbter Krystallbrei vom Smp. zwischen 150 und 155° erhalten. Nach nochmaligem Umkrystallisieren wird der konstant bleibende Smp. von etwa 158° erreicht. Derselbe schwankt je nach der Art des Erhitzens zwischen 156 und 160°. $[\alpha]_D = -68^\circ$ und -69° (in ca. 4-proz. bzw. 8-proz. alkohol. Lösung bei Substanzen zweier verschiedener Darstellungen).

Eine Abietinsäure von diesen Eigenschaften wird nur erhalten, wenn die oben angegebenen Bedingungen bei der Destillation des Kolophoniums peinlich eingehalten werden. So wurde z. B. durch eine Destillation bei 2 mm (Ölbadtemperatur etwa 275°) eine Säure vom Smp. 160° und $[\alpha]_D = -61^\circ$ (in ca. 4½-proz. alkohol. Lösung) erhalten.

Bei langsamem Krystallisieren (am besten durch allmähliches Verdunsten einer alkoholischen Lösung) beobachtet man die für die Abietinsäuren charakteristischen dreieckigen, durchsichtigen Krystallplättchen. Nach längerem Stehen der Säuren an der Luft tritt infolge Autoxydation schwache Verfärbung ein unter Sinken des Schmelzpunktes.

Beim Konzentrieren der Mutterlaugen der Abietinsäure krystallisieren tiefer schmelzende (zwischen ca. 130 und 150°) Anteile aus. Durch sorgfältige fraktionierte Krystallisation kann aus dem Kolophoniumdestillat bis 50% an reiner Abietinsäure vom Smp. ca. 158° erhalten werden. Die letzten Mutterlaugen enthalten noch beträchtliche Mengen nicht zur Krystallisation neigender Harzsäuren.

Abietinsäure-methylester.

a) Aus dem Natriumsalz mit Dimethylsulfat.

302 gr der bei ca. 158° schmelzenden Abietinsäure wurden fein gepulvert und mit einer Auflösung von $1\frac{1}{5}$ Mol Natriumhydroxyd in 2,1 Liter Wasser mehrere Stunden geschüttelt, bis eine homogene, dickflüssige, seifenartige Lösung entstanden war. Hierauf wurden nach dem Abkühlen mit Kältemischung 151 gr (= $1\frac{1}{5}$ Mol) Dimethylsulfat zugesetzt und 15 Stunden geschüttelt, wobei sich aus der Reaktionsmasse ein zäher Klumpen abscheidet. Aufgearbeitet wurde durch Aufnehmen in Äther und Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser und verdünnter Natronlauge, wodurch die unveränderte Abietinsäure entfernt wird. Durch Destillation des neutralen Anteils im Hochvakuum werden 187 gr (= ca. 60 %) des Methylesters als sehr dickflüssiges, fast farbloses Öl vom Sdp. 168—172° (0,5 mm) erhalten.

0,3302 gr Subst. gaben 0,2409 gr AgJ nach Zeisel

$C_{21}H_{32}O_2$ Ber. $CH_3 \cdot O$ 9,80 % Gef. 9,63 %

$d_4^{20} = 1,049$ $n_D^{20} = 1,5346$ $M_D = 93,83$

M_D ber. für $C_{21}H_{32}O_2 \sqrt{2} = 93,29$

„ „ „ „ $\sqrt{3} = 95,02$

Danach ergibt sich bei Annahme von zwei Kohlenstoffdoppelbindungen $EM_D = 0,54$.

b) Aus dem Silbersalz mit Methyljodid.

Das in der üblichen Weise durch Fällern des Natriumsalzes der Abietinsäure mit Silbernitrat gewonnene Silbersalz wurde im trockenen Zustande in absolut ätherischer Lösung mit Methyljodid gekocht, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, und der neutrale Anteil nach dem Verdunsten des Äthers destilliert. Sdp. ca. 170° (0,5 mm).

$d_4^{17} = 1,049$ $n_D^{17} = 1,5352$ $M_D = 93,89$

M_D ber. für $C_{21}H_{32}O_2 \sqrt{2} = 93,29$; $EM_D = 0,60$

Ozonid der Abietinsäure.

1 gr Abietinsäure vom Smp. 158° wurde in 35 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung 20 Stunden mit schwachem Ozon¹⁾ be-

¹⁾ Hergestellt unter Anwendung von drei Berthelot-röhren.

handelt. Das Ozon war durch 5-proz. Natronlauge und konzentrierte Schwefelsäure von Oxozone befreit. Es scheidet sich schon nach einigen Stunden ein feinpulveriger weisser Niederschlag ab, der filtriert und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wurde. Derselbe ist in Alkohol und Essigester leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Smp. 91—93° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde das Ozonid mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet. Bei längerem Trocknen färbt es sich allmählich gelblich unter Gewichtsabnahme.

0,1017 gr Subst. gaben 0,1995 gr CO₂ und 0,0598 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₀ O ₂ · O ₃	Ber. C 53,79	H 6,77 %
C ₂₀ H ₂₈ O ₂ · O ₃	„ „ 54,03	„ 6,47 %
	Gef. „ 53,55	„ 6,58 %

Es liegt also ein Tri-ozonid vor.

II. Katalytische Reduktion der Abietinsäure vom Smp. 158°.

Reduktion in alkoholischer Lösung zu den Dihydrosäuren.

Die Abietinsäure nimmt in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Platinschwarz die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff auf¹⁾. Eine längere Behandlung nach dieser Methode bleibt auf die Abietinsäure ohne weitere Einwirkung. Es trat dabei eine kleine Menge des Platins kolloidal in Lösung. Beim Eindampfen der vom Platinschwarz abfiltrierten alkoholischen Lösung und nachherigem Aufnehmen in heissem Methylalkohol bleibt das kolloidale Platin gelöst und fällt beim Erkalten mit den abgeschiedenen Dihydrosäuren wieder aus. Erst durch Auflösen der Dihydrosäuren in Äther wird das Platin vollständig abgetrennt.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Aceton wird ein unscharf bei etwa 145° schmelzendes Säuregemisch erhalten, aus dem nach fünfmaligem Umkrystallisieren eine bei 167—168° schmelzende Dihydrosäure gewonnen wird, die bei weiterem Umlösen ihren Smp. nicht änderte. $[\alpha]_D = -12^\circ$ (in ca. 6-proz. alkohol. Lösung).

0,1766 gr Subst. gaben 0,5101 gr CO₂ und 0,1657 gr H₂O

0,1369 gr Subst. gaben 0,3960 gr „ und 0,1315 gr „

C ₂₀ H ₃₂ O ₂	Ber. C 78,88	H 10,60 %
	Gef. „ 78,81; 78,93	„ 10,49; 10,74 %

¹⁾ Alle katalytischen Reduktionen in dieser Abhandlung wurden bei einem Überdruck von etwa $\frac{1}{10}$ Atmosphäre ausgeführt.

In verdünnter Natronlauge ist die Säure gegen Kaliumpermanganat auch bei mehrstündigem Stehen völlig beständig, im Gegensatz zur Abietinsäure, die Kaliumpermanganat momentan entfärbt.

Es wurde noch ein bei etwa 155° schmelzender Anteil aus der Mutterlauge der obigen Dihydrosäure untersucht. Derselbe zeigte die gleiche Zusammensetzung. $[\alpha]_D = +6^{\circ}$ (in ca. 3-proz. alkohol. Lösung).

0,1131 gr Subst. gaben 0,3274 gr CO_2 und 0,1072 gr H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$	Ber. C 78,88	H 10,60 %
	Gef. „ 78,96	„ 10,60 %

Ozonid der Dihydro-abietinsäure vom Smp. $167\text{--}168^{\circ}$.

Durch eine Lösung von 0,5 gr der Säure in 20 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Eiskühlung ein gereinigter Ozonstrom sieben Stunden durchgeleitet. Es schied sich dabei eine geringe Menge eines weissen Pulvers aus. Durch Zusatz von tief siedendem Petroläther wurde die Fällung vermehrt, abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen. Die so erhaltenen 0,3 gr des Ozonids stellen nach dem Trocknen (in der beim Abietinsäure-ozonid beschriebenen Weise) ein weisses Pulver dar, das sich bei längerem Aufbewahren gelblich färbt. Dasselbe sintert bei etwa 80° und schmilzt bei $97\text{--}102^{\circ}$ unter Zersetzung.

0,1187 gr Subst. gaben 0,2585 gr CO_2 und 0,0827 gr H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3 \cdot \text{O}_6$	Ber. C 60,0	H 8,0 %
	Gef. „ 59,4	„ 7,8 %

Es liegt danach ein Di-ozonid vor.

Beim Absaugen der Mutterlauge des obigen Ozonids bleibt eine farblose, schmierige Masse zurück, die nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf die Dihydro-abietinsäuren.

10 gr des Dihydrosäuregemisches vom Smp. ca. 155° wurde in 100 cm^3 Eisessig gelöst und mit 100 cm^3 gesättigter Eisessig-Bromwasserstofflösung versetzt. Die klare Lösung wurde nach einwöchigem Stehen auf Eis gegossen, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert. Neben einem in der Mutterlauge verbleibenden leicht löslichen, schmierigen Anteil¹⁾ wird so eine gut krystallisierende,

¹⁾ Bestehend vielleicht aus dem Hydrobromid.

bei 130—131° schmelzende Säure erhalten, die bei weiterem Umkrystallisieren ihren Smp. nicht ändert. Bei langsamem Krystallisieren wird sie in schön ausgebildeten, derben Prismen gewonnen. Diese Säure unterscheidet sich charakteristisch von allen anderen aus der Abietinsäure erhältlichen Isomerierungs- und Reduktionsprodukten durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol. Gegen Kaliumpermanganat, in verdünnter Natronlauge gelöst, ist die Säure auch nach stundenlangem Stehen beständig. $[\alpha]_D = \text{ca. } -2^\circ$ (in 0,7-proz. alkoholischer Lösung). Infolge der geringen Löslichkeit ist dieser Drehungswert etwas unsicher, und die Säure ist als annähernd optisch inaktiv zu betrachten.

0,1209 gr Subst. gaben 0,3494 gr CO₂ und 0,1168 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₂	Ber. C 78,88	H 10,60 %
	Gef. „ 78,86	„ 10,81 %

Es wurde versucht, ob sich die Säure nicht weiter katalytisch hydrieren lässt. Nachdem ein Versuch in alkoholischer Lösung erfolglos war, wurde die Säure tagelang bei etwa 60° in Eisessiglösung mit Platinschwarz und Wasserstoff geschüttelt. Auch Aktivierung des Platins nach *Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz*¹⁾ durch Schütteln mit Luft, sowie Zusatz von frischem Platin führte keine Reduktion der Säure herbei. Die regenerierte Säure wurde aus Aceton umkrystallisiert und erwies sich sowohl nach Smp. und Mischprobe mit der Ausgangssäure (130—131°) wie auch nach der Analyse als unverändert.

0,1110 gr Subst. gaben 0,3212 gr CO₂ und 0,1062 gr H₂O

Gef. C 78,96 H 10,70 %

Ozonisation. Durch eine Lösung von 1,2 gr der Säure in 40 cm² Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0° gereinigtes Ozon durchgeleitet. Erst nach stundenlanger Einwirkung beginnt sich an der Wandung des Kölbchens ein schmieriges Produkt abzuscheiden, das sich allmählich bräunlich färbte und für eine eingehendere Untersuchung ungeeignet schien. Am Ozoneinleitungsrohr schieden sich nach zweitägigem Ozonisieren fast farblose Krystalle ab, die filtriert, mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurden. Der Smp. liegt nach vorhergehendem Sintern bei ca. 112—116° ohne wesentliche Zersetzung. Die Analyse deutet auf das Peroxyd der Dihydrosäure oder auf ein Gemisch des Monoozonids mit unveränderter Säure hin.

0,1122 gr Subst. gaben 0,3072 gr CO₂ und 0,1006 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₂ · O	Ber. C 75,0	H 10,0 %
	Gef. „ 74,7	„ 10,0 %

¹⁾ B. 54, 113 (1921).

Das nach dem Absaugen der Tetrachlorkohlenstoffmutterlauge zurückbleibende Produkt erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als unveränderte Ausgangssäure. Dieselbe wurde nochmals in gleicher Weise wie oben mit Ozon behandelt, wobei sich wieder teilweise das schmierige mit Krystallen durchsetzte Ozonid abschied, das nicht näher untersucht wurde. Ein grosser Teil der Dihydrosäure blieb wieder unverändert.

Katalytische Reduktion der Abietinsäure in Amylätherlösung bei 80°.

1,2 gr Abietinsäure vom Smp. 158° wurden in 15 cm³ Amyl-äther, der durch wiederholtes Destillieren über Natrium gereinigt war, gelöst, mit 0,3 gr Platinschwarz versetzt und nach dem Füllen des Reduktionskolbens mit Wasserstoff die Lösung auf 80° angewärmt und dann mit dem Schütteln des Kolbens bei der gleichen Temperatur begonnen. In etwa zwei Stunden waren annähernd 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Aktivierung des Platins durch Schütteln mit Luft nach *Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz*¹⁾ bewirkte keine weitere Wasserstoffaufnahme. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde der Amyl-äther mit Wasserdampf abgeblasen und die reduzierte Säure durch Aufnehmen in Äther und Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt. Das bei 123—126° schmelzende Produkt besteht im wesentlichen aus Tetrahydro-abietinsäuren, die mit geringen Mengen Dihydrosäure verunreinigt sind.

0,1114 gr Subst. gaben 0,3203 gr CO₂ und 0,1085 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₄ O ₂	Ber. C 78,36	H 11,19 %
C ₂₀ H ₃₂ O ₂	„ „ 78,88	„ 10,60 %
	Gef. „ 78,45	„ 10,90 %

Bei der Beurteilung der Analysenresultate muss man berücksichtigen, dass die Dihydro-abietinsäuren schwerer löslich sind als die Tetrahydrosäuren und daher beim Umkrystallisieren eines Gemisches in dem abgeschiedenen Anteile angereichert werden.

Katalytische Reduktion der Abietinsäure in Essigesterlösung.

In gereinigtem, von Eisessig und Alkohol befreitem Essigester gelöst, nimmt die Abietinsäure (2,0 gr) in Gegenwart von 10 % Platinschwarz geschüttelt etwa 1½ Mol Wasserstoff auf. Es war dazu zweimalige Aktivierung des Platins durch Schütteln mit Luft nötig. Weitere Aktivierung sowie Zusatz frischen Platins vermehrte die Aufnahme von Wasserstoff nicht. Die Essigesterlösung wurde vom Platinschwarz abdekantiert, einige Male mit Essigester nachgespült und hierauf mit

¹⁾ B. 54, 113 (1921).

dem gleichen Platin nochmals 2 gr Abietinsäure reduziert, wobei die gleichen Beobachtungen wie bei der ersten Hydrierung gemacht wurden.

Die vereinigten Essigesterlösungen wurden verdampft und der Rückstand wurde aus Aceton umkrystallisiert. Das abgeschiedene weisse Krystallmehl schmilzt bei 143—145°; durch Konzentrieren der Mutterlauge wurde ein bei 118—121° schmelzender Anteil erhalten.

Die bei 143—145° schmelzenden Krystalle erwiesen sich nach der Analyse als ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydro-abietinsäuren.

0,1166 gr Subst. gaben 0,3357 gr CO₂ und 0,1137 gr H₂O

0,1203 gr Subst. gaben 0,3462 gr CO₂ und 0,1176 gr H₂O

C₂₀H₃₂O₂ Ber. C 78,88 H 10,60 %

C₂₀H₃₄O₂ „ „ 78,36 „ 11,19 %

Gef. „ 78,50; 78,54 „ 10,90; 10,94 %

Ozonisation des Säuregemisches vom Smp. 118—121°. Durch eine Lösung von 1,1 gr Substanz in 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0° 40 Stunden gereinigtes Ozon durchgeleitet. Da danach keine Abscheidung eintrat, wurde Petroläther zugesetzt, die weisse Fällung abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen. Die im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknete Substanz sintert bei etwa 95° und schmilzt bei 103—6° unter Zersetzung.

0,1051 gr Subst. gaben 0,2491 gr CO₂ und 0,0814 gr H₂O

C₂₀H₃₂O₂ · O · O₃ Ber. C 65,2 H 8,7 %

C₂₀H₃₄O₂ · O · O₃ „ „ 64,9 „ 9,2 %

Gef. „ 64,7 „ 8,7 %

Es liegt danach vielleicht ein Mono-ozonidperoxyd einer Dihydro- oder einer Tetrahydro-säure vor.

Weiterreduktion des obigen Gemisches von Dihydro- und Tetrahydro-säuren vom Smp. 143—145°. Beim Schütteln derselben mit Platinschwarz und Wasserstoff in Eisessiglösung bei etwa 60° wird noch etwas Wasserstoff aufgenommen. Zur Aufarbeitung wurde die Eisessiglösung in Wasser gegossen, filtriert, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und aus Aceton umkrystallisiert. Das erhaltene Krystallpulver schmilzt bei 167—169° und besteht aus einer Tetrahydro-abietinsäure.

0,1104 gr Subst. gaben 0,3171 gr CO₂ und 0,1126 gr H₂O

C₂₀H₃₄O₂ Ber. C 78,36 H 11,19 %

Gef. „ 78,38 „ 11,41 %

Katalytische Reduktion der Abietinsäure in Eisessiglösung.

5 gr Abietinsäure wurden mit 0,5 gr Platinschwarz in Eisessiglösung bei etwa 80° reduziert. Nach zweimaliger Aktivierung des

Platins durch Schütteln mit Luft wurden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Durch Fällen der Eisessiglösung mit Wasser, Filtrieren, Trocknen und Umkrystallisieren aus Aceton wird ein unscharf bei 158—165° schmelzendes Krystallpulver erhalten, das nach der Analyse aus Tetrahydrosäuren besteht.

$[\alpha]_D = + 10^\circ$ (in ca. 5-proz. alkohol. Lösung)

0,1198 gr Subst. gaben 0,3451 gr CO₂ und 0,1205 gr H₂O

0,1221 gr Subst. gaben 0,3511 gr „ und 0,1221 gr „

C₂₀H₃₄O₂ Ber. C 78,36 H 11,19 %

Gef. „ 78,57; 78,45 „ 11,26; 11,19 %

Ozonisation der Tetrahydro-abietinsäure.

4,0 gr des im vorigen Abschnitt beschriebenen Säuregemisches vom Smp. 158—165° wurden in 75 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° während 40 Stunden gereinigtes Ozon durchgeleitet. Die Lösung wurde von einer geringen Menge abgeschiedener Schmieren abgessogen und mit Petroläther versetzt, wobei sich 0,2 gr eines weissen Pulvers abschieden. Dasselbe schmilzt (nach dem üblichen Trocknen) nach vorhergehendem starken Sintern bei 100—103° unter Zersetzung und besteht nach der Analyse entweder aus dem Peroxyd eines Mono-ozonids oder aus einem Gemisch von Mono-ozonid mit dem Di-ozonid.

0,1097 gr Subst. gaben 0,2538 gr CO₂ und 0,0839 gr H₂O

C₂₀H₃₄O₂ · O · O₃ Ber. C 64,9 H 9,2 %

C₂₀H₃₂O₂ · O₆ „ „ 60,0 „ 8,0 %

C₂₀H₃₄O₂ · O₃ „ „ 67,8 „ 9,6 %

Gef. „ 63,1 „ 8,6 %

Die Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther-Mutterlauge dieses Ozonids wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur abgesaugt und der Rückstand mit tief siedendem Petroläther digeriert, wobei die Hauptmenge in Lösung geht. Die ungelösten Flocken wurden abfiltriert und mit Petroläther gewaschen (= 0,3 gr). Nach dem üblichen Trocknen schmelzen dieselben unscharf bei ca. 97—99° nach vorhergehendem starken Sintern. Die Analyse deutet auf ein Mono-ozonid.

0,0953 gr Subst. gaben 0,2351 gr CO₂ und 0,0773 gr H₂O

C₂₀H₃₄O₂ · O₃ Ber. C 67,8 H 9,6 %

Gef. „ 67,3 „ 9,1 %

Die Petrolätherlösung wurde abgesaugt und der bei 140—143° unter Zersetzung schmelzende Rückstand nach dem Trocknen zur Orientierung analysiert. (Gef. C 75,44 H 10,7%).

Die Vermutung, dass es sich dabei um ein Gemisch unveränderter Tetrahydrosäure mit dem Mono-ozonid handelt, konnte durch eine nochmalige Ozonisierung der petrolätherlöslichen Substanz bestätigt werden, da danach deren Analysenwerte annähernd dem Mono-ozonid entsprechen. 3,7 gr der Substanz wurden 48 Stunden lang in der beschriebenen Weise mit Ozon behandelt. Die klare Tetrachlorkohlenstofflösung wurde mit viel Petroläther versetzt, wobei kaum 0,1 gr einer weissen Fällung entstehen. Die filtrierte Lösung wurde abgesaugt, der Rückstand in Petroläther aufgenommen, von einer geringen Trübung filtriert und im Vakuum abgesaugt. Nach dem üblichen Trocknen sintert die Substanz bei ca. 70° und schmilzt unscharf bei ca. 145° unter Zersetzung. Der Analyse nach dürfte vielleicht ein Gemisch des Mono-ozonids mit dem Peroxyd des Mono-ozonids vorliegen.

0,1110 gr Subst. gaben 0,2674 gr CO₂ und 0,0919 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₄ O ₂ · O ₃	Ber. C 67,8	H 9,6 %
C ₂₀ H ₃₄ O ₂ · O · O ₃	„ „ 64,9	„ 9,2 %
	Gef. „ 65,7	„ 9,3 %

Bei einer nochmaligen Behandlung des in Petroläther löslichen Ozonids wie oben in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Ozon, wurde wieder ein Teil desselben in das petrolätherunlösliche Produkt verwandelt.

III. Einwirkung höherer Temperatur auf Abietinsäure.

Destillation des amerikanischen Kolophoniums bei 12 mm.

Durch Destillieren des vorher mehrere Stunden auf 290° erhitzten Kolophoniums im Vakuum von 12 mm (Ölbad ca. 300°) wird entsprechend den Angaben von P. Levy¹⁾ neben 10 % des bei etwa 200° siedenden, dickflüssigen Abietens in 75-proz. Ausbeute ein bei 250° siedendes gelbes, glasiges Produkt erhalten, das im Gegensatz zum Hochvakuumdestillat schon nach kurzem Stehen teilweise krystallisierte. Nach einmaligem Umkrystallisieren desselben aus Methylalkohol oder Aceton werden bei rund 165° schmelzende Krystalle erhalten und bei weiterem Umlösen steigt der Schmelzpunkt²⁾ allmählich auf 178—179°.

¹⁾ Z. ang. Ch. 18, 1740 (1905).

²⁾ Levy's Säure schmolz bei 182°; [α]_D wurde von ihm nicht angegeben.

Die Krystallform der Säure ist die gleiche wie die der Abietinsäure vom Smp. 158°.

$[\alpha]_D = +3^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung)

0,1280 gr Subst. gaben 0,3719 gr CO₂ und 0,1124 gr H₂O

0,1208 gr Subst. gaben 0,3518 gr „ und 0,1073 gr „

C₂₀H₃₀O₂ Ber. C 79,41 H 10,01 %

Gef. „ 79,27; 79,47 „ 9,84; 9,94 %

Die Ausbeute an dieser Säure beträgt nur wenige Prozente des Kolophoniums; die Hauptmenge des krystallisierten Anteils besteht aus einem tiefer schmelzenden Harzsäurengemisch. Auch hier krystallisieren die letzten Mutterlaugen nicht mehr.

Katalytische Reduktion zur Tetrahydrosäure. Da durch Platin und Wasserstoff in alkoholischer Lösung nur äusserst langsame Reduktion eintritt, wurde die Reduktion der bei 178—179° schmelzenden Säure in Eisessiglösung bei ca. 60° unter wiederholtem Aktivieren des Platins durchgeführt. Das erhaltene Produkt liefert bei langsamem Krystallisieren aus verdünnter Acetonlösung gut ausgebildete Krystalle (Substanz a) vom Smp. 169—171°, $[\alpha]_D = +3^\circ$ (in ca. 4-proz. alkohol. Lösung). Durch Konzentrieren der Mutterlauge wird ein unscharf bei 140—155° schmelzendes Säuregemisch (Substanz b) erhalten. $[\alpha]_D = +6^\circ$ (in ca. 4-proz. alkohol. Lösung). Nach den Analysen liegen in beiden Fällen Tetrahydrosäuren vor.

a) 0,1175 gr Subst. gaben 0,3383 gr CO₂ und 0,1181 gr H₂O

b) 0,1254 gr Subst. gaben 0,3599 gr „ und 0,1271 gr „

C₂₀H₃₄O₂ Ber. C 78,36 H 11,19 %

Gef. „ 78,54; 78,29 „ 11,25; 11,33 %

Erhitzen der Abietinsäure vom Smp. 158° auf 300°.

95 gr Abietinsäure wurden 24 Stunden im Kohlendioxydstrom auf 300° erhitzt und hierauf im Hochvakuum destilliert. Die erste Fraktion (25 gr vom Sdp. ca. 160—170°, 0,5 mm) bestand hauptsächlich aus dem Kohlendioxydabspaltungsprodukt Abieten, einem dickflüssigen Öl. Die Hauptmenge (50 gr vom Sdp. 200—210°, 0,5 mm) ging als zähe gelbe, beim Erkalten glasig werdende und zum Teil krystallisierende Masse über. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Aceton wurden daraus Krystalle vom Smp. 170—172° und dem Aussehen der Abietinsäure gewonnen. $[\alpha]_D = +46^\circ$ (in ca. 5-proz. alkohol. Lösung).

Ozonisation. 0,9 gr der Säure vom Smp. 170—172° wurden in 35 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und 60 Stunden wurde gereinigtes Ozon bei 0° durchgeleitet. Erst nach stundenlangem Ozonisieren beginnt die Ozonidabscheidung. Die Fällung wurde abfiltriert und zunächst mit Tetrachlorkohlenstoff und dann mit Petroläther nachgewaschen. Es werden so 0,9 gr eines feinen weissen Krystallpulvers gewonnen, das zur Analyse mehrere Tage über Phosphorpentoxyd und Paraffin im Vakuum getrocknet wurde. Bei längerem Aufbewahren tritt Gelbfärbung ein. Smp. 81—84° unter Zersetzung.

0,1158 gr Subst. gaben 0,2401 gr CO₂ und 0,0720 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₀ O ₂ · O ₆	Ber. C 60,2	H 7,5 %
C ₂₀ H ₃₀ O ₂ · O ₉	„ „ 53,8	„ 6,8 %
Gef. „ 56,6	„ 56,6	„ 7,0 %

Danach scheint ein Gemisch von Di-ozonid und Tri-ozonid vorzuliegen.

Katalytische Reduktion. Die Säure vom Smp. 170—172° liess sich in Essigesterlösung mit Platin und Wasserstoff nicht reduzieren. Auch in Eisessiglösung tritt in der Kälte nur langsame Wasserstoffaufnahme ein, bei etwa 60° nahmen dagegen 4 gr der Säure in Gegenwart von 0,4 gr Platinschwarz in einigen Stunden 2 Mol Wasserstoff auf. Nach dem Aktivieren des Platins durch Schütteln mit Luft sowie erneuter Platinzugabe findet keine weitere Hydrierung statt.

Die Ausgangssäure wird beim Erhitzen mit Eisessig auf 100° nicht verändert, was durch Beobachtung der Polarisation bewiesen wurde. In etwa 5-proz. Eisessiglösung beträgt $[\alpha]_D = +47,5^\circ$, nach fünftägigem Stehen der Lösung bei 15° $[\alpha]_D = +47,1^\circ$ und nach weiterem zweistündigem Erhitzen auf 100° $[\alpha]_D = +48,1^\circ$.

Die reduzierte Säure wurde mit Wasser gefällt und nach dem Trocknen aus Aceton umkrystallisiert. Smp. 116—118°, $[\alpha]_D = +16^\circ$ (in ca. 4-proz. alkohol. Lösung). Nach der Analyse liegt, wie aus der Wasserstoffaufnahme zu vermuten war, eine Tetrahydro-abietinsäure vor.

0,1182 gr Subst. gaben 0,3395 gr CO₂ und 0,1195 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₄ O ₂	Ber. C 78,36	H 11,19 %
Gef. „ 78,34	„ 78,34	„ 11,31 %

Ozonisation der Tetrahydrosäure. 2,5 gr der Säure vom Smp. 116—118° wurden unter Eiskühlung 3 Tage in 2½-proz. Tetrachlorkohlenstofflösung mit gereinigtem Ozon behandelt. Von geringen Mengen abgeschiedener Schmierer wurde abgegossen. Aus der klaren Lösung werden durch Zusatz von Petroläther 0,7 gr eines weissen Pulvers gefällt,

das abfiltriert und mit Petroläther gewaschen wurde; dasselbe sintert bei ca. 95° und schmilzt bei 103–106° unter Zersetzung. Die Analyse deutet auf ein Peroxyd eines Mono-ozonids hin.

0,1298 gr Subst. gaben 0,3073 gr CO₂ und 0,1002 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₄ O ₂ · O · O ₃	Ber. C 64,9	H 9,2 %
C ₂₀ H ₃₂ O ₂ · O · O ₃	„ „ 65,2	„ 8,7 %
	Gef. „ 64,6	„ 8,6 %

Die Mutterlauge dieses Ozonids wurde zur Trockne abgesaugt und mit Petroläther versetzt, wobei sich fast die gesamte Menge auflöst. Nach einer Analyse besteht diese Substanz in der Hauptsache aus unveränderter Ausgangssäure und wurde nochmals mit Ozon behandelt.

Durch die Lösung von 1,6 gr Substanz in 24 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen drei Tage Ozon durchgeleitet, und dann in der gleichen Weise aufgearbeitet. Das mit Petroläther aus der fast klaren Lösung gefällte Ozonid schmilzt nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei ca. 93° unter Zersetzung und lieferte ähnliche Analysenwerte wie das analoge Produkt der ersten Ozonisation. Die in der Mutterlauge enthaltene petrolätherlösliche Substanz stellt nach den Analysenwerten anscheinend wieder ein Gemisch der unveränderten Tetrahydrosäure mit einem Mono-ozonid dar.

IV. Über die Einwirkung von Säuren auf die Abietinsäure.

Die Einwirkung von Essigsäure auf Abietinsäure.

Als Ausgangssubstanz wurde eine Abietinsäure vom Smp. 160° und $[\alpha]_D = -61^\circ$ in Alkohol (vergl. S. 329) angewandt. Dieselbe zeigt in ca. 4,5-proz. Eisessiglösung $[\alpha]_D = -45^\circ$, bestimmt sofort nach der bei Zimmertemperatur hergestellten Lösung. Nach einstündigem Erhitzen dieser Lösung am kochenden Wasserbade unter Luftabschluss war $[\alpha]_D$ auf -41° gesunken.

Es wurde dann eine grössere Menge Abietinsäure eine Stunde in Eisessiglösung auf 100° erhitzt, durch Eingiessen in Wasser gefällt, filtriert, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene, kaum gefärbte Rohsäure zeigte in 4,5-proz. Eisessiglösung $[\alpha]_D =$ ca. -41° und in 4,5-proz. alkoholischer Lösung -55° . Beim Umkrystallisieren dieser Rohsäure aus Aceton wird eine bei 160° schmelzende Säure erhalten, deren $[\alpha]_D$ zwischen -64° und -67° (in ca. 5-proz. alkoholischer Lösung) liegt und die die gleiche Krystallform wie die Ausgangssäure besitzt.

Katalytische Reduktion. Die durch Erhitzen mit Essigsäure vorbehandelte Abietinsäure nimmt beim Schütteln mit Platin und Wasserstoff in Essigesterlösung etwa $1\frac{1}{2}$ Mol Wasserstoff auf. Durch Aktivierung des Platins mit Luft sowie durch Zusatz frischen Platins

kann keine weitere Wasserstoffaufnahme bewirkt werden. Nach dem Verdampfen des Essigesters wurde die reduzierte Säure aus Aceton umkrystallisiert und liefert ein bei ca. 140—142° schmelzendes Produkt, das sich nach der Analyse als ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydro-abietinsäure erwies, ganz entsprechend der Wasserstoffaufnahme.

0,1130 gr Subst. gaben 0,3255 gr CO₂ und 0,1107 gr H₂O

0,1084 gr Subst. gaben 0,3122 gr „ und 0,1055 gr „

C₂₀H₃₂O₂ Ber. C 78,88 H 10,60 %

C₂₀H₃₄O₂ „ „ 78,36 „ 11,19 %

Gef. „ 78,56; 78,57 „ 10,95; 10,91 %

Bei einem zweiten Reduktionsversuch wurde — nachdem in der gleichen Weise wie oben in Essigesterlösung ca. 1½ Mol. Wasserstoff aufgenommen waren, und durch Aktivierung und erneuten Platinzusatz eine Weiterreduktion nicht bewirkt werden konnte — der Essigester durch Evakuierung des Reduktionskolbens völlig entfernt, die Substanz durch Zusatz von Eisessig gelöst und bei ca. 60° weiter mit Wasserstoff geschüttelt. Nach mehrmaliger Aktivierung des Platins durch Luft wurde noch fast 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Aufgearbeitet wurde durch Fällen der Eisessiglösung mit Wasser, Filtrieren und Umkrystallisieren der vorher getrockneten Säure aus Aceton. Die so erhaltene Tetrahydrosäure schmolz bei 137—139°.

0,1081 gr Subst. gaben 0,3105 gr CO₂ und 0,1083 gr H₂O

C₂₀H₃₄O₂ Ber. C 78,36 H 11,19 %

Gef. „ 78,38 „ 11,21 %

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in der Kälte auf Abietinsäure.

In eine alkoholische Lösung von amerikanischem Kolophonium wurde unter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei etwas verschmierte Harzsäurekrystalle in reichlicher Menge ausfallen. Dieselben wurden noch eiskalt abfiltriert, mit kaltem Alkohol und dann mit Wasser gut gewaschen und mehrmals aus Aceton umkrystallisiert, wobei eine bei ca. 157—159° schmelzende Säure vom Aussehen der Abietinsäure erhalten wurde. $[\alpha]_D = -87^\circ$ (in ca. 5,5-proz. alkohol. Lösung).

Katalytische Reduktion. In alkoholischer Lösung mit Platinschwarz und Wasserstoff geschüttelt, liefert diese Säure eine Dihydro-abietinsäure, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus

Alkohol bei 157—159° schmolz. $[\alpha]_D = +8^\circ$ (in ca. 4-proz. alkohol. Lösung).

0,1142 gr Subst. gaben 0,3302 gr CO₂ und 0,1093 gr H₂O

0,1159 gr Subst. gaben 0,3345 gr „ und 0,1105 gr „

C₂₀H₃₂O₂ Ber. C 78,88 H 10,60%

Gef. „ 78,86; 78,68 „ 10,70; 10,66%

Durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff in Eisessiglösung, anfangs in der Kälte und dann bei ca. 60°, wurde aus obiger Abietinsäure ein Gemisch von Tetrahydrosäuren erhalten. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Rohsäure aus Aceton umkrystallisiert, wobei sich aus verdünnter Lösung bei langsamem Krystallisieren eine Säure vom Smp. 177—179° und $[\alpha]_D = +10^\circ$ (in ca. 3-proz. alkohol. Lösung) abscheidet.

0,1307 gr Subst. gaben 0,3759 gr CO₂ und 0,1304 gr H₂O

C₂₀H₃₄O₂ Ber. C 78,36 H 11,19%

Gef. „ 78,47 „ 11,16%

Durch Konzentrieren der Mutterlauge wurde eine weitere Krystallisation vom Smp. 162—165° gewonnen. $[\alpha]_D = +9^\circ$ (in ca. 3-proz. alkohol. Lösung).

0,1185 gr Subst. gaben 0,3405 gr CO₂ und 0,1187 gr H₂O

Gef. C 78,38 H 11,20%

Einwirkung von Chlorwasserstoff-Eisessig in der Hitze auf Abietinsäure.

Durch eine Lösung von Abietinsäure vom Smp. 158° in Eisessig wurde unter Erwärmen am kochenden Wasserbade während zwei Stunden ein getrockneter Strom von Chlorwasserstoff durchgeleitet, wobei Dunkelfärbung eintritt. Durch Eingiessen der kalten Lösung in Wasser wird die Harzsäure in fast farblosem Zustande gefällt. Da sie nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen aus Aceton nicht gut krystallisiert, wurde die gesamte Säure im Hochvakuum destilliert. Das Destillat erstarrt teilweise und liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton unter jeweiligem Ansteigen des Schmelzpunktes (anfangs ca. 160°) schliesslich eine bei 176—177° scharf schmelzende und gut krystallisierende Säure. Es ist aber nicht sicher, ob damit der höchstmögliche Schmelzpunkt schon erreicht wurde. $[\alpha]_D = -34^\circ$ (in ca. 4-proz. alkohol. Lösung).

Ozonisation. 0,2 gr einer bei 171° schmelzenden Fraktion obiger Säure wurde in 6 cm³ Tetrachlorkohlenstoff sieben Stunden bei 0° mit gereinigtem Ozon behandelt. Das abgeschiedene weisse Krystallpulver wurde abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator schmilzt es bei 71° unter Zersetzung und färbt sich bei längerem Aufbewahren gelblich. Die Analyse deutet auf ein Di-ozonid.

0,1080 gr Subst. gaben 0,2362 gr CO₂ und 0,0760 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₀ O ₂ · O ₈	Ber. C 60,2	H 7,5 %
	Gef. „ 59,7	„ 7,9 %

Katalytische Reduktion der mit Chlorwasserstoff-Eisessig erhitzten Abietinsäure.

a) In alkoholischer Lösung nahm die bei 176—177° schmelzende Säure beim Schütteln mit Platinschwarz und Wasserstoff 1 Mol Wasserstoff auf unter Bildung einer Dihydrosäure, die aus Aceton umkrystallisiert bei 148—149° schmolz. $[\alpha]_D = +27^\circ$ (in ca. 2-proz. alkohol. Lösung).

0,1181 gr Subst. gaben 0,3421 gr CO₂ und 0,1111 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₂	Ber. C 78,88	H 10,60 %
	Gef. „ 79,02	„ 10,52 %

b) In Essigesterlösung nahm eine bei ca. 170° schmelzende Säure gleichfalls 1 Mol Wasserstoff auf. Aktivierung durch Schütteln mit Luft und Zusatz von frischem Platin bewirkte keine weitergehende Reduktion. Die hydrierte Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 141—143° und erwies sich nach der Analyse als Dihydrosäure.

0,1238 gr Subst. gaben 0,3577 gr CO₂ und 0,1146 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₂	Ber. C 78,88	H 10,60 %
	Gef. „ 78,84	„ 10,36 %

Ozonisation. 1 gr der letzteren Dihydrosäure wurde in 35 cm³ Tetrachlorkohlenstoff 40 Stunden mit schwachem gereinigtem Ozon behandelt. Da danach nur eine geringe flockige Fällung bemerkbar war, wurde durch Petrolätherzusatz gefällt, die abgeschiedenen weissen Flocken abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und nach dem Trocknen analysiert. Smp. ca. 90° unter Zersetzung. Es scheint ein Gemisch von Mono- und Di-ozonid entstanden zu sein.

0,0841 gr Subst. gaben 0,1948 gr CO₂ und 0,0620 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₂ · O ₃	Ber. C 68,2	H 9,0 %
C ₂₀ H ₃₂ O ₂ · O ₆	„ „ 60,0	„ 8,0 %
	Gef. „ 63,2	„ 8,2 %

c) In Eisessiglösung. 1,8 gr einer bei ca. 170° schmelzenden Säure nahmen beim Hydrieren mit 0,5 gr Platinschwarz in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur in zwei Tagen 2 Mol Wasserstoff auf. Die zweimal aus Aceton umkrystallisierte Tetrahydrosäure schmolz unscharf bei 158—160°. $[\alpha]_D = +9^\circ$ (in 2-proz. alkohol. Lösung).

0,1152 gr Subst. gaben 0,3301 gr CO₂ und 0,1153 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₄ O ₂	Ber. C 78,36	H 11,19 %
	Gef. „ 78,16	„ 11,19 %

Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Abietinsäure.

Abietinsäure vom Smp. 158° wurde längere Zeit mit überschüssigem Bromwasserstoff-Eisessig stehen gelassen und der entstandene Krystallbrei durch Schütteln mit Wasser und Äther aufgearbeitet. Das ungelöste Dibromhydrat der Abietinsäure wurde abfiltriert und mit Alkohol und Äther gut gewaschen, wonach der Smp. bei ca. 178° lag¹).

13,5 gr des Dibromhydrats wurden mit 30 gr Chinolin 15 Minuten im Ölbad auf 240° erhitzt (im Wasserstoffstrom). Nach dem Aufnehmen in Äther wurde durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Waschen mit Wasser aufgearbeitet. Die halogenfreie Harzsäure krystallisiert aus Acetonlösung nur langsam. Die erhaltenen bei 149—150° schmelzenden Krystalle zeigten bei nochmaligem Umkrystallisieren den konstant bleibenden Smp. 150—151°. $[\alpha]_D = \text{ca. } -10^\circ$ (in ca. 1,5-proz. alkohol. Lösung). Die Hauptmenge des in der ersten Mutterlauge verbleibenden Säureanteils blieb amorph.

0,1066 gr Subst. gaben 0,3090 gr CO₂ und 0,0928 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₀ O ₂	Ber. C 79,41	H 10,01 %
	Gef. „ 79,09	„ 9,74 %

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹) Nach Levy, Z. an. Ch. 81, 145 ff. (1913), Smp. 170—175°; nach Henze, B. 49, 1622 (1916) Smp. 188—190°.

Höhere Terpenverbindungen III ¹⁾.

Über die Naphtalinkohlenwasserstoffe Cadalin und Eudalin, zwei aromatische Grundkörper der Sesquiterpenreihe

von

L. Ruzicka, Jules Meyer und M. Mingazzini.

(13. III. 22.)

A. Systematik und Konstitution der Sesquiterpenverbindungen.

In der Literatur liegen mindestens dreihundert Einzelbeobachtungen über das Vorkommen von Sesquiterpenverbindungen — einer den Terpenen nahe stehenden Körperklasse mit 15 Kohlenstoffatomen in der Molekel — in etwa zweihundert verschiedenen ätherischen Ölen vor. Obwohl es sich bei rund einem Drittel dieser Fälle um das mehrfache Vorkommen einiger verbreiteter Sesquiterpenverbindungen (hauptsächlich Cadinen, Caryophyllen, Farnesol, Bisabolen, Guajol) handelt, so bleibt doch noch eine recht beträchtliche und mannigfache Fülle verschiedenartiger, in ihrem Bau meistens gänzlich unaufgeklärter Verbindungen übrig.

Neben verhältnismässig wenigen Ketonen, Aldehyden, Säuren, Lactonen, Oxyden, primären und sekundären Alkoholen sind die Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$ und die tertiären Alkohole $C_{15}H_{26}O$ die Hauptvertreter der natürlichen Sesquiterpenverbindungen. Im Vergleich zu diesen Normaltypen treten die höher hydrierten (z. B. $C_{15}H_{26}$ und $C_{15}H_{28}O$) und weniger hydrierten (z. B. $C_{15}H_{22}$ und $C_{15}H_{24}O$) Analoga auch wieder stark zurück. Da sich die Alkohole durch Wasserabspaltung meistens leicht in die Kohlenwasserstoffe überführen lassen, so kann die Frage nach der Klassifizierung der Sesquiterpenverbindungen zunächst auf eine solche der Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ zurückgeführt werden. Man teilt diese nach der Molekularrefraktion, deren Ergebnis durch die katalytischen Reduktionsmethoden kontrolliert und bestätigt werden kann, in vier Gruppen ein:

¹⁾ I. Mitt. Helv. 4, 505 (1921); II. Mitt. Helv. 5, 315 (1922).

$C_{15}H_{24}$	d	n_D	M_D
1. Tricyclische $\overline{1}$	ca. 0,935—0,91	1,50—1,49	64,4
2. Bicyclische $\overline{2}$	ca. 0,92 —0,90	1,51—1,50	66,1
3. Monocyclische $\overline{3}$	ca. 0,873	1,49	67,8
4. Aliphatische $\overline{4}$	ca. 0,84	1,53	69,5

Während die Lichtbrechung in dieser Reihe einen unregelmässigen Verlauf aufweist, ist das spezifische Gewicht für die einzelnen Gruppen der Sesquiterpene eine recht charakteristische Konstante. Die wenigen Vertreter der aliphatischen und der monocyclischen Gruppe unterscheiden sich voneinander im spez. Gewicht nur unwesentlich; dagegen sind in dieser Beziehung bei den tricyclischen und bicyclischen Sesquiterpenen recht beträchtliche Unterschiede bemerkbar. *Semmler*¹⁾ hat in seinen Arbeiten wiederholt darauf hingewiesen, dass sich die gut charakterisierten Vertreter dieser beiden Gruppen in je zwei²⁾ grössere Untergruppen einteilen lassen, deren spez. Gewicht sich jeweils den in obiger Tabelle angegebenen Endwerten für die Gruppendichte stark nähert oder mit derselben zusammenfällt:

1. a) Cedrenggruppe $d = 0,935$
b) α -Santalengruppe $d = 0,91$
2. a) Cadinengruppe $d = 0,917$
b) Caryophyllengruppe $d = 0,90$

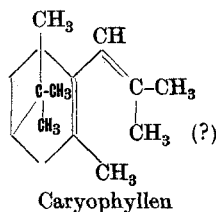
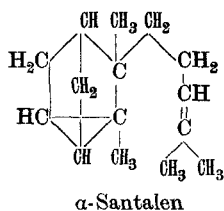
Was nun unsere Kenntnisse über die Konstitution der Sesquiterpenverbindungen betrifft, so kann man diese in wenigen Worten zusammenfassen. Es ist die genaue Konstitution nur eines einzigen Vertreters der ganzen Klasse bekannt, und zwar des aliphatischen Sesquiterpenalkohols Farnesol (Formel s. S. 354), die von *Kerschbaum*³⁾ aufgeklärt wurde. Über die anderen aliphatischen wie auch die monocyclischen Verbindungen sind nur wenige Einzelheiten bekannt, die zur Aufstellung von Formeln bei weitem nicht zureichen. Das gleiche ist auch bezüglich der beiden Untergruppen a) der bicyclischen und tricyclischen Reihe zu bemerken. Die entsprechenden Untergruppen b)

¹⁾ Vergl. z. B.: B. **46**, 1817 (1913); B. **47**, 2557 (1914).

²⁾ Das Copaën nimmt unter den tricyclischen Sesquiterpenen eine Sonderstellung ein und wird von *Semmler* (B. **47**, 2557 (1914)) einer dritten Untergruppe c zugerechnet.

³⁾ B. **46**, 1732 (1913).

sind nach den beiden Sesquiterpenen benannt, über deren Bau man unter allen cyclischen Sesquiterpenverbindungen auf Grund der umfangreichen Arbeiten *Semmler's* und seiner Mitarbeiter am besten orientiert ist. Es kommt denselben jedenfalls ein Ringsystem von der Art der Terpene zu, an das noch eine längere Seitenkette angegliedert ist. Während die von *Semmler* für das α -Santalen¹⁾ vorgeschlagene Formel gut begründet ist, kann die Caryophyllenformel²⁾ nur als ungefähres Bild betrachtet werden:



Für den Bau der polycyclischen Sesquiterpene hat schon *Wallach*³⁾ einen hydrierten Naphtalinring in Erwägung gezogen, und *Semmler*⁴⁾ will eine derartige Konstitution speziell für die Untergruppen a) der tricyclischen⁵⁾ und bicyclischen Reihe in Anspruch nehmen. Bis vor kurzem waren aber keinerlei experimentelle Stützen für eine solche Annahme bekannt. Ein erster Schritt, Klarheit in dieser Beziehung zu schaffen, war die von uns beschriebene⁶⁾ Dehydrierung des Hauptvertreters der obigen Untergruppe 2a), des Cadinens, zu einem Naphthalinkohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$, die uns dazu führte, unsere Methode zunächst auch auf andere Sesquiterpenverbindungen dieser Untergruppe auszudehnen.

B. Über die Dehydrierung von Sesquiterpenverbindungen.

Vor allem überzeugten wir uns durch Behandlung einfacher Terpene (Limonen und Terpinen) mit Schwefel, wobei p-Cymol erhalten wurde, dass nach diesem Verfahren die Anordnung der Kohlenstoffatome in der Molekel nicht verändert wird, die Dehydrierungsmethode

¹⁾ B. **43**, 1893 (1910).

²⁾ B. **44**, 3657 (1911).

³⁾ A. **239**, 49 (1887).

⁴⁾ B. **46**, 1817, 1820 (1913) und andere Stellen.

⁵⁾ Bei den tricyclischen Verbindungen müsste ausserdem noch eine weitere Ringbindung vorhanden sein.

⁶⁾ Helv. **4**, 505 (1921).

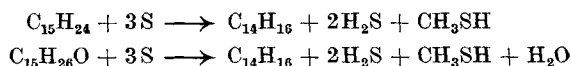
mit Schwefel also für Konstitutionsaufklärungen in dieser Beziehung zuverlässig ist. Die Tatsache, dass aus Terpinen wesentlich bessere Ausbeuten an p-Cymol erhalten wurden als aus Limonen, legt die Vermutung nahe, dass sich auch Sesquiterpene mit cyclischen Doppelbindungen glatter werden dehydrieren lassen als solche mit extracyclischen Doppelbindungen.

Von gut charakterisierten und leicht zugänglichen Sesquiterpenverbindungen der Cadinengruppe unterzogen wir dann folgende¹⁾ der Dehydrierung mit Schwefel: von Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$ das Calamen (aus Calmuswurzelöl), das Isozingiberen (dargestellt aus dem Zingiberen des Ingweröls) und das Selinen (aus Selleriesamenöl); von Sesquiterpenalkoholen $C_{15}H_{26}O$ das Eudesmol (aus Eucalyptusöl) und einen von uns aufgefundenen Alkohol im Java-Citronellöl; ferner den Alkohol $C_{15}H_{24}O$, das Calamenenol (aus Calmuswurzelöl). Die Alkohole können mit Schwefel direkt dehydriert werden, wobei zugleich Wasserabspaltung stattfindet; es wurden aber auch durch vorhergehende Dehydratation aus den Sesquiterpenalkoholen die Kohlenwasserstoffe hergestellt und dann diese — jeweils mit dem gleichen Resultat wie bei den Alkoholen — dehydriert. Während auf die Verbindungen $C_{15}H_{24}$ und $C_{15}H_{26}O$ drei Atome Schwefel zur Anwendung kamen, entsprechend den angenommenen Gleichungen: $C_{15}H_{24} + 3S \rightarrow C_{15}H_{18} + 3H_2S$ und $C_{15}H_{26}O + 3S \rightarrow C_{15}H_{18} + 3H_2S + H_2O$, wurde bei Calamenenol natürlich nach der Gleichung $C_{15}H_{24}O + 2S \rightarrow C_{15}H_{18} + 2H_2S + H_2O$ gearbeitet.

Aus allen erwähnten Verbindungen konnten über die Pikrate aus dem Dehydrierungsprodukt Naphtalinkohlenwasserstoffe erhalten werden.

Die Verbindungen des Calmuswurzelöls, das Isozingiberen und das Sesquiterpen aus dem Alkohol des Java-Citronellöls lieferten dabei den gleichen Naphtalinkohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$, den wir bei der Dehydrierung des Cadinens gewonnen hatten und für den wir die Bezeichnung Cadalin vorschlugen. Die Identität wurde durch Schmelzpunkt und Mischproben der Pikrate und Styphnate nachgewiesen.

Das Eudesmol und das Selinen ergaben dagegen anscheinend nach den Gleichungen:



¹⁾ Genauere Angaben über weitere Einzelheiten sind im speziellen Teil dieser Arbeit gegeben.

einen Naphtalinkohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$, der als Eudalin bezeichnet werden soll, und bei dessen Bildung eine Methylgruppe der Sesquiterpenverbindungen abgespalten wird¹⁾.

Es sei zunächst betont, dass alle Sesquiterpenfraktionen eines Öls jeweils den gleichen Naphtalinkörper ergaben und dass in keinem Fall Anzeichen für die Entstehung von Gemischen vorlagen. Aus zweierlei Gründen war es wichtig, diese Tatsache festzustellen. Sie zeigt einmal, dass die Sesquiterpenverbindungen aus jeder der von uns untersuchten Pflanzen, wenn sie auch teilweise aus Gemischen von in bezug auf die Lage der Doppelbindungen isomeren Körpern bestehen mögen, doch untereinander skelettidentisch sind. Weiter folgt daraus, dass die Abspaltung der einen Methylgruppe beim Selinen und Eudesmol nicht zufällig ist, sondern einem Konstitutionsprinzip dieser Verbindungen entspricht: die Methylgruppe besitzt wohl in dem hydrierten Ringsystem eine Lage, aus der sie beim Übergang in den aromatischen Zustand strukturmässig entfernt werden muss.

Das Eudalin ist gerade wie das Cadalin gegen Brom und Kaliumpermanganat in der Kälte völlig gesättigt und besitzt auch ähnliche physikalische Eigenschaften:

	Sdp.	d	n_D	M_D	EM_D	$E\Sigma_D$
Eudalin ²⁾	280—1°	0,9734	1,5847	63,31	3,21	1,74
Cadalin	291—2°	0,9792	1,5851	67,78	3,05	1,54

Bezüglich der spezif. Exaltation stimmt das Eudalin noch besser als das Cadalin mit den einfacheren Naphtalinkohlenwasserstoffen überein, für die nach *v. Auwers* und *Frühling*³⁾ $E\Sigma_D = 1,7—1,9$ gefunden wurde. Zum Nachweis des Eudalins wurden das gut kristallisierte und scharf schmelzende Pikrat und Styphnat benützt.

Die Konstitution des Cadalins konnte inzwischen durch Synthese⁴⁾ als 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-naphtalin (I) bestimmt werden. Auch die Abbaureaktionen des Cadalins stimmen mit dieser Formel gut

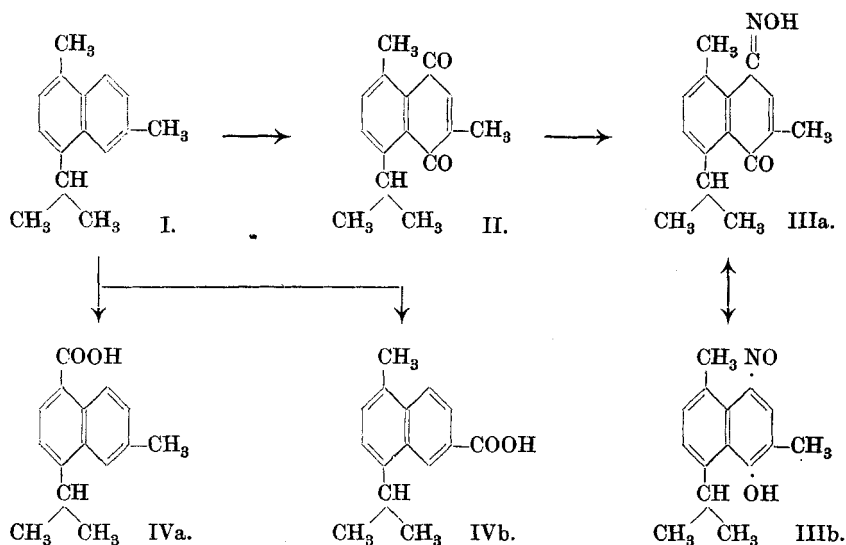
¹⁾ Vergl. die Analysen des Eudalins sowie seines Pikrats und Styphnats, die einwandfrei die Formel $C_{14}H_{16}$ bestätigen.

²⁾ Es sind hier die Daten des Eudalins aus Eudesmol angegeben. Über die ganz ähnlichen des Eudalins aus Selinen vergl. exp. Teil.

³⁾ A. 422, 201—2 (1921).

⁴⁾ Vergl. die folgende Abhandlung des einen von uns mit *C. F. Seidel*.

überein. Um einen Einblick in den Bau dieses Kohlenwasserstoffs zu gewinnen, schien uns nach in verschiedenen Richtungen durchgeführten Vorversuchen in erster Linie die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geeignet zu sein. Das Cadalin erwies sich dabei als ausserordentlich labil im Vergleich zu den einfachen Naphtalinkohlenwasserstoffen. *Bamberger* und *Hooker*¹⁾ machten die gleichen Beobachtungen bei der Oxydation des Retens (1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren), das im Gegensatz zum nicht substituierten Phenanthren bei den Abbaureaktionen unbeständige Produkte liefert. Infolge der dichteren Substitution erweist sich das Cadalin gegen Chromsäure noch empfindlicher als Reten. Während man aus Naphtalin und auch noch aus



Dimethylnaphtalinen²⁾ in guter Ausbeute krystallisierte α -Naphtochinone erhalten kann, entsteht aus Cadalin auch bei gelinder Behandlung mit Chromsäure ein flüssiges Gemisch, in dem die Anwesenheit von α -Naphtochinonen sowohl nach den Analysen wie auch nach der orangeroten Farbe des Wasserdampfdestillats vermutet werden kann. Ein Nachweis des α -Cadalinchinons (II) gelang nur über das krystallisierte Oxim (IIIa) (das natürlich auch tautomer als Nitrosonaphtol IIIb aufgefasst werden kann). In den höheren Fraktionen des Chinon-

¹⁾ A. 229, 108 (1885).

²⁾ Weissgerber und Kruber, B. 52, 346 (1919).

gemisches ist vielleicht auch noch ein Oxy- α -Cadalinchinon (hydroxyliert in der Isopropylgruppe) enthalten, das aber nicht in reinem Zustande gefasst werden konnte. Bei dieser Oxydation entsteht ferner ein Gemisch saurer Produkte, aus dem neben flüssigen wohl weitergehenden Abbauprodukten eine krystallisierte und leicht zu reinigende Naphtoësäure isoliert wurde, der von den beiden Möglichkeiten die Formel IVa zukommt¹⁾.

Durch die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen ist also nachgewiesen, dass die Untergruppe (2a) der bicyclischen Sesquiterpenverbindungen, die durch das spezif. Gewicht von ca. 0,917 ihrer Kohlenwasserstoffe charakterisiert ist, tatsächlich aus hydrierten Naphtalinen besteht. Weiter ist als sicher anzunehmen, dass diese Untergruppe mindestens zwei Abteilungen: die Cadalin- und die Eudalinabteilung umfasst. Die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ der Cadalinabteilung sind als Hexahydro-1,6-dimethyl-4-isopropyl-naphtaline zu betrachten. Es ist somit der erste Teil unseres für die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen aufgestellten Arbeitsplanes²⁾ — genaue Bestimmung des Kohlenstoffgerüsts an Hand aromatischer Grundkörper — bei dieser Abteilung erledigt. Die zweite Aufgabe — Ermittlung der Lage der Doppelbindungen bzw. der Hydroxylgruppen (bei den Sesquiterpenalkoholen) — wird von uns in verschiedenen Richtungen bearbeitet und wir behalten uns Mitteilungen darüber im Zusammenhange mit unserer Cadalinformel ausdrücklich vor.

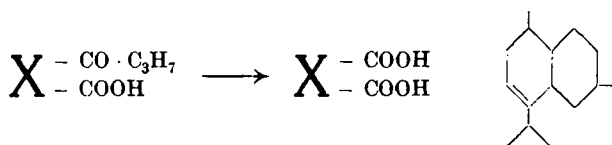
Während sich die Abbaureaktionen allein bei verschiedenen cyclischen Sesquiterpenverbindungen fast ausnahmslos als ungeeignet erwiesen haben für eine auch nur einigermaßen genauere Ermittlung der Konstitution derselben, wird bei Kenntnis der Anordnung der Kohlenstoffatome mit Hilfe passender Oxydations- und anderer Reaktionen leicht die relative Lage der Doppelbindungen und sauerstoffhaltigen Substituenten in der Molekel festgestellt werden können. Einige Fälle liegen schon jetzt auf Grund älterer Beobachtungen klar. So stellten z. B. *Semmler* und *Stenzel*³⁾ fest, dass aus dem tricyclischen Sesquiterpen Copaën — welches mit Chlorwasserstoff Cadinendichlorhydrat liefert, wonach sich seine Doppelbindung in der gleichen Lage wie eine der Doppelbindungen des Cadinens befinden muss — bei der Ozonisation eine Ketosäure entsteht, die bei der Oxydation mit Brom-

¹⁾ Der Beweis wird später in anderem Zusammenhange gebracht.

²⁾ Vergl. *Helv.* **4**, 506 (1921).

³⁾ *B.* **47**, 2555 (1914).

lauge drei Kohlenstoffatome verliert unter Bildung einer Dicarbonsäure. Es folgt daraus,



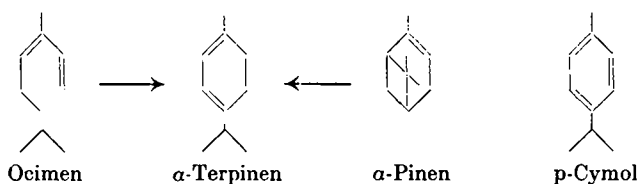
dass — wie schon *Semmler* und *Stenzel* angenommen haben — die eine Doppelbindung des Cadinens von der Isopropylgruppe ausgehen muss im Sinne obigen Formelbildes.

Wir haben dann weiter die Einwirkung von Schwefel auch auf andere Gruppen von Sesquiterpenverbindungen geprüft. Es interessierte uns dabei zunächst die Frage, ob etwa tricyclische Sesquiterpene unter Aufspaltung einer Ringbindung und monocyclische unter Bildung eines zweiten Ringes in Naphtalinkohlenwasserstoffe übergehen können. Über diese Versuche werden wir im Anschluss an eine grössere Serie von Dehydrierungen eingehender berichten. Vorläufig möchten wir nur einen Fall hervorheben. Das monocyclische Sesquiterpen Zingiberen (aus Ingweröl) liefert beim Behandeln mit Schwefel recht glatt Cadalin. Da früher *Semmler* und *Becker*¹⁾ durch Inversion mit Säuren Zingiberen in das bicyclische Isozingiberen umgewandelt hatten und wir aus letzterem Cadalin gewinnen konnten, so war damit schon für das Zingiberen die Anordnung der Kohlenstoffatome bestimmt. Das Ergebnis der Dehydrierung des Zingiberens ist aber trotzdem von einigem Interesse, weil es vielleicht hoffen lässt, dass auch andere monocyclische Sesquiterpenverbindungen, die durch Säuren keinen Ringschluss erleiden, mit Schwefel ins bicyclische System übergeführt werden könnten. Andererseits mahnt die Zingiberendehydrierung zur Vorsicht: nämlich, dass aus der etwaigen Bildung eines Naphtalinkohlenwasserstoffes aus irgend einem nicht genauer charakterisierten Sesquiterpen keineswegs ohne weiteres auf das Vorhandensein eines Naphtalinringes bei dem betreffenden Sesquiterpen geschlossen werden darf. Es würde aus einem solchen Befund zunächst nur folgen, dass die Anordnung der Kohlenstoffatome eine solche ist, dass ein Naphtalinring entstehen kann. Erst die genaue Ermittlung der Zahl der ursprünglich in der Sesquiterpenverbindung vorhandenen Ringe wird im allgemeinen erlauben, den Dehydrierungsprozess richtig zu deuten.

¹⁾ B. 46, 1814 (1913).

C. Über Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe.
Vervollständigung der Systematik.

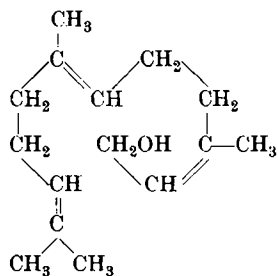
Bei den Monoterpenen sind Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Gruppen wie auch zwischen den einzelnen Vertretern derselben überaus zahlreich; es lassen sich sogar fast alle bekannten Terpene, meist auch über ähnliche Zwischenphasen, in eine besonders stabile Endform, das Gemisch von α - und γ -Terpinen überführen.



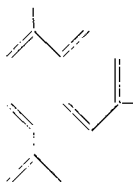
Man kennt zwar auch bei den Sesquiterpenen zahlreiche Isomerisierungen (Neubildungen von Ringen, Änderungen des Ringsystems bei gleichbleibender Ringzahl, Ringaufspaltungen); es ist aber bisher nur in vereinzelten Fällen gelungen, ein in der Natur vorkommendes Sesquiterpen in ein anderes bekanntes umzuwandeln. Ferner konnte ziemlich oft eine Sesquiterpenverbindung in verschiedenen ätherischen Ölen nachgewiesen werden, wie auch manchmal zwischen einzelnen Sesquiterpenverbindungen des gleichen Öls Zusammenhänge aufgedeckt wurden, aber Beziehungen zwischen untereinander verschiedenen Verbindungen, die nicht der gleichen Pflanze entstammen, blieben doch wieder auf wenige Fälle beschränkt. Und alle diese Beziehungen und Zusammenhänge sind infolge unserer Unkenntnis über die Konstitution der Sesquiterpene in ihrem Mechanismus sehr wenig aufgeklärt.

Bei dem komplizierteren Bau der Sesquiterpene ist auch kaum zu erwarten, dass sich zwischen den verschiedenen Vertretern so zahlreiche direkte und auf so einfachen Reaktionen beruhende Beziehungen werden knüpfen lassen wie bei den einfacher gebauten Terpenen.

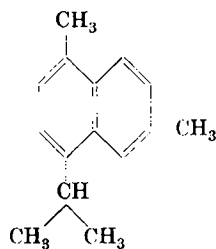
Ein allgemeiner Zusammenhang anderer Art — nämlich bezüglich der Anordnung des Kohlenstoffgerüsts in der Molekel — wird auf Grund unserer Dehydrierungsoperationen, im Zusammenhang mit einzelnen, von früher her bekannten Tatsachen jetzt schon angebahnt. Ein Blick auf die Formel des Farnesols (angeordnet in ringförmiger Form analog der Schreibweise der obigen Formel des Ocimens) und des Cadalins zeigt, dass diese Verbindungen zueinander in der gleichen



Farnesol



Aufbau aus
3 Isoprenmolekeln



Cadalin

Beziehung stehen, wie die aliphatischen Terpene zum p-Cymol. Da ferner nachgewiesen wurde, dass das Cadalin nicht nur den Grundkörper verschiedener bicyclischer Sesquiterpenverbindungen, sondern auch des monocyclischen Zingiberens und des tricyclischen Copaëns darstellt, ist somit das gleiche Kohlenstoffgerüst in allen Gruppen der Sesquiterpene anzutreffen. *Dadurch wurde zum erstenmal in übersichtlicher Weise die Analogie im Bau einer grösseren Reihe von Sesquiterpenverbindungen nicht nur untereinander, sondern auch mit den Terpenen klargestellt.* Die Grundlinie im Bau ist in beiden Fällen die *regelmässige Aneinanderlagerung von Isoprenmolekeln* (meistens unter Bildung eines p-Cymolgerüsts).

Man wird wohl nicht sehr fehlgehen, wenn man annimmt, dass manche monocyclische Sesquiterpenverbindungen eine Zwischenphase des schematischen Übergangs des Farnesols zum Cadinen darstellen werden, während bei tricyclischen noch eine weitere Ringbindung zum Naphtalinring dazu kommen wird.

In nebenstehender Tabelle sind nochmals der besseren Übersicht halber die zum Cadinen- und die zum Eudesmoltypus¹⁾ gehörenden Verbindungen in das System der Sesquiterpene eingeordnet. Erst nähere Untersuchungen werden uns zeigen können, wieweit auch dem Eudesmoltypus ein allgemeineres Aufbauprinzip zugrunde liegt.

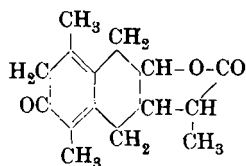
Die Struktur der Sesquiterpenverbindungen des Cadinentypus lässt jetzt schon erkennen, dass dieselben einen Übergang bilden von den einfachen Terpenen zur Diterpenreihe²⁾ (Abietinsäure) und zum Kautschuk, der als höchstes Glied der Terpenverbindungen mit den anderen durch das gleiche Aufbauprinzip — Aneinanderlagerung von

¹⁾ Da das Eudalin nur 14 Kohlenstoffatome aufweist, wählten wir zur Bezeichnung des Typus die betreffende Sesquiterpenverbindung.

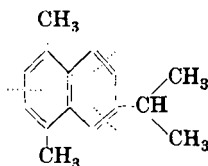
²⁾ Vergl. die eingehenderen Ausführungen dazu, S. 316.

Gruppen	Untergruppen	Cadinentypus	Eudesmoltypus
1. Tricyclische	a) Cedren- b) α -Santalen- c) Copaën-	— — $C_{15}H_{24}$: Copaën	— — —
2. Bicyclische	a) hydr. Naphtalinverb. b) Terpenartige Verb.	$C_{15}H_{24}$: Cadinen, Calamen $C_{15}H_{26}O$: Cadinol ¹⁾ , Alkohol i. Java-Citronellöl $C_{15}H_{24}O$: Calamenenol	$C_{15}H_{24}$: Selinen $C_{15}H_{26}O$: Eudesmol —
3. Monocyclische	(keine Untergruppen)	$C_{15}H_{24}$: Zingiberen $C_{15}H_{26}O$: Zingiberol ²⁾	—
4. Aliphatische	(keine Untergruppen)	$C_{15}H_{26}O$: Farnesol	—

Isoprenresten — verbunden ist. Den gleichen Bau zeigt auch das Gerüst des Santonins, das als Derivat des noch unbekannten, mit dem Cadalin isomeren 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphtalins nicht mehr eine gesonderte Stellung unter den Naturkörpern einnimmt, sondern nach



Santonin nach Cannizzaro und Gucci³⁾



obiger Formel zur Gruppe 2a der Sesquiterpenverbindungen einzuordnen ist.

¹⁾ Vergl. Semmler und Jonas, B. **47**, 2073 (1914).

²⁾ Die Angaben von Brooks, Am. Soc. **38**, 430 (1916) lassen allerdings nicht erkennen, ob das Zingiberen monocyclisch oder bicyclisch ist.

³⁾ Für unsere Betrachtungsweise ist es vorläufig gleichgültig, ob man diese oder eine andere Lage der Doppelbindungen und der Ketongruppe im Santonin annimmt.

Spezieller Teil.

I. Dehydrierung von Terpenen mit Schwefel.

1. Limonen. 45 gr Limonen wurden mit 11 gr Schwefelpulver am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht, bis nach dem Erkalten aus dem Öl kein Schwefel mehr auskrystallisierte. Beim Destillieren des Reaktionsprodukts geht ein unscharf von 60—130° (11 mm) siedendes Produkt über, das sich zum Teil in verdünnter Natronlauge löst und Thiophenolgeruch¹⁾ aufweist. Die Hauptmenge des Öls besteht aus über 80° (11 mm) siedenden Produkten, die nicht näher untersucht wurden. Der unter 80° siedende Anteil wurde mit überschüssiger wässriger Permanganatlösung zur Entfernung der ungesättigten Beimengungen geschüttelt. Das mit Äther ausgezogene Öl siedet beim Destillieren über Natrium einheitlich bei 60—61° (11 mm), $n_D = 1,488^2)$, Ausbeute höchstens 15%. Bei der Oxydation einer Probe des so erhaltenen p-Cymols mit verdünnter Permanganatlösung am Wasserbade nach der Vorschrift von Wallach³⁾ wird die p-Oxyisopropylbenzoësäure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 156° schmolz (entsprechend den Literaturangaben).

2. Terpinen. Durch Kochen von Limonen mit alkoholischer Schwefelsäure hergestelltes Terpinen wurde wie oben beschrieben mit Schwefel behandelt. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes siedet bei 60—70° (11 mm). Von den höher bis gegen 130° (11 mm) siedenden Anteilen wurden nur geringe Mengen erhalten. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind die gleichen wie die aus Limonen gewonnenen. So siedet das p-Cymol (Ausbeute ca. 50%) nach der Reinigung bei 60—61° (11 mm), $n_D = 1,486$ und liefert bei der Oxydation mit Permanganat reine p-Oxyisopropylbenzoësäure.

II. Gewinnung des Cadalins $C_{15}H_{18}$.

Zur Reindarstellung des Cadalins.

Das nach der früher⁴⁾ beschriebenen Vorschrift durch Erhitzen von Cadinen mit Schwefel gewonnene rohe Cadalin lässt sich durch

¹⁾ Nach W. Friedmann, D.R.P. 296 986 (C. 1917, I. 717) entstehen aus Cyclohexanen beim Erhitzen mit Schwefel unter Druck Thiophenole.

²⁾ Nach Gildemeister, Äther. Öle, I. 299 (1910) liegt bei p-Cymolpräparaten verschiedener Herkunft n_D zwischen 1,48 und 1,49.

³⁾ A. 264, 10 (1891).

⁴⁾ Helv. 4, 508 (1921).

mehrmalige Destillation über Natrium nur dann völlig schwefelfrei gewinnen, wenn von reinem aus dem Dichlorhydrat regenerierten Cadinen ausgegangen wurde. Bei der Dehydrierung der gesamten Cadinenfraktion¹⁾ des afrikanischen Copaivabalsamöls sowie auch bei den unten beschriebenen Herstellungen des Cadalins aus anderen Sesquiterpenverbindungen wird gewöhnlich ein stark schwefelhaltiges Rohprodukt erhalten, das erst durch oftmaliges Destillieren im Vakuum über Kalium schwefelfrei wird, wobei aber auch ein beträchtlicher Teil des ursprünglich vorhandenen Cadalins zerstört wird.

Um aus den Rohprodukten möglichst vollständig das reine Cadalin zu isolieren, wurde daher in der Regel nur einmal über Natrium destilliert und dann das ganze Destillat durch Versetzen mit der entsprechenden Menge heiss gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung ins Pikrat umgewandelt. Dieses ist fast immer schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol so rein (Smp. 114—115°), dass es beim Zerlegen mit Ammoniak schwefelfreies scharf siedendes Cadalin liefert.

Erhitzen von Tetrahydrocadinen mit Schwefel.

Aus dem krystallisierten Dichlorhydrat regeneriertes Cadinen wurde durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff in alkoholischer Lösung in die Tetrahydroverbindung umgewandelt, deren Daten (Sdp. 127—128° bei 14 mm, $d_{15} = 0,8883$, $n_D^{18} = 1,4802$) mit den von Semmler und Jonas²⁾ angegebenen übereinstimmen.

6,2 gr des Tetrahydrocadinens wurden mit 4,9 gr Schwefel, entsprechend der Gleichung $C_{15}H_{28} + 5S \rightarrow C_{15}H_{18}$, einige Stunden auf 200—260° bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt. Bei der Destillation siedet fast das ganze übergehende Produkt (etwa 4 gr) bei 125—130° (14 mm). Auch der höchst siedende Anteil gibt kein Pikrat. Nach der Reinigung durch Destillieren über Natrium erweist sich die Hauptmenge durch ihre Daten als unverändertes Tetrahydrocadinen: Sdp. 128—130° (14 mm), $d_4^{20} = 0,8860$, $n_D^{21} = 1,4809$. Das Produkt ist auch gesättigt gegenüber Brom und Kaliumpermanganat.

Dehydrierung der Sesquiterpenverbindungen des Calmusöls zum Cadalin.

Bei der Fraktionierung des Calmuswurzelöls der Firma Schimmel & Cie. wurden die von Semmler und Spornitz³⁾ aus einem Öl gleicher

¹⁾ Helv. 4, 509 (1921).

²⁾ B. 47, 2076 (1914).

³⁾ B. 46, 3701 (1913).

Herkunft beschriebenen Fraktionen erhalten. 200 gr des Handelsöls lieferten uns, bei 14 mm destilliert, 20 gr vom Sdp. 120—140° und 135 gr von 140—170°.

1. Calamen $C_{15}H_{24}$. Dieses Sesquiterpen wurde aus dem durch weiteres Fraktionieren erhaltenen, bei 125—132° (14 mm) siedenden Anteil nach der Vorschrift von *Semmler* und *Spornitz*¹⁾ (durch Destillieren über Natrium und partielles Oxydieren mit Permanganat) gewonnen. Es besass folgende Daten: Sdp. 127—130° (14 mm), $d_{15}^{15} = 0,9231$, $n_D^{19} = 1,5023$.

2,2 gr des Calamens wurden mit 1,1 gr Schwefel einige Stunden von 200—260° erhitzt und hierauf im Vakuum destilliert. Das gesamte Produkt wurde zweimal über Natrium destilliert, wonach es bei 150° bis 160° (12 mm) siedet. Die erhaltenen 0,5 gr Öl wurden ins Pikrat umgewandelt, das roh bei 111—112° schmilzt und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Smp. 114—115° des reinen Cadalinpikrats²⁾ aufweist, mit dem es nach der Mischprobe identisch ist. Mit Trinitroresorcin konnte aus dem gleichen Dehydrierungsprodukt das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 139° schmelzende Cadalinstyphnat gewonnen werden, das mit dem entsprechenden Produkt aus Cadinen²⁾ gemischt keine Depression zeigt.

2. Calamenen $C_{15}H_{22}$. Durch kurzes Aufkochen der von 150—160° (14 mm) siedenden Fraktion des Calmusöls, die nach *Semmler* und *Spornitz*³⁾ aus dem Calamenenol besteht, mit konzentrierter Ameisensäure wurde nach zweimaligem Destillieren über Natrium ein Calamenen mit folgenden Daten erhalten: Sdp. 136—140° (12 mm), $d_4^{16} = 0,942$, $n_D^{16} = 1,5239$.

43 gr dieses Kohlenwasserstoffs ergaben beim Erhitzen mit 13,6 gr Schwefel und nachfolgendem Destillieren je 12,5 gr einer bei 125—150° und einer bei 150—160° (13 mm) siedenden Fraktion. Aus letzterem Öl wurde ein Pikrat und Styphnat erhalten, die nach Smp. und Mischprobe mit den entsprechenden Cadalinderivaten aus Cadinen vollständig identisch waren.

3. Calamenenol $C_{15}H_{24}O$. Die von 160—165° (13 mm) siedende Fraktion des Calmusöls, enthaltend unreines Calamenenol, ergab beim Erhitzen von 17 gr derselben mit 5 gr Schwefel und Destillieren des Dehydrierungsprodukts über Natrium 1,5 gr Cadalin, das als Pikrat identifiziert wurde.

¹⁾ B. 46, 3703 (1913).

²⁾ Helv. 4, 509 (1921).

³⁾ B. 46, 3704—6 (1913).

Überführung des Zingiberens $C_{15}H_{24}$ ins Cadalin.

Aus 200 gr Ingweröl der Firma *Schimmel & Cie.* konnte durch mehrmaliges Fraktionieren schliesslich (über Natrium) 99 gr Zingiberen mit folgenden Daten gewonnen werden: Sdp. 137–139° (17 mm), $d_4^{16} = 0,8733$, $n_D^{16} = 1,4984$, $\alpha_D = -60^\circ$, die mit den Angaben von *v. Soden* und *Rojahn*¹⁾ sowie *Schreiner* und *Kremers*²⁾ gut übereinstimmen.

10,8 gr des Zingiberens wurden mit 5,1 gr Schwefel einige Stunden von 180–250° erhitzt, im Vakuum destilliert und das erhaltene Öl über Natrium destilliert, wobei 0,8 gr vom Sdp. bis 150° (15 mm) und 3,4 gr vom Sdp. 150–160° (15 mm) erhalten wurden. Durch Versetzen der letzteren Fraktion mit 2,5 gr Pikrinsäure wurde ein Pikrat gewonnen, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 115° schmolz und nach der Mischprobe mit dem Cadalinpikrat identisch war. Zur weiteren Sicherstellung dieses Ergebnisses wurde aus dem Pikrat durch Erwärmen mit Ammoniak das Cadalin regeneriert und durch Überführung ins Styphnat, das bei 139° schmolz und mit Cadalinstyphnat aus Cadinen gemischt keine Depression zeigt, nochmals identifiziert.

Dehydrierung des Iso-zingiberens $C_{15}H_{24}$ zum Cadalin.

Das Iso-zingiberen wurde nach der Vorschrift von *Semmler* und *Becker*³⁾ durch gelinde Behandlung des Zingiberens mit Eisessig-Schwefelsäure hergestellt. Durch Fraktionieren über Natrium wurde ein in der Hauptmenge bei ca. 138° (20 mm) siedendes Produkt ($d_4^{20} = 0,9070$, $n_D^{20} = 1,5030$) erhalten.

8,7 gr Iso-zingiberen mit 4,1 gr Schwefel dehydriert, ergaben nach dem Reinigen des Rohprodukts über Natrium 2,5 gr des Cadalins vom Sdp. 155–160° (15 mm), das durch die Überführung ins Pikrat (Smp. und Mischprobe 115°) identifiziert wurde. Der daraus durch Ammoniak regenerierte Kohlenwasserstoff siedet bei 157° (15 mm), $n_D^{20} = 1,5834$ und liefert mit Trinitroresorcin das Cadalinstyphnat vom Smp. und Mischprobe 139°.

Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ vom Cadalintypus im Java-Citronellöl.

In den höher siedenden Anteilen des Java-Citronellöls findet sich nach den Angaben von *Semmler* und *Spornitz*⁴⁾ ein aliphatisches Sesqui-

¹⁾ Pharm. Ztg. **45**, 414 (1900).

³⁾ B. **46**, 1817 (1913).

²⁾ Pharm. Arch. **4**, 63 (1901).

⁴⁾ B. **46**, 4025 (1913).

terpen vor. Ausserdem konnten sie in diesem Öle noch einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ nachweisen, dessen physikalische Konstanten nicht angegeben werden; bezüglich seiner Eigenschaften wird nur erwähnt, dass er tertiär sei, konjugierte Doppelbindungen besitze und zur Invertierung neige.

Im Nachlaufe eines Java-Citronellöls, das uns die Firma *M. Naef & Cie.* in Genf zur Verfügung stellte, konnten wir grössere Mengen eines Gemisches mindestens zweier Sesquiterpenalkohole feststellen, über deren eingehendere Untersuchung noch später berichtet werden soll. Im folgenden wollen wir nur auf die Gewinnung von Cadalin aus dieser Sesquiterpenalkohol-Fraktion eingehen.

Eine bei ca. 150° (12 mm) siedende, sehr dickflüssige, farblose Fraktion besass folgende Daten:

$$d_4^{17} = 0,952 \quad n_D^{17} = 1,502 \quad M_D = 68,84$$

$$M_D \text{ ber. f. } C_{15}H_{26}O \quad \bar{1} = 68,12$$

$$M_D \text{ „ „ } C_{15}H_{26}O \quad \bar{2} = 69,85$$

0,1417 gr Subst. gaben 0,4212 gr CO_2 und 0,1505 gr H_2O

$C_{15}H_{26}O$ Ber. C 81,08 H 11,71 %

Gef. „ 81,12 H 11,88 %

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid lieferte dieses Öl hauptsächlich ein Sesquiterpengemisch, das über Natrium destilliert zwischen 125 und 138° (12 mm) siedete und noch eingehender untersucht wird. Das höher siedende Sesquiterpen, das noch nicht völlig frei vom tiefer siedenden war, hatte folgende Konstanten:

$$\text{Sdp. } 133\text{--}138^{\circ} \text{ (12 mm)} \quad d_4^{17} = 0,9109 \quad n_D^{17} = 1,5072 \quad M_D = 66,68$$

$$M_D \text{ ber. f. } C_{15}H_{24} \quad \bar{2} = 66,14$$

0,1375 gr Subst. gaben 0,4454 gr CO_2 und 0,1463 gr H_2O

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,24 H 11,77 %

Gef. „ 88,39 „ 11,91 %

Diese Daten nähern sich sehr den bicyclischen Sesquiterpenen, die beim Erhitzen mit Schwefel Naphtalinkohlenwasserstoff gaben. 10 gr dieses Sesquiterpens wurden mit 4,7 gr Schwefel einige Stunden auf $180\text{--}250^{\circ}$ erhitzt und das daraus durch Destillation im Vakuum erhaltene Produkt wurde einmal über Natrium destilliert. Das hauptsächlich zwischen $150\text{--}160^{\circ}$ (12 mm) siedende Öl (= 4,3 gr) ergab in guter Ausbeute (entsprechend mindestens 30 % des Sesquiterpens)

Cadalinpikrat, das nach Smp. und Mischprobe 114° mit dem aus Cadinen erhaltenen Präparat identisch war. Das aus dem Pikrat durch Ammoniak regenerierte Cadalin konnte ins reine Cadalinstyphnat übergeführt werden (Smp. und Mischprobe 139°).

III. Gewinnung des Eudalins $C_{14}H_{16}$.

Dehydrierung des Eudesmols $C_{15}H_{26}O$ und Eudesmens $C_{15}H_{24}$ zu Eudalin $C_{14}H_{16}$.

In den hochsiedenden Anteilen zahlreicher Eucalyptusarten ist von *Baker* und *Smith*¹⁾ der bei 79—80° schmelzende Alkohol Eudesmol aufgefunden worden, der von *Semmler* und *Tobias*²⁾ als bicyclischer Sesquiterpenalkohol erkannt wurde.

20 gr krystallisiertes Eudesmol³⁾, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 79° schmolz, wurde mit 8,4 gr Schwefel während drei Stunden im Ölbade von 180—250° erhitzt. Gleich am Anfang des Erhitzens spaltet sich neben Schwefelwasserstoff auch Wasser ab. Das bei 15 mm von 120—155° siedende Dehydrierungsprodukt wurde einmal über Natrium destilliert, wobei je 3 gr einer bei 125—140° und einer bei 140—150° (12 mm) siedenden, schwach gefärbten Flüssigkeit erhalten wurde. Dieselbe ist noch schwefelhaltig und wird erst bei wiederholtem Destillieren über Kalium schwefelfrei; da aber durch diese Reinigung auch der entstandene Naphtalinkohlenwasserstoff so gut wie vollständig zerstört wird, wurde das nur einmal über Natrium destillierte Rohprodukt direkt ins Pikrat verwandelt. Um die Zusammensetzung des Dehydrierungsproduktes kennen zu lernen und hauptsächlich um vielleicht vorhandene Gemische von Naphtalinkohlenwasserstoffen leichter trennen zu können, wurden die beiden oben erwähnten Fraktionen mit geringen Mengen alkoholischer Pikrinsäure versetzt und die Lösungen in Schalen verdunsten gelassen, wobei sich am Rande das Pikrat absetzte. Die Operation wurde so lange wiederholt, als noch Pikratbildung eintritt. Ausser der bei den letzten Zusätzen unverändert zurückgewonnenen Pikrinsäure konnte nur ein einziges Pikrat vom Smp. ca. 88° im rohen Zustande erhalten werden,

¹⁾ Vergl. die Angaben bei *Semmler*, Äther. Öle, III. 806 (1906); ferner Ber. von *Schimmel & Cie.* 1912, II. 60; 1913, II. 53; 1915, II. 16.

²⁾ B. 46, 2026 (1913); vergl. auch *Semmler* und *Risse*, B. 46, 2303 (1913).

³⁾ Dasselbe verdanken wir der Firma *Schimmel & Cie.*

und zwar wurden vom gesamten Dehydrierungsgemisch etwa 4 gr Pikrinsäure verbraucht, entsprechend 3,2 gr Eudalin $C_{14}H_{16}$ (20 % der theoret. Ausbeute). Das Pikrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 90—91° und änderte bei weiterem Umlösen seinen Smp. nicht mehr.

Wir hatten auch eine rohe eudesmolhaltige Fraktion eines Eucalyptusöls von *Schimmel & Cie.* vom Sdp. 155—165° (12 mm) der Dehydrierung unterworfen und dabei, wenn auch in etwas schlechterer Ausbeute als ausgehend von reinem Eudesmol, ein mit obigem identisches Eudalinpikrat erhalten. Ebenso wurde Eudalinpikrat gewonnen beim Behandeln der tiefer (von ca. 140°, 15 mm an) und höher (bis ca. 170°, 15 mm) siedenden Fraktionen des gleichen Eucalyptusöls.

Ferner stellten wir uns aus diesen eudesmolhaltigen Fraktionen durch einviertelstündiges Kochen mit konzentrierter Ameisensäure im Ölbade Eudesmen $C_{15}H_{24}$ her, das nach dem Destillieren über Natrium folgende Daten aufwies: Sdp. 132—136° (15 mm), $d_4^{20} = 0,9175$, $n_D^{19} = 1,5134$, $\alpha_D = + 52,6^\circ$. Beim Erhitzen von 71,6 gr dieses Eudesmens mit 33,6 gr Schwefel im Ölbade während fünf Stunden von 180° bis 250° wurde durch Destillation im Vakuum 33 gr rohes Dehydrierungsgemisch erhalten. Dasselbe ergibt nach einmaligem Reinigen über Natrium 8 gr einer von 120—140° und 17 gr einer von 140—155° (15 mm) siedenden Fraktion. Die Ausbeute an Eudalinpikrat entspricht auch bei diesem Versuch etwa 20 % der theoretischen Menge.

Bei der Herstellung grösserer Mengen Eudalin ist es vorteilhaft, das Eudesmol zuerst in Eudesmen überzuführen, da so beim Erhitzen mit Schwefel das lästige Stossen infolge der Wasserabspaltung vermieden wird.

Über das Eudalin $C_{14}H_{16}$ aus Eudesmol.

Das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte, bei 90—91° schmelzende Eudalinpikrat wurde durch Erwärmen mit starkem, wässrigen Ammoniak am Wasserbade zerlegt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und hierauf im Vakuum destilliert. Nach nochmaliger Destillation über Natrium siedet die gesamte Menge des Eudalins bei etwa 142—143° (12 mm) als leichtflüssiges, farbloses, schwefel-

freies Öl, das sich gegenüber Brom und Kaliumpermanganat indifferent verhält. Bei 720 mm liegt der Sdp. bei 280—281°;

$$d_4^{17} = 0,9734 \quad n_D^{17} = 1,5847 \quad M_D = 63,31$$

M_D ber. f. $C_{14}H_{16}$ $\frac{5}{5} = 60,11$, wonach sich ergibt f. $EM_D = 3,21$ und $E\Sigma_D = 1,74$

Bei den beiden ersten Analysen wurde mit Kupferoxyd, bei den anderen mit Bleichromat verbrannt.

0,0953 gr Subst. gaben 0,3193 gr CO ₂ und 0,0731 gr H ₂ O	
0,0857 gr Subst. gaben 0,2867 gr „ und 0,0673 gr „	
0,1768 gr Subst. gaben 0,5915 gr „ und 0,1399 gr „	
0,1272 gr Subst. gaben 0,4265 gr „ und 0,1014 gr „	
$C_{14}H_{16}$ Ber. C 91,26	H 8,76 %
$C_{15}H_{18}$ „ „ 90,84	„ 9,16 %
Gef. „ 91,41; 91,28; 91,28; 91,47	„ 8,59; 8,79; 8,86; 8,92 %

Pikrat. Die Komponenten wurden in heissgesättigter alkoholischer Lösung gemischt, und die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Smp. der (im Gegensatz zum dunkler orangegefärbten Cadalinpikrat) hell gelb-orangen Nadeln liegt scharf bei 90—91°.

0,1709 gr Subst. gaben 0,3645 gr CO ₂ und 0,0753 gr H ₂ O	
0,1185 gr Subst. gaben 0,2529 gr „ und 0,0500 gr „	
0,1204 gr Subst. gaben 11,3 cm ³ N ₂ (16,5°, 726 mm)	
$C_{20}H_{19}O_7N_3$ Ber. C 58,09	H 4,62 N 10,16 %
$C_{21}H_{21}O_7N_3$ „ „ 59,02	„ 4,92 „ 9,83 %
Gef. „ 58,21; 58,21	„ 4,93; 4,72 „ 10,58 %

Styphnat. Das analysenreine Eudalin wurde in heisser alkoholischer Lösung mit der molekularen Menge Trinitroresorcin gemischt und das abgeschiedene Styphnat aus Alkohol umkrystallisiert. Der Smp. 119—120° der gelben Nadeln (heller als das Cadalinstyphnat) ändert sich bei nochmaligem Umkrystallisieren nicht.

0,1580 gr Subst. gaben 0,3239 gr CO ₂ und 0,0654 gr H ₂ O	
0,1587 gr Subst. gaben 0,3254 gr „ und 0,0673 gr „	
$C_{20}H_{19}O_8N_3$ Ber. C 55,91	H 4,47 %
$C_{21}H_{21}O_8N_3$ „ „ 56,85	„ 4,78 %
Gef. „ 55,93; 55,93	„ 4,63; 4,74 %

Dehydrierung des Selinens $C_{15}H_{24}$ zum Eudalin $C_{14}H_{16}$.

Ciamician und Silber¹⁾ fanden im Selleriesamenöl unter anderen Verbindungen ein Sesquiterpen vor, das später im Laboratorium der

¹⁾ B. 30, 496 (1897).

Firma *Schimmel & Cie.*¹⁾ untersucht und durch sein bei 72—74° schmelzendes Dichlorhydrat charakterisiert wurde. Eine genauere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs stammt von *Semmler* und *Risse*²⁾, die nachweisen konnten, dass das Selinen bei sonst gänzlich unbekanntem Bau wahrscheinlich eine Methylen- und eine Isopropenylgruppe aufweist.

Aus 600 gr Selleriesamenöl von *Schimmel & Cie.* wurden die bei 120—140° (16 mm) siedenden Anteile herausfraktioniert und schliesslich durch mehrmaliges Destillieren über Natrium 32 gr Selinen mit folgenden Daten erhalten: Sdp. 135° (16 mm), $d_4^{20} = 0,9140$, $n_D^{20} = 1,5042$, $\alpha_D = +34^\circ$.

Sowohl aus diesem reinen Selinen, wie auch aus dem Vor- und Nachlauf desselben erhält man beim Erhitzen mit Schwefel in der üblichen Weise etwa 60 % destilliertes, rohes Dehydrierungsgemisch, das durch einmalige Destillation über Natrium gereinigt wurde, wobei etwa die Hälfte als bei 130—150° (12 mm) siedendes Öl gewonnen wird. Versucht man dieses durch oftmaliges Destillieren über Natrium und Kalium völlig von Schwefel zu befreien, so tritt, wie auch sonst beobachtet wurde, gleichzeitig Zerstörung des entstandenen Naphtalin-kohlenwasserstoffs ein. Um diesen zu isolieren, wird das nur einmal über Natrium gereinigte Produkt mit dem halben Gewicht Pikrinsäure in heisser alkoholischer Lösung versetzt. Beim Erkalten krystallisiert ziemlich reines Eudalinpikrat aus, das bei ca. 88° schmilzt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird das reine, bei 90—91° schmelzende Pikrat erhalten, das nach der Mischprobe mit dem Eudalinpikrat aus Eudesmol identisch ist. Die Ausbeute beträgt etwa 10 % der Theorie. Die Ergebnisse bei der Dehydrierung des aus dem krystallisierten Dichlorhydrat des Selinens regenerierten α -Selinens³⁾ waren ganz analog.

Das aus dem Pikrat durch Ammoniak regenerierte Eudalin zeigte in allen Eigenschaften völlige Übereinstimmung mit dem Eudalin aus Eudesmol. Nach einmaligem Destillieren über Natrium wurden folgende Daten beobachtet:

$$\text{Sdp. } 142^\circ \text{ (12 mm)} \quad d_4^{16} = 0,9747 \quad n_D^{16} = 1,5850 \quad M_D = 63,25$$

$$M_D \text{ ber. f. } C_{14}H_{16} \cdot 5 = 60,11, \text{ wonach sich ergibt f. } EM_D = 3,14 \text{ und für } EZ_D = 1,65$$

¹⁾ Ber. von *Schimmel & Cie.*, 1910, I. 95.

²⁾ B. 45, 3301, 3725 (1912).

³⁾ Vergl. *Semmler* und *Risse*, B. 45, 2726 (1912).

Das schwefelfreie, gegen Brom und Kaliumpermanganat völlig gesättigte Produkt ergab wieder das gleiche Pikrat. Mit Trinitroresorcin wurde das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 119—120° schmelzende Eudalinstyphnat erhalten, das gemischt mit dem Styphnat aus Eudesmol keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

Pikrinsäurebestimmung im Eudalinpikrat. 0,3586 gr des Pikrats wurden mit verdünntem Ammoniak in einer Glasschale am Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Kohlenwasserstoff wird dabei verflüchtigt, denn das als Rückstand zurückbleibende Ammoniumpikrat löst sich klar in Wasser auf. Bei zweistündigem Erwärmen desselben am kochenden Wasserbade wird Gewichtskonstanz erreicht. Es wurden so 0,2134 gr Ammoniumpikrat erhalten.

$C_{14}H_{16} \cdot C_6H_3O_7N_3$	Pikrinsäure	Ber. 55,43 %
$C_{15}H_{18} \cdot C_6H_3O_7N_3$	„	„ 53,62 %
	„	Gef. 55,40 %

Trinitroresorcinbestimmung im Eudalinstyphnat.

0,1616 gr Styphnat ergaben in gleicher Weise

0,1048 gr Diammoniumstyphnat.

$C_{14}H_{16} \cdot C_6H_3O_5N_3$	Trinitroresorcin	Ber. 57,11 %
$C_{15}H_{18} \cdot C_6H_3O_5N_3$	„	„ 55,31 %
	„	Gef. 56,96 %

IV. Oxydation des Cadalins mit Chromsäure.

Oxydation des Cadalins mit Chromsäure.

Nachdem einige Vorversuche zeigten, dass die günstigsten Ergebnisse erzielt wurden, wenn bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet wird, wählten wir schliesslich folgende Arbeitsweise.

41 gr von übers Pikrat gereinigtem Cadalin wurden in 200 cm³ Eisessig und 10 cm³ Wasser gelöst und unter Rühren mit der Turbine während drei Stunden eine Lösung von 64 gr Chromtrioxyd in 64 cm³ 80proz. Essigsäure allmählich bei 40—45° zugetropft. Es wird hierauf noch bis zur reinen Grünfärbung der Lösung etwa 1—2 Stunden weiter bei der gleichen Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Oxydationsgemisch in 1½ Liter Wasser gegossen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird hierauf zunächst mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und festem, gepulvertem Bicarbonat bis zur Übersättigung der Essigsäure versetzt. Beim Ansäuern dieser Bicarbonatlösung mit Salzsäure werden nur geringe Mengen eines nicht näher untersuchten Öls abgeschieden, auch tritt dabei der Geruch von Isobuttersäure auf.

Die ätherische Lösung der Oxydationsprodukte wurde dann weiter mehrmals mit 5-proz. Kalilauge ausgezogen. Beim Ansäuern der Lauge mit Salzsäure fällt die krystallisierte, mit wenig Harz verunreinigte Methyl-isopropyl-naphtoësäure¹⁾ (Formel IVa) aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. In der ätherischen Lösung bleibt noch etwas unverändertes Cadalin und ein Gemisch neutraler Oxydationsprodukte gelöst¹⁾).

Bei der Verarbeitung von 86 gr Cadalin in drei Portionen wurde so etwa 45 gr der neutralen Produkte und 12 gr der Naphtoësäure erhalten. Der noch fehlende Rest der Oxydationsprodukte wird beim Extrahieren der sauren Lösungen von obiger Aufarbeitung mit Äther als dunkle, zähe Masse gewonnen, die nicht näher untersucht wurde.

6-Methyl-4-isopropyl-1-naphtoësäure (Formel IVa).

Die rohe Säure kann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden. Sie wird so in schwach grünlich gefärbten Blättchen erhalten, die bei 161—162° schmelzen und in Äther, Benzol und Aceton leicht löslich, in Eisessig und Alkohol schwerer löslich und in Wasser unlöslich sind. In methylalkoholischer Lösung entsteht mit Ferrichlorid eine schwache Rotfärbung.

0,1035 gr Subst. gaben 0,3000 gr CO₂ und 0,0651 gr H₂O

0,1095 gr Subst. gaben 0,3179 gr „ und 0,0700 gr „

C₁₅H₁₆O₂ Ber. C 78,93 H 7,06 %

Gef. „ 79,09; 79,20 „ 7,04; 7,15 %

0,2891 gr Subst. verbrauchen 12,34 cm³ 0,1-n. Alkali

C₁₅H₂₀O₂ Mol.-Gew. Ber. 228 Gef. 234

Neutrale Oxydationsprodukte des Cadalins mit Chromsäure. 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-α-naphtochinon-(5,8) (Formel II).

Versucht man, das bei der beschriebenen Oxydation des Cadalins mit Chromsäure erhaltene neutrale Gemisch von Oxydationsprodukten im Hochvakuum zu destillieren, so tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Dagegen ist die Destillation gut ausführbar, wenn das Rohprodukt vorher durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt war. Das aus den oben erhaltenen 45 gr der neutralen Oxydationsprodukte gewonnene Wasserdampfdestillat wird mit Kochsalz gesättigt und

¹⁾ Vergl. darüber die folgenden Abschnitte.

das abgeschiedene, dunkelorange gefärbte Öl in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers der fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Nach mehrmaliger Destillation (bei 0,3 mm) werden schliesslich folgende Fraktionen erhalten, die mit steigendem Siedepunkt eine Vertiefung des orangeroten Farbentons aufweisen und auch an Dickflüssigkeit zunehmen:

1. 90–105°, 1,5 gr, hellgelb
2. 105–117°, 10 gr, gelborange
3. 117–126°, 12 gr, dunkelgelborange
4. 126–130°, 3 gr, „
5. 130–140°, 2 gr, rötlichbraun
6. 140–160°, 8 gr, dunkelrötlichbraun

Fraktion 1 gibt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung Cadalin-pikrat vom Smp. 114°.

Die Analysen der anderen Fraktionen ergaben, dass Gemische vorliegen. Die Fraktion 2 enthält noch etwas Cadalin. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nimmt mit steigendem Siedepunkt ab. Es seien hier zur Orientierung nur die Analysenwerte dreier Fraktionen angegeben.

a) 117° (0,3 mm)	Gef. C 80,2	H 8,4 %
b) 125° (0,2 mm)	„ „ 77,2	„ 7,3 %
c) 150° (0,3 mm)	„ „ 74,2	„ 7,0 %
Cadalin C ₁₅ H ₁₈	Ber. C 90,84	H 9,16 %
Chinon C ₁₆ H ₁₀ O ₂	„ „ 78,93	„ 7,06 %
Oxy-Chinon C ₁₅ H ₁₀ O ₃	„ „ 73,77	„ 6,55 %

Die beiden Fraktionen b) und c) gaben keine krystallisierten Pikrate. Die Fraktion c) gab beim Kochen mit Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Lösung ein ätherlösliches, stark stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt, das sich nicht destillieren lässt und somit auf ein Semicarbazon hindeutet, jedoch nicht im krystallisierten Zustande gewonnen werden konnte. Nach dem Analysenresultat der Fraktion c) ist darin vielleicht ein Oxychinon enthalten.

Oxim des 1,6-Dimethyl-4-isopropyl- α -naphto-chinons-(5,8) (bzw. 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-8-nitroso-5-naphtol) (Formeln IIIa bzw. IIIb).

In den bis etwa 130° (0,3 mm) siedenden Anteilen konnte, wie aus den Analysenwerten zu vermuten war, die Anwesenheit des Naphto-

chinons nachgewiesen werden, und zwar durch Bildung des entsprechenden Oxims. Das Oxim ist in reinem Zustande recht beständig; es kann aber nur in schlechter Ausbeute erhalten werden, da nebenbei sehr zersetzliche, verharzte Produkte entstehen. Zur Isolierung des Oxims wurde am zweckmässigsten folgendermassen verfahren. Die bei 115—130° (0,3 mm) siedenden Fraktionen wurden mit der doppelten Gewichtsmenge Hydroxylamin-chlorhydrat in etwa 80-proz. Alkohol zwei Tage im Bombenrohr auf 100° erwärmt. Die dunkelgefärbte Lösung wurde im Vakuum verdunstet und der Rückstand oftmals mit Äther, anfangs kalt und schliesslich in der Hitze ausgezogen, wobei braune Schmierungen ungelöst bleiben. Die ätherische Lösung wurde dann wiederholt mit je einigen cm³ 5-proz. Kalilauge ausgeschüttelt, bis beim Ansäuern einer kleinen Probe der letzteren keine Fällung mehr entsteht. Im Äther bleiben noch amorphe Produkte gelöst. Beim Übersättigen der alkalischen Auszüge mit Essigsäure entsteht eine krystallisierte Fällung, die abfiltriert, auf Ton gepresst und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Die schwach gefärbten Krystalle schmelzen bei 178—179° unter Zersetzung und ändern bei weiterem Umkrystallisieren den Smp. nicht.

0,0912 gr Subst. gaben 0,2464 gr CO₂ und 0,0571 gr H₂O

C ₁₅ H ₁₇ O ₂ N	Ber. C 74,04	H 7,03 %
	Gef. „ 73,70	„ 7,00 %

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen IV ¹⁾. Synthese des Cadalins

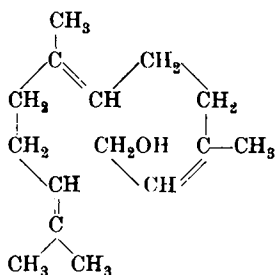
von

L. Ruzicka und C. F. Seidel.

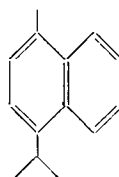
(13. III. 22.)

In vorhergehenden Abhandlungen¹⁾ wurde Gewinnung und Abbau des als Dehydrierungsprodukt von Sesquiterpenverbindungen erhaltenen Naphtalinkohlenwasserstoffs Cadalin beschrieben. Einfache Überlegungen zeigten, dass auch bei einem günstigen Verlauf der Abbaureaktionen der genaue Bau des Cadalins nur sehr schwierig zu ermitteln wäre, so dass wir uns entschlossen, zur rascheren Aufklärung gleichzeitig den Weg der Synthese zu beschreiten.

Von den vielen für die Formel des Cadalins in Betracht kommenden Möglichkeiten schien uns als besonders wahrscheinlich der dem aliphatischen Sesquiterpenalkohol Farnesol entsprechende Naphtalinkohlenwasserstoff, dessen Gerüst zugleich aus einer regelmässigen Aneinanderlagerung von Isoprenresten besteht. Zur Synthese einer derartigen Verbindung schlugen wir folgenden Weg ein.



Farnesol



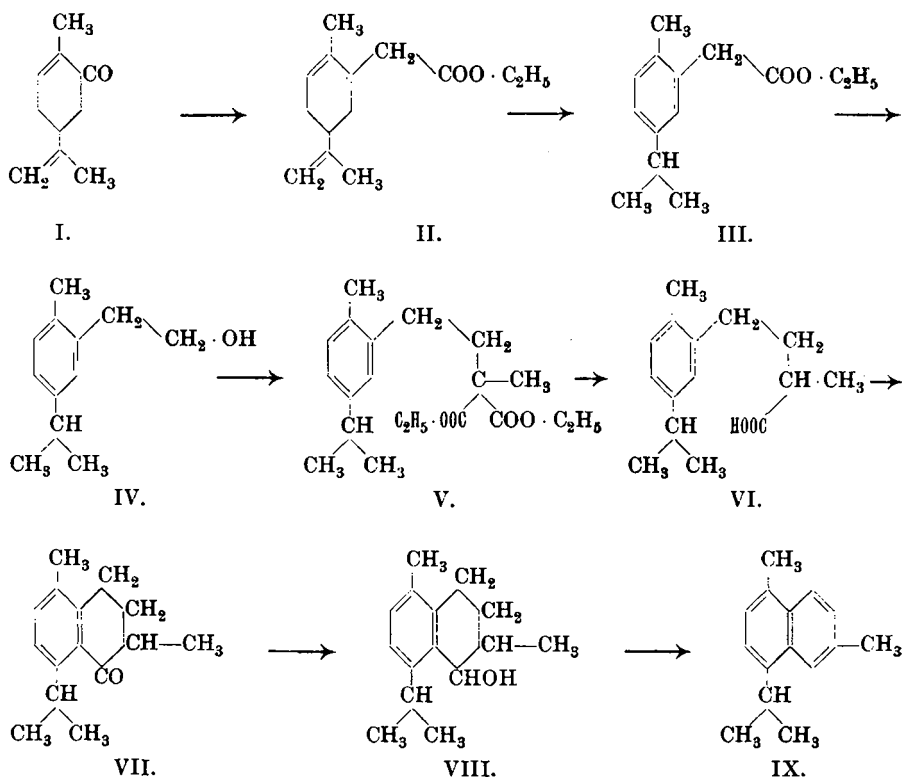
Naphtalinkörper

Nach Wallach²⁾ entsteht bei der Umsetzung des Carvons (I) mit Bromessigester und Zink, über das Wasserabspaltungsprodukt (II) des primär gebildeten Oxyesters, der 1-Methyl-4-isopropyl-phenyl-2-

¹⁾ Vergl. I. Mitt. Helv. 4, 505 (1921), sowie die III. Mitt. Helv. 5, 345 (1922).

²⁾ A. 314, 162 (1900).

essigester (III). Nach der *Bouveault*'schen Methode konnten wir daraus in guter Ausbeute den primären Alkohol IV gewinnen, und diesen weiter durch Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff in das zugehörige Bromid überführen. Der bei der Einwirkung des letzteren auf Natrium-methylmalonester entstandene Ester V lieferte nach Verseifung und Destillation die α -Methyl- γ -(1-Methyl-4-isopropyl-phenyl-2)-buttersäure (VI). Das weiter mittels Thionylchlorid hergestellte Säurechlorid ergab beim Behandeln mit Aluminiumchlorid das 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-5-keto-tetrahydronaphtalin (VII) und dieses wurde durch Reduktion



in den Alkohol VIII übergeführt. Beim Erhitzen desselben mit einem Atom Schwefel entsteht glatt durch Dehydrierung und gleichzeitige Wasserabspaltung das 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-naphtalin, welches in allen Eigenschaften mit dem durch Dehydrierung des Cadinens und anderer Sesquiterpenverbindungen gewonnenen Cadalin vollständig übereinstimmt. Ausschlaggebend für den Identitätsnachweis waren

hauptsächlich die Schmelzpunkte und Mischproben der Pikrate und Styphnate.

Die so klargelegte Konstitution des Cadalins führt zu wichtigen Schlussfolgerungen für die Chemie der Sesquiterpenverbindungen, die in der vorhergehenden Abhandlung ausführlicher erörtert wurden.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 1-Methyl-4-isopropyl-phenyl-2-essigsäure-äthylesters (III).

Zu 120 gr (1,1 Mol) durch Erhitzen mit etwas Jod aktivierten Zinkspänen, die mit 100 cm³ Benzol überschichtet waren, wurde eine Lösung von 253 gr Carvon und 281 gr Bromessigsäure-äthylester (je 1 Mol) zugetropft und am kochenden Wasserbade erhitzt, so dass die Reaktionslösung immer im kräftigen Sieden blieb. Zum Schluss wurde noch einige Stunden gekocht, bis fast alles Zink gelöst war. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Eiswasser und Salzsäure, Abtrennen der Benzollösung, Trocknen derselben mit Natriumsulfat und Fraktionieren des Reaktionsgemisches bei 12 mm Druck. Neben dem Vorlauf, der zum Teil aus unverändertem Carvon besteht, siedeten 130 gr des Reaktionsprodukts bei etwa 130—140° und 160 gr bei 140—160°. Auch mit den höher siedenden Anteilen geht noch etwas Wasser mit über, herrührend vom Übergang des primär vorliegenden Oxyesters in die ungesättigten Ester.

Wallach¹⁾ erwähnt auch, ein unscharf siedendes Reaktionsprodukt erhalten zu haben, das bei der Verseifung und Destillation die bei 69-70° schmelzende 1-Methyl-4-isopropyl-phenyl-2-essigsäure (entspr. Formel III) liefert. Da es uns darum zu tun war, möglichst einfach den Äthylester dieser Säure zu erhalten, so kochten wir das oben erhaltene gegen Brom ungesättigte Estergemisch (zur vollständigen Umlagerung des Anteils am alicyclischen Ester II in das Benzolderivat) 24 Stunden mit einer Auflösung von 75 gr konzentrierter Schwefelsäure in 500 gr 94-proz. Alkohols. Nach dem Versetzen mit Wasser, Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Sodalösung (worin sich nur geringe Mengen saurer Produkte lösten) wurden die neutralen Teile im Vakuum destilliert. Neben einem Vorlauf siedeten jetzt über 200 gr bei ca. 145° (12 mm) als gelbliches Öl, das nur noch unbedeutende Mengen Brom entfärbt und sonach aus dem annähernd reinen Ester III besteht.

¹⁾ A. 314, 162 ff. (1900).

β-(1-Methyl-4-isopropyl-phenyl-2)-äthylalkohol (Formel IV).

50 gr des Esters III wurden in 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst, dazu 70 gr Natrium eingetragen und unter Rühren mit der Turbine und Erwärmen im Ölbad auf etwa 130°, während drei Stunden 550 cm³ Alkohol zugetropft. Nachdem sich alles Natrium gelöst hatte, wurde etwa 100 cm³ Wasser zugesetzt und noch kurze Zeit zur Verseifung des unveränderten Anteils des Esters gekocht. Die Hauptmenge des Äthylalkohols wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wurde mit Wasser auf etwa ein Liter aufgefüllt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Der Alkohol IV geht dabei fast vollständig (= 26 gr) bei 145—150° (12 mm) als farbloses, dickflüssiges Öl über, das nur einen schwachen und im Gegensatz zum Phenyläthylalkohol wenig charakteristischen Geruch besitzt. Die Substitution im Benzolring durch die beiden Alkylgruppen ist also für die Geruchsqualität nachteilig.

0,1621 gr Subst. gaben 0,4795 gr CO₂ und 0,1483 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O	Ber. C 80,85	H 10,16 %
	Gef. „ 80,71	„ 10,23 %

Bromid. 26 gr des Alkohols IV wurden mit 160 gr 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessig im Bombenrohre 16 Stunden auf 100° erhitzt. Die vorher klare Lösung war nun in zwei Schichten getrennt. Durch Eingiessen in Wasser, Aufnehmen in Äther, Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung und schliesslich Destillieren des vorher über Natriumsulfat getrockneten Produkts im Vakuum wurden etwa 30 gr des bei 145—148° (12 mm) als farbloses Öl siedenden Bromids (entspr. Formel IV) gewonnen. Eine Mittelfraktion wurde analysiert.

0,1528 gr Subst. gaben 0,1187 gr AgBr

C ₁₂ H ₁₇ Br	Ber. Br 33,15	Gef. 33,07 %
------------------------------------	---------------	--------------

Methyl-β-(1-methyl-4-isopropyl-phenyl-2)-äthylmalonsäure-äthylester (Formel V).

Zu 2,5 gr gepulverten Natriums wurde eine Lösung von 17,4 gr Methyl-malonsäure-äthylester in 100 cm³ trockenem Benzol zugegeben und zwei Tage stehen gelassen. Die erstarrte Masse wurde mit 16 gr des oben erhaltenen Bromids versetzt und sieben Stunden am Wasserbad gekocht. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser digeriert und das

in Benzol gelöste Reaktionsgemisch im Vakuum fraktioniert. Neben einem beträchtlichen Vorlauf von Nebenprodukten und teilweise unveränderten Ausgangsstoffen sieden 10,5 gr als dickflüssiges Öl bei 200—210° (12 mm) und bestehen nach der Analyse eines bei nochmaliger Destillation entnommenen Mittellaufes (205°, 12 mm) aus dem Dicarbonester V.

0,1716 gr Subst. gaben 0,4499 gr CO₂ und 0,1392 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₀ O ₄	Ber. C 71,81	H 9,04 %
	Gef. „ 71,53	„ 9,07 %

Eine analoge Durchführung der Reaktion in absolut alkoholischer Lösung ergab eine etwas geringere Ausbeute am gewünschten Produkt.

α-Methyl-γ-(1-methyl-4-isopropyl-phenyl-2)-buttersäure (Formel VI).

17 gr des Dicarbonesters V wurden mit einer Lösung von 5 gr Natrium in 100 cm³ Alkohol eine halbe Stunde gekocht, wobei das schwer lösliche Natriumsalz der Dicarbonsäure als Pulver ausfiel. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgezogen. Die im Äther gelöste Dicarbonsäure wurde im Vakuum destilliert, wobei unter Kohlendioxydabspaltung die Monocarbonsäure VI (= 10 gr) bei 200° bis 201° (11 mm) als dickflüssiges, farbloses Öl überging. Die Mittelfraktion von einer nochmaligen Destillation wurde analysiert.

0,1728 gr Subst. gaben 0,4879 gr CO₂ und 0,1472 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₂ O ₂	Ber. C 76,92	H 9,40 %
	Gef. „ 77,03	„ 9,53 %

Chlorid. 10 gr der Säure VI wurden mit 8 gr Thionylchlorid in 30 cm³ Benzol einige Stunden gekocht und nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung im Vakuum abgesaugt; der Rückstand wurde destilliert. Der Siedepunkt des als ziemlich dünnflüssiges Öl erhaltenen Säurechlorids (= 10 gr) liegt bei etwa 165° (11 mm).

Synthetisches Cadalin (1,6-Dimethyl-4-isopropyl-naphtalin) (Formel IX).

6 gr feingepulverten Aluminiumchlorids wurden mit etwas Petroläther überschichtet und dazu die oben gewonnenen 10 gr des Säurechlorids VI in 30 cm³ Petroläther unter Umschütteln in einigen Portionen zugegeben. Es tritt bald Reaktion unter teilweiser Verflüssigung und Dunkelfärbung des Aluminiumchlorids ein. Durch mehrstündiges Kochen am Wasserbade bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde die Umsetzung vervollständigt. Nach dem Versetzen mit

Eiswasser und verdünnter Salzsäure wurde die Petrolätherlösung abgetrennt, und mit Sodalösung gewaschen; die neutralen Produkte wurden im Vakuum destilliert. Neben einem geringen Vorlauf und Nachlauf siedet die Hauptmenge (6 gr) bei 160—170° (12 mm) als chlorfreies, farbloses Öl, das aus dem 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-5-keto-tetrahydronaphtalin besteht. Die Gesamtmenge des Ketons wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit 9 gr Natrium versetzt und unter Erwärmen auf 130° etwa 90 cm³ absol. Alkohol allmählich zugegeben. Die Hauptmenge des Äthylalkohols wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Das in Äther gelöste Reduktionsprodukt siedet unscharf zwischen etwa 130—170° (12 mm). Der zähe Destillationsrückstand (ca. $\frac{1}{3}$ des Produkts) besteht wohl aus dem Pinakon des Ketons VII. Das etwa 4 gr betragende Destillat scheint aus einem Gemisch des Alkohols VIII mit dem entsprechenden Wasserabspaltungsprodukt — dem Dihydronaphtalinkörper — zusammengesetzt zu sein, da es gegen Brom ungesättigt ist. Auf eine Reinigung desselben wurde verzichtet, da bei der folgenden Dehydrierung sowohl aus dem Alkohol wie aus dem Dihydronaphtalinkörper das gleiche Reaktionsprodukt zu erwarten war.

3,9 gr des so erhaltenen Gemisches wurden mit 0,85 gr (= $1\frac{1}{3}$ Mol) Schwefel einige Stunden von 180—210° erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, wobei etwas Schwefel ungelöst bleibt und im Vakuum destilliert. Das erhaltene Öl wurde nochmals über Natrium destilliert, wobei 2,3 gr eines bei 145—155° (12 mm) siedenden Öls übergehen, das schon aus ziemlich reinem Cadalin besteht.

Zur völligen Reinigung wurde obiges Öl mit 2 gr Trinitroresorcin in heisser, konzentrierter alkoholischer Lösung versetzt und das nach dem Erkalten abgeschiedene Styphnat abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Durch Erwärmen mit Ammoniak wurde der Kohlenwasserstoff regeneriert, mit Äther ausgezogen und nach dem Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge und Trocknen über Calciumchlorid im Vakuum destilliert. Das ganze Produkt (= 0,75 gr) siedet als farbloses, schwefelfreies Öl bei 155—156° (11 mm), $n_D^{19} = 1,582^1$.

0,0901 gr Subst. gaben 0,2996 gr CO₂ und 0,0758 gr H₂O

C ₁₅ H ₁₈	Ber. C 90,84	H 9,16 %
	Gef. „ 90,71	„ 9,41 %

¹) Die Daten des Cadalins aus Cadinen waren: Sdp. 157-158° (12 mm), $n_D^{19} = 1,585$, Ruzicka und Meyer, Helv. 4, 508 (1921).

Pikrat. 0,6 gr des reinen Cadalins wurden mit 0,7 gr Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ins Pikrat verwandelt. Dieses wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form dunkel orangegefärbter Nadelchen (gleich wie das Cadalinpikrat aus Cadinen) erhalten, die bei 114° bis 115° schmelzen und bei nochmaligem Umkrystallisieren den Smp. nicht ändern. Auch gemischt mit dem gleich schmelzenden Cadalinpikrat aus Cadinen¹⁾ bleibt der Smp. unverändert.

0,0850 gr Subst. gaben 0,1854 gr CO₂ und 0,0402 gr H₂O

C ₂₁ H ₂₁ O ₇ N ₃	Ber. C 59,02	H 4,92 %
	Gef. „ 59,50	„ 5,29 %

Styphnat. Der aus obigem Pikrat mit Ammoniak regenerierte Kohlenwasserstoff (= 0,4 gr) ergab mit 1 Mol. Trinitroresorcin in alkoholischer Lösung ein Styphnat, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als gelbe Nadelchen erhalten wurde, und scharf bei 139° schmolz. Die Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Produkt des Cadalins aus Cadinen¹⁾ ergab keine Depression.

0,1018 gr Subst. gaben 0,0634 gr Diammoniumstyphnat²⁾

C ₂₁ H ₂₁ O ₈ N ₃	Trinitroresorcin	Ber. 55,31 %
	„	Gef. 54,71 %

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Helv. 4, 509 (1921).

²⁾ Vergl. die Arbeitsmethode, S. 365.

Über Bestandteile des Safrans.

I. Mitteilung.

Über das Pikrocrocin

von

E. Winterstein und J. Teleczky.

(28. III. 22.)

Der Safran, die Narben von *Crocus sativus*, ist schon wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen; bisher aber ist noch keiner seiner charakteristischen Bestandteile in reinem Zustande isoliert und genau untersucht worden. Pharmakologische Prüfungen dieser Droge, die von Alters her in der Medizin eine grosse Rolle gespielt hat, sind noch nicht ausgeführt worden. Für den Nahrungsmittelchemiker bietet der Safran ebenfalls vielseitiges Interesse, da die Fälschungen dieses Gewürzes nach „Legionen“ zählen¹⁾. Wir haben es daher unternommen, einzelne Bestandteile des Safrans darzustellen, diese genau chemisch zu charakterisieren und zu versuchen, nebenbei in Fortsetzung dieser schon vor zehn Jahren begonnenen Arbeit eine einfache Methode zur Wertbestimmung des Safrans auszuarbeiten. Ausserdem werden eine grosse Anzahl von Safransorten tunlichst genau quantitativ untersucht²⁾.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse sind schon längst gewonnen worden; ihre Veröffentlichung musste aus äusseren Gründen bis jetzt unterbleiben.

Im folgenden machen wir eine kurze Mitteilung über einen charakteristischen Bestandteil des Safrans, das Glucosid Pikrocrocin.

Kayser³⁾ gewann zuerst durch Extraktion von Safran mit Äther eine bei 75° schmelzende Verbindung, die 57,17% C und 8,50% H enthielt; er nannte diese Verbindung Pikrocrocin. Wir haben nun das Pikrocrocin in reinem Zustand dargestellt.

¹⁾ A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie 2, 452 (1917). Hier findet sich die gesamte Literatur über den Safran.

²⁾ Damit ist mein Mitarbeiter A. W. beschäftigt, der auch die für die chemische Seite in Betracht kommende Literatur kritisch sichten wird.

³⁾ B. 17, 2228 (1884).

Die Darstellung geschah in folgender Weise. Garantiert unverfälschter, frisch gesammelter Safran *Aquila*¹⁾, von der Firma *Carlo Erba* in Mailand bezogen, wurde zunächst kurze Zeit bei 50° und dann mehrere Tage über Calciumchlorid getrocknet, grob gemahlen und behufs Entfernung der Fette, Phosphatide und Cholesterin-ester²⁾ mit Äther perkoliert; dann wurde im *Thörner'schen* Apparat mehrere Tage in der Wärme extrahiert. Im Ätherbehälter hatte sich eine schwach gelbgefärbte, zum Teil syrupöse, zum geringen Teil feste, krystallinische Masse ausgeschieden, aus welcher einzelne Krystalle ausgesucht werden konnten. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand in heissem Wasser gelöst und vom Unlöslichen abfiltriert. Die Lösung wurde bei niederer Temperatur bis zur Syrupkonsistenz eingedunstet und eines der Kryställchen, die sich im Ätherextrakt ausgeschieden hatten, eingimpft. Beim Stehenlassen über Calciumchlorid erstarrte die Masse nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei; dieser wurde auf einer kleinen verschliessbaren Glasnutsche unter Zufuhr von Kohlendioxyd durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Man krystallisiert eventuell nochmals aus Wasser um oder übergiesst die Krystalle, bezw. das Rohpikrocrocine mit der zehnfachen Menge Chloroform, erwärmt zum Sieden und fügt Alkohol hinzu, bis eben Lösung erfolgt ist. Nach dem Abkühlen wird absoluter Äther bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Es bilden sich allmählich 3 mm grosse, glänzende Krystalle. Die Ausbeute betrug 36 gr aus einem Kilo Safran.

Das Pikrocrocine krystallisiert in harten, glänzenden, nahezu farblosen Krystallen des monosymmetrischen Systems; es schmilzt bei 154 bis 155°. Löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther und in Benzol. Es ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = -50,3^\circ$. Die Elementaranalyse ergab im Mittel aus zwei Bestimmungen C 56,62 %, H 7,63 %, O 35,75 %; ein Ergebnis, das vorläufig mit den Resultaten, die bei der Spaltung dieses Glucosides erhalten wurden, nicht gut in Einklang zu bringen ist.

Kocht man das Pikrocrocine mit verdünnten Säuren oder Laugen, so entsteht eine die *Fehling'sche* Lösung reduzierende Flüssigkeit und ein intensiv nach Safran riechendes Öl. Bei einstündigem Kochen mit 1-proz. Schwefelsäure wurden 54 % Zucker, berechnet auf d-Glucose,

¹⁾ Aus acht anderen Safransorten, die in der letzten Zeit untersucht wurden, konnten wir bis jetzt kein krystallinisches Pikrocrocine erhalten.

²⁾ *Hilger*, Verh. deutscher Naturforscher und Ärzte (1900) hat behauptet, dass solche Ester im Safranfarbstoff enthalten seien.

nach *Allihn's* Methode, gefunden. Die Spaltung des Glucosides wurde in folgender Weise vorgenommen. Ein Teil Glucosid wurde in der ca. 200-fachen Menge Wasser gelöst, mit soviel starker Schwefelsäure versetzt, dass die Lösung 1% davon enthielt; nun wurde unter Durchleiten von überhitztem Wasserdampf und in einem Falle unter gleichzeitigem Einblasen von Kohlendioxyd destilliert, bis die übergehenden Tropfen keinen Geruch nach Safran mehr aufwiesen. Das Destillat wurde nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther vorsichtig bei niedriger Temperatur verdunstet. Aus 12,6 gr Pikrocrocine wurden 6,12 gr Öl, aus 2,21 gr 1,02 gr Öl bzw. 49,8 und 46,2% erhalten.

Das Rohöl war hellgelb, leicht flüssig; es besass einen sehr intensiven, anhaftenden, beim längeren Riechen die Augen zu Tränen reizenden Safrangeruch. Es reagierte auf Lackmus sauer. Bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck ging, nach einigen Tropfen Vorlauf, das Öl bei 185—205° über. Das Destillat war nahezu farblos. Spez. Gew. 0,9785 bei 17°. Optisch inaktiv. Behufs Reinigung wurde eine sehr verdünnte ätherische Lösung des Öles mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Aus dieser Lösung wurde ein Tropfen eines Öles gewonnen. Durch weiteres Ausschütteln mit Natronlauge ging nichts mehr in Lösung: Phenole waren also nicht vorhanden.

Durch Vorversuche konnte nun festgestellt werden, dass das Öl eine Carbonylgruppe enthielt. Behufs Reinigung wurde daher das Semicarbazid dargestellt. 5 gr Öl wurden mit 5 gr Semicarbazidchlorhydrat und 6,2 gr Natriumacetat zusammengebracht und soviel Alkohol hinzugefügt, bis eine klare Lösung entstanden war. Schon nach einigen Minuten begann die Ausscheidung einer weissen krystallinischen Verbindung und nach 24 Stunden war die Flüssigkeit erstarrt. Es wurde auf einer Nutsche abgesogen, mit 50-proz. Alkohol ausgewaschen. Smp. nach dem Trocknen bei 160°, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 162—163°. Der Smp. änderte sich bei weiterem Krystallisieren nicht mehr. 5 gr Öl gaben 6,5 gr Semicarbazon. Bei einem zweiten Versuch gaben 8 gr Öl 10 gr Semicarbazon. Die Zerlegung des Carbazons mit verdünnter Schwefelsäure ergab eine geringe Ausbeute (ca. 20%) an Öl. Beinahe quantitativ verläuft die Spaltung mit Phtalsäure-anhydrid nach *Tiemann* und *Schmidt*¹⁾. Das Semicarbazon wurde mit der gleichen Menge Phtalsäure-anhydrid und Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und das Gemisch im Wasserdampfstrom destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet;

¹⁾ B. 33, 3721 (1900).

der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vakuum zwei Stunden bei 40° getrocknet. Es wurden 5,5 gr Öl aus 10 gr Semicarbazon erhalten.

Spez. Gew. 0,9847 bei 17°. $[\alpha]_D = 0^\circ$. Brechungsindex bei 17° = 1,5259.

Die Elementaranalyse ergab: C 76,39 H 8,82 O 14,79%.

Aus diesen Zahlen lässt sich noch keine plausible Formel berechnen.

Das Öl wurde nun in einem kleinen *Claisen*-Kolben destilliert. Bei 14 mm gingen zunächst bei 75° einige Tropfen über, die Hauptmenge destillierte bei 93°; im Kolben hinterblieb eine kleine Menge eines dunklen Rückstandes. Die Elementaranalyse des so gereinigten Öles gab:

$C_{10}H_{14}O$	Ber. C	80,00	H	9,33	O	10,67%
	Gef. „	79,05	„	9,25	„	11,70%

Die Elementaranalyse des Semicarbazons gab:

$C_{11}H_{17}ON_3$	Ber. C	63,77	H	8,21	O	28,02%
	Gef. „	63,61	„	8,25	„	28,14%

Aus 5 gr Öl wurden 6,5 gr Semicarbazon erhalten, theoretisch sollten 6,9 gr entstehen. Das Öl darf somit als eine einheitliche Verbindung angesehen werden. Es besaß nun eine Dichte bei 17° von 0,985. Brechungsindex (D) 1,5240, Dispersion $n_F - n_C = 0,02283$.

Das Safranöl gab keine für die Aldehyde charakteristische Reaktion. An der Luft wurde es nicht fest; es reduzierte weder ammoniakalische Silberlösung noch *Fehling'sche* Lösung. Die Reaktion von *F. Fischer* und *Penzoldt*¹⁾ mit Diazobenzolsulfosäure war negativ; fuchsin-schweflige Säure wurde nicht gerötet. Es kann sich somit nur um ein Keton handeln; ein solches von der Formel $C_{10}H_{14}O$ mit den angegebenen Eigenschaften und dem charakteristischen Safrangeruch war bisher nicht bekannt.

Obgleich es gewagt ist, auf Grund von physikalischen Eigenschaften etwas über die Konstitution²⁾ einer Verbindung auszusagen, seien hier doch einige Betrachtungen angeführt, die mit einiger Wahrscheinlichkeit wenigstens die Einreihung des Ketons in bekannte Gruppen gestatten.

Nach der Formel von *Lorenz* und *Lorentz*

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

lässt sich die Molekularrefraktion berechnen. In unserem Falle ist M 150, n 1,5240 und d 0,985. Daraus folgt M · R 46,58.

Andrerseits lässt sich die Molekularrefraktion auch aus den auf empirischem Wege gefundenen Atomrefraktionen für C 2,501, für H 1,051 ausrechnen. Hierbei wird für jede Doppelbindung ein „Inkrement“ von

¹⁾ B. 16, 657 (1883).

²⁾ K. v. Auwers, A. 420, 84 (1919).

1,7 hinzuaddiert. Für ein Keton $C_{10}H_{14}O$ der cyclischen Reihe, z. B. für Carvon, findet man 45,48. Für ein olefinisches Keton $C_{10}H_{14}O$ käme noch ein „Inkrement“ 1,7 hinzu, somit 47,18. Für ein olefinisches Keton ist die gefundene Molekularrefraktion zu niedrig, für ein cyclisches jedoch zu hoch. Die Abweichungen überschreiten die zulässige Fehlergrenze um 0,5 nach beiden Seiten. Eine eindeutige Schlussfolgerung bezüglich der Anzahl der Doppelbindungen ist also nicht gut möglich. Ähnliche Abweichungen der Molekularrefraktionen von der Formel von *Lorenz* und *Lorentz* kommen aber bei Bestandteilen ätherischer Öle, speziell bei cyclisch hydrierten Ketonen vor. Beim Carvenon, Menthenon, Carvotanacetone, Isothuyon und Verbenon fallen die Molekularrefraktionen ausnahmslos zu hoch aus. Im Hinblick auf diese Abweichungen und wenn man bedenkt, dass cyclische, hydrierte Ketone in der Natur sehr weit verbreitet sind, darf man wohl auch unser Keton zur cyclischen Reihe rechnen. Ein aliphatisches Keton angegebener Formel sollte einen weit niedrigeren Siedepunkt und ein kleineres spezifisches Gewicht besitzen als das unsrige.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass das Semicarbazone des Safranöls zufällig denselben Schmelzpunkt hat wie das des Carvons, ausserdem bildet unser Safranöl wie das Carvon ein Schwefelwasserstoff-additionsprodukt.

Die Schwefelwasserstoffverbindung wurde wie folgt dargestellt¹⁾. Eine alkoholische Lösung des Öls wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, darauf mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak versetzt und nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet. Beim Stehen im Eisschrank schieden sich allmählich kleine, nahezu farblose Krystalle aus, welche bei 65° sinterten und bei 80° unter Zersetzung geschmolzen waren. Die Verbindung besitzt einen höchst unangenehmen Geruch. Beim Aufbewahren im verschlossenen Rohr ist sie im Verlauf der Jahre braun geworden.

Über die bei der Spaltung auftretenden Glucosen ist folgendes anzugeben. Die nach der Destillation mit Wasserdampf verbliebenen schwach gefärbten Lösungen wurden mit Bariumhydroxyd neutralisiert, das Filtrat vom Bariumsulfat eingedunstet und der Syrup wiederholt mit Alkohol ausgekocht. In einem Falle hatte sich nach dem Verdunsten des Alkohols eine teilweise krystallinische Masse ausgeschieden. Der Glucosesyrup zeigte folgendes Verhalten. Mit Phenylhydrazin und Essigsäure entstand kein Hydrazon; Mannose war also nicht vorhanden. Das Osazon schmolz bei 205°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand keine Schleimsäure, somit fehlt auch Galactose. Die Prüfungen

¹⁾ O. Wallach, A. 305, 224 (1899).

auf Pentosen und Methylpentosen fielen ebenfalls negativ aus. Hingegen waren die Reaktionen von *Seliwanoff* und diejenige von *Pinoff* auf d-Fruktose positiv. Mit Methylphenylhydrazin entstand ein bei 128° schmelzendes Hydrazon und beim Erhitzen der davon getrennten Lösung mit Essigsäure ein bei 150° schmelzendes Osazon. Eine 4,6 % wässrige Lösung des Glucosegemisches zeigte eine Drehung von + 7,5°. Daraus würde sich ein Gehalt¹⁾ von 81,7 % d-Glucose und 18,3 % d-Fruktose, also 4 Molekeln auf eine Molekel berechnen. Trotzdem bei einem zweiten Versuch ein ähnliches Resultat erhalten wurde, sollen die Ergebnisse nochmals mit aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiertem Pikrocrocin wiederholt werden.

In Fortsetzung dieser Arbeit beschäftigt sich mein Mitarbeiter *A. W.* mit der Untersuchung des Safranfarbstoffes, des Crocins. Dieses Glucosid gibt bei der Spaltung kein ätherisches Öl, wie frühere Forscher angeben, die allem Anschein nach mit einem Gemisch von Pikrocrocin und Crocin gearbeitet hatten. Bis jetzt ist es uns noch nicht gelungen, den leicht löslichen glucosidischen Farbstoff von den beigemengten Kohlenhydraten zu trennen. Crocin liefert mit Säuren Glucose und eine wasserunlösliche tiefrotgefärbte Verbindung Crocetin, aus welcher wir neuerdings durch oxydativen Abbau Oxalsäure einerseits und andererseits eine farblose Verbindung unbekannter Konstitution erhielten. Sollte es sich bewahrheiten, dass dem Crocetin die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ zukommt²⁾, so könnte man eventuell eine Beziehung zwischen diesem und dem Keton $C_{10}H_{14}O$ vermuten.

Über die physiologische Wirkung des Pikrocrocins wird später berichtet.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus reinem Safran kann man durch Extraktion mit Äther ein Glucosid, das Pikrocrocin, darstellen. Dieses krystallisiert in stark glänzenden, schön ausgebildeten, nahezu farblosen Krystallen des monosymmetrischen Systems, die bei 154° schmelzen. Bei der Spaltung mit Säuren entstehen 54 % Zucker, berechnet als d-Glucose, und ein Keton $C_{10}H_{14}O$. Dieses gehört anscheinend der Terpenreihe an; es riecht stark nach Safran und siedet unter 14 mm bei 93°.

Zürich, Agrikulturchem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Für den Nachweis und die Trennung der Glucosen ist das Buch von *A. W. van der Haar*, „Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren“ (Gebr. Borntraeger-Berlin 1920) zu empfehlen.

²⁾ *F. Decker*, Arch. Pharm. **252**, 139 (1914).

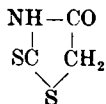
Zur Kenntnis des Rhodanins II

von

Ch. Gränacher, H. Reis und E. Pool.

(1. IV. 22.)

In einer früheren Arbeit hat der eine von uns¹⁾ versucht, die Konstitution des durch Oxydation des Rhodanins



mit Ferrichlorid entstehenden roten Farbstoffs — des Rhodaninrots — aufzuklären. Infolge der schwierigen Reindarstellung dieses Produktes ist dies nicht einwandfrei gelungen, es wurden aber bei dieser Gelegenheit neue Reaktionen des Rhodanins gefunden, insbesondere konnte gezeigt werden, dass auch die Thioketogruppe reaktionsfähig ist, und dass sie Kondensationen des Rhodaninringes an jener Stelle ermöglicht²⁾.

Wir haben nun durch Oxydation des N-Phenylrhodanins das „Phenyl-rhodaninrot“ hergestellt, mit der Hoffnung, einen krystallisierbaren, beständigen Farbstoff zu erhalten. Obwohl es uns nicht gelang, das Oxydationsprodukt in krystallinischer Form zu erhalten, haben wir durch bestimmte Reinigungsmethoden über das Reduktionsprodukt des Farbstoffes — der Küpe — erreichen können, denselben in vermutlich reiner Form zu erhalten, und wir haben unsere frühere Vermutung soweit bestätigt gefunden, dass es sich bei dieser Körpergruppe um indigoid-ähnlich konstituierte Verbindungen handeln dürfte.

Wir haben dann durch Kondensation von Rhodaninen mit Diketonen, speziell dem Acenaphtenchinon, ebenfalls prachtvoll tiefrot gefärbte und gut krystallisierte Verbindungen hergestellt; aber alle, sowohl das Phenyl-rhodaninrot sowie die letztgenannten Kondensationsprodukte zeichnen sich dadurch aus, dass sie gegenüber Alkalien unbeständig sind, indem sie durch die letzteren ausserordentlich leicht in schwach gefärbte Verbindungen gespalten werden. Dieser leichte Zerfall der Kondensationsprodukte des Rhodanins, der diese Körper-

¹⁾ Ch. Gränacher, Helv. 3, 152 (1920).

²⁾ loc. cit. 162.

klasse zu scheinbar wertlosen Verbindungen macht, ist von besonderer Bedeutung, wie in einer nächsten Arbeit gezeigt werden soll.

Es lag uns daher zunächst daran, möglichst verschiedenartige Kondensationsprodukte, insbesondere auch mit Ketonen, herzustellen, da von den letzteren noch wenige bekannt sind, sowie weitere Derivate des Rhodanins, wie die α -Isonitroso- und die α -Nitrorhodanine, herzustellen, um deren Verhalten gegenüber Alkalien zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Phenyl-rhodaninrot.

Das als Ausgangsmaterial dienende Phenyl-rhodanin wurde nach der Methode von *Miolati-Holmberg*¹⁾ aus Kalium-phenyl-dithiocarbamat und Chloracetat hergestellt.

100 gr Phenyl-rhodanin werden äusserst fein pulverisiert, in 150 gr Eisessig aufgeschlämmt, und zum Sieden erhitzt. Zweckmässig gibt man, um während der nachfolgenden Reaktion auftretendes Stossen zu vermeiden, einige Tonscherben in den Reaktionskolben. Nun fügt man langsam eine Lösung von 500 gr Ferrichlorid in 250 gr Eisessig hinzu, und versetzt während $1\frac{1}{2}$ Stunden die stets siedende Lösung langsam mit 200 cm³ Wasser. Hierbei färbt sich das anfänglich rotbraune Gemisch immer dunkler und scheidet schliesslich den Farbstoff als körnigen, dunklen Niederschlag ab. Man filtriert denselben noch heiss ab, wäscht ihn mit Eisessig, verdünnter Salzsäure, und schliesslich mit Wasser gut aus, bis im Filtrat keine Eisenverbindungen mehr nachzuweisen sind, und trocknet im Dampftrockenschrank. Ausbeute ca. 50 gr Rohprodukt.

Das durch unverändertes Phenyl-rhodanin sowie einem bei der Oxydation entstandenen blauen Farbstoff verunreinigte Produkt wurde auf folgende Weise gereinigt: Portionen von je 5 gr der trockenen, fein gepulverten Substanz wurden mit einer konz. wässrigen Natriumhydrosulfitlösung (ca. 100 cm³ Lösung), welche stets schwach alkalisch reagieren muss, 10 Minuten lang kräftig geschüttelt, und das ganze dann in Leuchtgasatmosphäre durch ein Faltenfilter filtriert. Der reduzierte Farbstoff befindet sich hierbei noch mit dem erwähnten blauen Farbstoff auf dem Filter, während das Filtrat dunkelgelb gefärbt ist. Nun wechselt man die Vorlage und wäscht den Filterinhalt mit Wasser aus, wobei das reduzierte Phenyl-rhodaninrot mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Nach wiederholtem Auswaschen vereinigt man alle Filtrate, sorgt

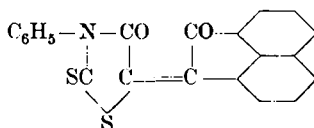
¹⁾ J. pr. [2] 81, 451 (1910).

dafür, dass sie schwach alkalisch reagieren, und leitet während einiger Stunden einen kräftigen Luftstrom hindurch. Es tritt dabei rasch Rotfärbung ein. Der zum grössten Teil kolloidal gelöste Farbstoff wird durch schwaches Erwärmen in groben Flocken abgeschieden. Man lässt einige Zeit stehen, hebert hierauf die nur wenig gefärbte Lösung ab, und nutscht den abgeschiedenen Farbstoff ab. Nach dem Waschen mit Essigsäure und Wasser, und Trocknen im Trockenschrank bei 105—110° stellt er ein fuchsinähnlich grünschimmerndes Pulver dar. Ausbeute 3 gr.

Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löst sich dagegen mit tief rotbrauner Farbe leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol.

9,09 mgr Substanz gaben	19,32 mgr CO ₂ und	3,55 mgr H ₂ O
16,40 mgr Substanz gaben	34,47 mgr .. und	5,57 mgr ..
12,30 mgr Substanz gaben	26,49 mgr .. und	3,93 mgr ..
13,57 mgr Substanz gaben	29,01 mgr .. und	5,28 mgr ..
17,88 mgr Substanz gaben	1,044 cm ³ N ₂ (20°, 724 mm)	
12,17 mgr Substanz gaben	0,718 cm ³ N ₂ (21°, 724 mm)	
0,1252 gr Substanz gaben	0,2038 gr BaSO ₄	
0,0741 gr Substanz gaben	0,12034 gr ..	
Gef. C	57,98; 57,34; 58,75; 58,32%	
H	4,37; 3,80; 3,57; 4,35%	
N	6,48; 6,52%	
S	22,36; 22,30%	

N-Phenyl-rhodanin- α -acenaphtenchinon.



Molekulare Mengen Phenyl-rhodanin (3,5 gr) und Acenaphtenchinon (3 gr) werden in der nötigen Menge siedendem Eisessig gelöst und am Rückflusskühler gekocht. Das anfänglich gelbe Reaktionsgemisch färbt sich bald rot, worauf nach kurzer Zeit die Abscheidung des Kondensationsproduktes in roten Nadeln stattfindet. Nach ca. einstündigem Kochen ist die Reaktion beendet, man lässt erkalten, saugt das Kondensationsprodukt ab, und krystallisiert letzteres aus viel siedendem Eisessig (pro gr ca. 200—300 cm³) um, wobei es in schönen langen Nadeln erhalten wird.

Die Verbindung bildet prachtvoll leuchtend orangerot gefärbte Nadeln. Sie ist sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in siedendem Eisessig und Pyridin. Der Schmelzpunkt liegt, wie bei allen diesen Verbindungen, sehr hoch, und ist nicht deutlich

bestimmbar. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich das Produkt nicht auf, wohl aber beim Erwärmen mit rotbrauner Farbe. Durch alkalische Hydrosulfitlösung tritt in der Kälte keine Reduktion ein, beim Erwärmen findet damit Zersetzung statt.

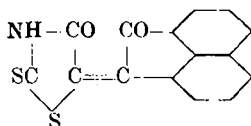
11,01 mgr Substanz gaben 27,36 mgr CO₂ und 3,52 mgr H₂O
 6,76 mgr Substanz gaben 16,57 mgr „ und 2,28 mgr „
 9,80 mgr Substanz gaben 0,388 cm³ N₂ (23°, 723 mm)
 11,83 mgr Substanz gaben 0,427 cm³ „ (22°, 731 mm)
 C₂₁H₁₁O₂NS₂ Ber. C 67,56 H 2,95 N 3,75%
 Gef. „ 67,79; 66,87; „ 3,58 „ 3,78; 4,01%

Nitrierungsprodukt. Beim Eintragen obiger Verbindung in abgekühlte absolute Salpetersäure löst sich die Substanz zuerst mit tiefbrauner Farbe, welche bald zu hellorange wird, auf. Nach dem Ausgießen auf Eis fällt ein intensiv gelbes, amorphes Nitroprodukt aus, das in getrocknetem Zustand die Farbe des Chromgelbes besitzt. Zur Reinigung wurde es aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

Mikrokrystallinisches Pulver, schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Schmilzt bei 342° nach vorherigem Sintern unter Zersetzung.

7,69 mgr Subst. gaben 0,637 cm³ N₂ (18°, 724 mm)
 C₂₁H₉O₂NS₂(NO₂)₂ Ber. N 9,07%
 Gef. „ 9,25%

Rhodanin-α-acenaphtenchinon.



2,6 gr Rhodanin und 3,6 gr Acenaphtenchinon werden in der zur Lösung eben nötigen Menge siedenden Eisessigs gelöst und am Rückflusskühler gekocht; nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes in Form dunkelbraunroter kugelig Aggregate. Nach zwei- bis dreistündigem Sieden wurde das Reaktionsgemisch erkalten gelassen und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Das abgeschiedene Produkt wird abgesaugt, und aus viel Eisessig umkrystallisiert, wobei es in schönen, leuchtend roten Nadeln erhalten wird. Es ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, mit Ausnahme des Pyridins.

8,57 mgr Substanz gaben 18,78 mgr CO₂ und 1,34 mgr H₂O
 10,67 mgr Substanz gaben 0,441 cm³ N₂ (22°, 728 mm)
 C₁₅H₇O₂NS₂ Ber. C 60,61 H 2,36 N 4,71%
 Gef. „ 61,17 „ 1,75 „ 4,58%

Die Verbindung kann auch aus Pyridin unter vorsichtigem Zusatz von heissem Wasser umkrystallisiert werden, wobei sie in stumpf braunrot gefärbten Nadelchen erhalten wird.

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist das erhaltene Produkt aber eine salzartige Verbindung des Kondensationsproduktes mit einer Molekel Pyridin. Beim Erhitzen mit Alkalien löst sich die Verbindung mit tiefgelber Farbe unter Zersetzung auf, wobei ein starker Geruch nach Pyridin auftritt.

17,22 mgr Substanz gaben 39,95 mgr CO₂ und 4,77 mgr H₂O

7,23 mgr Substanz gaben 16,62 mgr CO₂ und 2,56 mgr H₂O

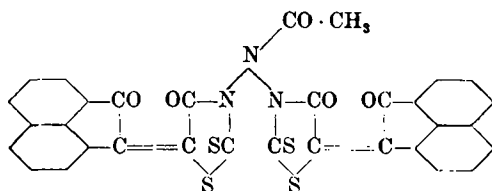
9,73 mgr Substanz gaben 0,627 cm³ N₂ (24°, 723 mm)

9,80 mgr Substanz gaben 0,589 cm³ N₂ (15°, 726 mm)

C₁₈H₁₂O₂N₂S₂ Ber. C 63,79; H 3,21; N 7,44%

Gef. „ 63,29; 62,71 „ 3,10; „ 7,04; 6,80%

Imidoacetyl-di-N,N-rhodanin-α,α-acenaphtenchinon.



3 gr Aminorhodanin und 3,6 gr Acenaphtenchinon werden in der zur Lösung nötigen Menge Eisessig zum Sieden erhitzt. Während des nachfolgenden zweistündigen Siedens beginnt sich das Kondensationsprodukt allmählich in Form eines amorphen rot-orangen Pulvers abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, und aus sehr viel Eisessig umkrystallisiert, wobei es in matt ziegelroten Blättchen, welche beim Reiben stark elektrisch werden, erhalten wird. Die Substanz ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Pyridin. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

7,01 mgr Substanz gaben 15,20 mgr CO₂

6,24 mgr Substanz gaben 13,53 mgr CO₂

12,53 mgr Substanz gaben 2,88 mgr H₂O

10,01 mgr Substanz gaben 0,554 cm³ N₂ (16°, 726 mm)

8,84 mgr Substanz gaben 0,501 cm³ N₂ (16°, 726 mm)

0,0684 gr Substanz gaben 0,1014 gr Ba SO₄

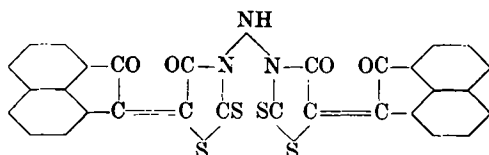
C₃₂H₁₅O₅N₃S₄ Ber. C 59,17; H 2,31; N 6,47; S 19,72%

Gef. „ 59,15; 59,15 „ 2,57; „ 6,25; 6,37 „ 20,36%

Wie sich aus der Analyse ergibt, hat gleichzeitig mit der Kondensation eine Ammoniakabspaltung aus zwei Molekeln des Kondensationsproduktes von Aminorhodanin und Acenaphtenchinon stattgefunden, wobei gleichzeitig auch die Imidogruppe acetyliert wurde.

Zum Beweise, dass die Kondensation in der erwähnten Weise vor sich geht, wurde dieselbe auch in einem andern Lösungsmittel durchgeführt, wobei keine Acetylierung möglich ist.

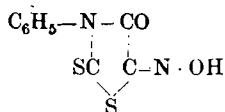
Imido-di-N,N-rhodanin- α , α -acenaphtenchinon.



3 gr Aminorhodanin und 3,6 gr Acenaphtenchinon wurden in der nötigen Menge siedend heissem Amylalkohol gelöst und 10 Minuten lang gekocht, wobei sofort das Kondensationsprodukt in amorphen, ziegelroten Flocken ausfällt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei die Verbindung in dunkelroten, filzigen Nadeln krystallisiert. Die Substanz ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Ziemlich leicht löslich in siedendem Nitrobenzol. — Die Analyse der bei 150° getrockneten Substanz ergab:

9,56 mgr Substanz gaben	20,54 mgr CO ₂
11,54 mgr Substanz gaben	2,45 mgr H ₂ O
11,11 mgr Substanz gaben	0,711 cm ³ N ₂ (25°, 721 mm)
5,38 mgr Substanz gaben	0,333 cm ³ N ₂ (15°, 724 mm)
C ₃₀ H ₁₃ O ₄ N ₃ S ₄ Ber. C 59,31 H 2,14 N 6,92%	
Gef. „ 58,62 „ 2,38 „ 6,95; 6,99%	

α -Isonitroso-N-phenyl-rhodanin.



25 gr gut getrocknetes und fein pulverisiertes Phenyl-rhodanin werden in 100 bis 150 cm³ Alkohol aufgeschlämmt, und 100 cm³ kalt gesättigte alkoholische Salzsäure zugefügt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, und nun unter fortwährendem Schütteln Amylnitrit in kleinen Portionen zugegeben, bis sich annähernd alles Phenyl-rhodanin gelöst hat. Sogleich nach der jeweiligen Zugabe des

Amylnitrits färbt sich das Gemisch tief dunkel-braunrot, um nach einiger Zeit wieder eine hellere Farbe anzunehmen. Sobald nur noch geringe Mengen Ungelöstes zurückbleiben, und die annähernd klare Lösung eine intensiv hellgelbe Farbe angenommen hat, wird das Erhitzen unterbrochen, und das Produkt in 500 cm³ kaltes Wasser gegossen. Das wässerige Gemisch wird zunächst mit Lauge neutralisiert, und später mit Soda alkalisch gemacht, bis die wässerige Lösung sich tiefgelb bis braunrot färbt, wobei das anfänglich ausgeschiedene Oxim in Lösung geht, und Verunreinigungen wie Phenyl-rhodanin ungelöst bleiben. Während des ganzen Neutralisierens muss das Gemisch stets mit Eis gekühlt werden. Die filtrierte Lösung wird sofort mit Essigsäure angesäuert, es scheidet sich dabei das Isonitroso-phenyl-rhodanin in gelben voluminösen Flocken ab.

Nach dem Trocknen auf Ton wird das blättrige Produkt aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei es in zentimeterlangen prächtigen goldgelben Nadeln krystallisiert, welche, wie aus der Analyse hervorgeht, eine Molekel Krystallalkohol enthalten. Beim Liegen an der Luft, sowie beim Erhitzen auf 100° geben sie den Krystallalkohol sehr leicht wieder ab, und nehmen eine matte, strohgelbe Farbe an. Die frisch krystallisierte Substanz beginnt bei 177° zu sintern, und ist bei 181° unter Braunfärbung vollständig geschmolzen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Analyse der lufttrockenen, unverwitterten Substanz ergab:

12,01 mgr Substanz gaben 19,61 mgr CO₂ und 4,75 mgr H₂O

C₉H₆O₂N₂S₂ + 1 C₂H₅OH Ber. C 44,45 H 3,7%

Gef. „ 44,54 „ 4,42%

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

10,25 mgr Substanz gaben 17,13 mgr CO₂ und 2,61 mgr H₂O

6,26 mgr Substanz gaben 0,661 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

C₉H₆O₂N₂S₂ Ber. C 45,38 H 2,52 N 11,77%

Gef. „ 45,59 „ 2,85 „ 11,81%

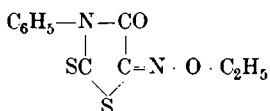
Silbersalz des Isonitroso-phenyl-rhodanins.

Man löst einige Gramm der Isonitrosoverbindung in kaltem, wässrigem Alkohol, auf und versetzt die Lösung allmählich und unter Umschütteln mit einer wässrigen Silbernitratlösung. Es scheidet sich zunächst das Salz in Form eines gelblich-braunen Niederschlages ab, der sich nach kurzem Schütteln in eine rotorange gefärbte Modifikation umwandelt. Die braune Form des Salzes, die sich in absolut alkoholischer Lösung nicht in die rote umwandelt, ist sehr unbeständig, und spaltet schon innerhalb kurzer Zeit Silbersulfid ab, indem sie sich schwarz

färbt, während die rote Substanz im Dunkeln beständig ist. Es liegt die Möglichkeit einer Syn-Anti-isomerie vor.

Der oben entstandene rotorange gefärbte Niederschlag wird abgesaugt, mit wässrigem Alkohol und Äther gewaschen; er stellt nach dem Trocknen im Vakuum ein rotoranges Pulver dar.

α-Äthoxim-N-phenyl-rhodanin.



Eine alkoholische Suspension des roten Silbersalzes wird mit einem Überschuss von Äthyljodid versetzt und unter öfterem Schütteln 24 Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen. Man filtriert hierauf vom zurückbleibenden Silberjodid ab, und dunstet die Lösung zur Trockene ein. Das zurückbleibende schmierige Produkt wird aus Methanol umkrystallisiert, wobei sich die äthylierte Verbindung als gelb-oranges Krystallpulver abscheidet, welches bei 130° schmilzt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

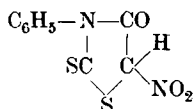
13,17 mgr Substanz gaben 24,21 mgr CO₂ und 4,87 mgr H₂O

8,80 mgr Substanz gaben 0,828 cm³ N₂ (25°, 728 mm)

C₁₁H₁₀O₂N₂S₂ Ber. C 49,62 H 3,76 N 10,53%

Gef. „ 50,15 „ 4,13 „ 10,32%

α-Nitro-N-phenyl-rhodanin.



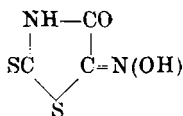
3 gr α-Isonitroso-phenyl-rhodanin werden in 20 cm³ Eisessig gelöst; zu der orange gefärbten Lösung wird in der Kälte tropfenweise konz. Salpetersäure hinzugefügt, bis die Farbe der Lösung in hellgelb umgeschlagen hat. Schon während des Zufügens der Salpetersäure beginnt die Abscheidung des Nitroproduktes, die man nach beendiger Reaktion durch Wasserzusatz vervollständigt. Die hellgelb gefärbte Nitroverbindung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus sehr wenig Eisessig umkrystallisiert, in der Weise, dass man zur siedenden konz. Eisessiglösung bis zur beginnenden Abscheidung heisses Wasser zutropfen lässt. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in prachtvollen hellgelben Nadeln aus, die bei 187° zu sintern beginnen und bei

207° unter Zersetzung vollständig geschmolzen sind. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

8,79 mgr Substanz gaben 13,65 mgr CO₂ und 2,36 mgr H₂O
 10,035 mgr Substanz gaben 1,014 cm³ N₂ (16°, 725 mm)
 C₆H₆O₃N₂S₂ Ber. C 42,52 H 2,36 N 11,02%
 Gef. „ 42,37 „ 3,00 „ 11,16%

α-Isonitroso-rhodanin.



50 gr Rhodanin werden mit 200 cm³ Alkohol übergossen und das Gemisch mit 50 cm³ kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt. Das Ganze wird in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, und unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise Amylnitrit zugefügt. Das Rhodanin löst sich dabei allmählich auf. Nachdem 60 gr Amylnitrit verbraucht sind, hat sich bis auf geringe Verunreinigungen alles gelöst. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, erkalten gelassen, und nun unter guter Eiskühlung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert. Beim Stehen der Lösung in einer Kältemischung scheiden sich dann reichliche Mengen der Isonitrosoverbindung in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages ab.

Aus warmem Wasser zweimal umkrystallisiert, erhält man das Produkt als schöne gelbe Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind. Die Verbindung sintert bei 147°, und schmilzt bei 151—153°. Wie sich aus der Analyse ergibt, krystallisiert die Substanz mit 3 Mol. Krystallwasser.

0,2102 gr lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 105—110°

0,0528 gr an Gewicht

C₃H₂N₂O₂S₂ · 3H₂O Ber. 25,00% H₂O
 Gef. 24,95% „

Die bei 110° getrocknete Substanz gab folgenden Wert:

4,35 mgr Substanz gaben 0,680 cm³ N₂ (23°, 724 mm)

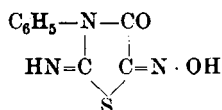
C₃H₂N₂O₂S₂ Ber. N 17,28%
 Gef. „ 16,90%

Bei der Herstellung des Silbersalzes des *α*-Isonitroso-rhodanins beobachtet man ganz ähnliche Farbenercheinungen wie sie beim Silbersalz des *α*-Isonitroso-N-phenyl-rhodanins erwähnt worden sind, mit dem Unterschied, dass in diesem Falle das Salz noch viel unbeständiger ist.

Eine recht eigentümliche Erscheinung beobachtet man beim Versuch, das Isonitroso-rhodanin mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren.

5 gr Oxim werden in 50 cm³ siedendem Eisessig gelöst, und unter fortwährendem Weiterkochen in kleinen Portionen 3 bis 4 gr Zinkstaub zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkel und scheidet nach kurzer Zeit ein schön violett gefärbtes Zinksalz ab. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier das Zinksalz einer Rhodanin-purpursäure vorliegt, ähnlich wie Knorr¹⁾ aus dem Isonitroso-phenyl-methyl-pyrazolon die Rubazonsäure — die Purpursäure des Phenyl-methyl-pyrazolons — dargestellt hat. Alle Versuche, aus diesem Zinksalz, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, die freie Säure zu isolieren, sind missglückt, indem sie sich, in Freiheit gesetzt, sofort zersetzt.

α-Isonitroso-N-phenyl-thiohydantoin.



Die Verbindung bildet sich direkt, wenn eine neutrale Suspension von Phenyl-thiohydantoin in Alkohol unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade mit ca. 2 Mol. Amylnitrit tropfenweise versetzt wird. Das Hydantoin geht dabei allmählich in Lösung. Sobald sich alles gelöst hat, giesst man das Reaktionsgemisch in Wasser, wobei sich die Isonitrosoverbindung quantitativ abscheidet.

Aus Pyridin oder Chinolin umkrystallisiert, erhält man die Substanz in schönen, schwach gelb gefärbten Nadeln, resp. derben Krystallen, indem sich eine Additionsverbindung mit dem Lösungsmittel bildet, die aber bei schwachem Erhitzen der Krystalle zerfällt.

Die aus Pyridin umkrystallisierte, bei 110° getrocknete Substanz besitzt einen Smp. von 199°—200° und gibt folgenden Analysenwert:

3,49 mgr Substanz gaben 0,605 cm ³ N ₂ (23°, 726 mm)	
C ₉ H ₇ O ₂ N ₃ S	Ber. N 18,57%
	Gef. „ 18,67%

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ A. 238, 192 (1887).

Über die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffdioxid II

von

Ch. Gränacher und P. Schaufelberger.

(I. IV. 22.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von Stickstoffdioxidgas auf aliphatische Kohlenwasserstoffe, speziell Paraffin, unter bestimmten Bedingungen Säuregemische erhalten werden können, die sich einem Gemisch höherer Fettsäuren recht ähnlich verhalten.

Wir haben nun nachträglich noch versucht, aus diesem komplizierten Gemisch einige Säuren zu isolieren, um einerseits festzustellen, ob im Oxydationsprodukt Fettsäuren, die mit den natürlichen identisch sind, gefunden werden könnten, und um anderseits den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf das Produkt besser verfolgen zu können.

Ich will gleich zum voraus bemerken, dass es uns nicht gelungen ist, aus dem Gemisch Palmitin- oder Stearinsäure zu isolieren, und wir somit zu ähnlichen Resultaten wie *Bergmann*²⁾ gelangt sind, der aus dem Oxydationsgemisch, das durch mehrwöchentliches Hindurchleiten von Luft durch erhitztes Paraffin erhalten wird, ebenfalls keine natürlichen Fettsäuren isolieren konnte. Dagegen ist es uns gelungen, eine höhere gesättigte Säure mit 22 Kohlenstoffatomen zu isolieren, die wohl ein Isomeres der Behensäure ist, und anderseits festzustellen, dass im Oxydationsgemisch auch beträchtliche Mengen von höheren Oxyssäuren vorhanden sind.

Experimenteller Teil.

Das untersuchte Säuregemisch war durch 30-stündiges Einleiten von Stickstoffdioxidgas in Tafelparaffin (Smp. 50—52°) bei 120—130° hergestellt worden, und bildete eine gelbliche Masse, die bei

¹⁾ Ch. Gränacher, Helv. 3, 721 (1920).

²⁾ Z. ang. Ch. 31, 69, 115, 148 (1918).

Zimmertemperatur Butterkonsistenz besitzt. Wie früher schon gezeigt wurde¹⁾, besteht das Oxydationsgemisch nicht ausschliesslich aus freien Säuren, sondern enthält auch beträchtliche Mengen anhydrische Verbindungen (Säure-anhydride, Lactone). Es wurde daher das ganze Oxydationsprodukt zunächst mehrere Stunden mit Natronlauge am Rückflusskühler gekocht, die erhaltene Seifenlösung dann stark mit Wasser verdünnt, und letztere einige Zeit stehen gelassen, wobei die geringen Mengen Neutralstoffe (nicht oxydiertes Paraffin), die anfänglich emulgiert waren, sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelten und abgeschöpft werden konnten. Zur Entfernung der letzten Spuren von Paraffin wurde dann die bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisierte Lösung mit überschüssigem Bariumchlorid versetzt, die abgeschiedenen Bariumsalze abgesaugt, getrocknet, und mehrere Stunden mit Äther extrahiert. Durch Lösen der nunmehr paraffinfreien Barytseife in verdünnter Salzsäure wurde ein Säuregemisch erhalten, das in der Wärme als ölige Schicht sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte, und beim Erkalten erstarrte.

Letzteres wurde im Vakuumexsiccator getrocknet, in absol. Alkohol gelöst, und die Lösung bei Wasserbadtemperatur mit Salzsäuregas gesättigt. Nach zweitägigem Stehen wurde der Alkohol abdestilliert und das Estergemisch einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei vorerst folgende zwei Fraktionen aufgefangen wurden:

1. Fraktion 37—240° bei 23 mm Druck.
2. Fraktion 240—300° bei 23 mm Druck.

Die zweite Fraktion, die weitaus die Hauptmenge bildete, erstarrte beim Erkalten, und wurde daher zunächst untersucht.

Dieses feste Estergemisch ergab nach mehrmaliger fraktionierter Krystallisation aus schwach verdünntem Alkohol schöne weisse Blättchen, die den scharfen Smp. 40,5° besitzen.

Dieser reine Ester wurde nun wieder mit Kalilauge verseift, und die Säure durch Ansäuern der Seifenlösung in der Kälte mit verdünnter Salzsäure als rein weisser voluminöser Niederschlag abgeschieden. Aus wenig Alkohol zweimal umkrystallisiert, wurde das Produkt als weisse schuppenförmige Blättchen vom Smp. 59—60° erhalten.

Die Verbindung ist stickstofffrei, und addiert kein Brom, sie ist somit gesättigt.

¹⁾ Helv. 3, 733 (1920).

Die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz ergab folgende Analysenresultate:

7,35 mgr Subst. gaben	20,98 mgr CO ₂ und	8,11 mgr H ₂ O
9,98 mgr Subst. gaben	28,38 mgr „ und	11,69 mgr „
C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Ber. C 77,65	H 12,94%
	Gef. „ 77,85; 77,56	„ 12,35; 13,10%

Infolge des Mangels an Substanz konnten wir keine analysenreinen Salze der Säure herstellen.

Die isolierte Säure ist wohl als ein Isomeres der Behensäure zu betrachten; indem sie tiefer schmilzt als die genannte Säure, die einen Smp. von 73° besitzt, ist anzunehmen, dass es eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette ist, woraus weiter auch gefolgert werden kann, dass das Paraffin in beträchtlicher Menge auch Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten enthalten muss.

Für die Untersuchung der niedriger siedenden Fraktionen, die bei diesem erstmaligen Versuch in zu geringen Mengen erhalten worden waren, gingen wir von einer neuen Menge Rohprodukte aus, das wir in etwas anderer Weise reinigten.

Die ganze oxydierte Masse wurde direkt in absol. Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und einige Tage stehen gelassen. Nach Abdunsten des Alkohols unterwarfen wir den Rückstand einer fraktionierten Destillation im Vakuum, wobei wir gut, wenn auch mit geringen Ausbeuten, die niedern Fraktionen erhielten:

1. Fraktion 90—135° (12 mm).
2. Fraktion 135—155° (12 mm).

Oberhalb dieser Temperatur begann der Kolbeninhalt sich zu schwärzen und zu zersetzen, wohl infolge geringer Mengen nitrierter Produkte, die noch im Estergemisch vorhanden waren.

Fraktion I.

Die Ester dieser Fraktion wurden mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Die entstandene Seife löste sich in Wasser klar. Die verdünnte Seifenlösung schied nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die freien Säuren als hellgelbes, an der Oberfläche der Flüssigkeit sich sammelndes Öl ab, das auch bei Zimmertemperatur nicht erstarrte. Das Säuregemisch wurde mit Äther aufgenommen, der Äther verdampft, und das zurückbleibende Öl in der eben nötigen Menge Natronlauge aufgelöst. Die so erhaltene filtrierte, möglichst wenig überschüssiges

Alkali enthaltende Seifenlösung wurde nun mit einer konzentrierten Lithiumchloridlösung versetzt, so lange ein Niederschlag ausfiel. Das gefällte Lithiumsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer löslich. Letzteres wurde abgesaugt, auf Tonplatten abgepresst, und aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren gelang es, ein einheitliches krystallinisches Lithiumsalz zu isolieren, das, mehrere Stunden bei 120° getrocknet, folgende Analysenresultate ergab:

10,80 mgr Subst. gaben	26,27 mgr CO ₂ und	10,11 mgr H ₂ O
8,33 mgr Subst. gaben	20,47 mgr „ und	8,38 mgr „
29,08 mgr Subst. gaben	6,37 mgr Li ₂ SO ₄	
C ₁₄ H ₂₇ O ₃ Li Ber.	C 67,2	H 10,8 Li 2,8%
Gef. „	67,07; 66,40 „	10,48; 11,25 „ 2,76%

Aus den Analysenresultaten ergibt sich, dass das isolierte Salz das Lithiumsalz einer gesättigten Oxyssäure mit 14 C-Atomen ist. Indem die freie Säure bei Zimmertemperatur flüssig ist, muss hier eine Naphtensäure oder eine Säure mit verzweigter C-Kette vorliegen.

Fraktion II.

Die Fraktion II wurde in derselben Weise aufgearbeitet wie die erste Fraktion. Die freien Säuren sind ebenfalls flüssig, die Lithiumsalze in Alkohol etwas schwerer löslich.

Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation konnte ebenfalls ein einheitliches krystallinisches Salz isoliert werden, das folgende Werte ergab:

10,89 mgr Subst. gaben	27,06 mgr CO ₂ und	10,34 mgr H ₂ O
8,36 mgr Subst. gaben	20,76 mgr CO ₂ und	8,76 mgr H ₂ O
46,90 mgr Subst. gaben	10,5 mgr LiSO ₄	
C ₁₅ H ₂₉ O ₃ Li Ber.	C 68,18	H 11,0 Li 2,6%
Gef. „	67,82; 67,77 „	10,58 „ 2,82%

Auch hier liegt somit eine höhere Mono-oxyssäure wohl derselben Art wie in Fraktion I vor.

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.

Über Magnesiumcyanid

von

Fr. Fichter und Richard Suter.

(27. III. 22.)

Wie *Fr. Fichter* und *Chr. Schölly*¹⁾ bei der Nachprüfung der Angaben von *Briegleb* und *Geuther* über die Bildung von Magnesiumcyanid aus Magnesiumnitrid und Kohlenoxyd fanden, ist das genannte Cyanid ausserordentlich leicht hydrolysierbar. Das stand nun im Widerspruch zu den Angaben von *O. Schulz*²⁾, der das Salz in krystallisierter Form erhalten haben will und seine Luftbeständigkeit hervorhebt; eine Neuuntersuchung erschien darum wünschenswert. Ausser der Beschreibung von *Schulz* findet sich in der Literatur nur eine Notiz von *Scheele*³⁾, der eine Lösung des Salzes aus Magnesiumhydroxyd und Blausäure bereitete, und eine Messung von *Varet*⁴⁾, der durch Umsatz von Bariumcyanid mit Magnesiumsulfatlösung die Bildungswärme von 1 Gramm-molekel Magnesiumcyanid in Lösung zu +112 Cal. bestimmt hat.

1. Darstellung von Magnesiumcyanid in wässriger Lösung.

Wir fanden es am bequemsten und vorteilhaftesten, die Lösung durch Einwirkung von 10—25-proz. wässriger Blausäure auf Magnesiummetall zu bereiten. Der Lösungsprozess verläuft innerhalb der angegebenen Konzentrationsgrenzen rasch, wobei allerdings durch die Wasserstoffentwicklung Cyanwassertoffgas verloren geht; die Lösung ist, frisch bereitet, farblos, bräunt sich aber bald (Azulminsäure).

10 cm³ einer mit 15-proz. HCN hergestellten Lösung gaben 2,0330 gr AgCN und 0,7990 gr Mg₂P₂O₇ resp. 0,3950 gr CN' und 0,1745 gr Mg⁺⁺; in 10 cm³ sind demnach enthalten 0,5476 gr Mg(CN)₂ und 0,0225 gr überschüssige freie HCN. Die Lösung ist in bezug auf Mg(CN)₂ 1,435-n.

Schon beim Stehen, rasch im Vakuumexsiccator und noch rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbad tritt Hydrolyse ein unter Abscheidung zunächst einer Haut, dann eines Niederschlags von Magnesiumhydroxyd. Auch die Aufrechterhaltung einer verdünnten Cyanwasser-

¹⁾ Helv. 3, 298 (1920).

²⁾ Diss. Göttingen 1856; J. pr. [1] 68, 257 (1856); *Gmelin-Kraut-Friedheim's* Handb. d. anorg. Chemie, II. II. 472.

³⁾ Opusc. 2, 148 (1782).

⁴⁾ C. R. 121, 598 (1895); Bl. [3] 15, 206 (1896).

stoffatmosphäre im Vakuumexsiccator vermag nicht, die Hydrolyse hintanzuhalten. Die ausfallenden Niederschläge sind der Analyse nach ziemlich reines Magnesiumhydroxyd mit ganz untergeordnetem Cyanidgehalt (wohl nur durch anhaftende Lösung).

Es ist ja durchaus verständlich, dass die äusserst schwache Blausäure mit der relativ schwachen Base Magnesiumhydroxyd kein hydrolysebeständiges Salz geben kann; die gegenteiligen Behauptungen von *Schulz* müssen aus der Literatur gestrichen werden. Nur bei abnorm geringer Dissoziation, wie sie in der verwandten Gruppe Zn-Cd-Hg auftritt, war ein beständiges Cyanid zu erwarten. Eine weitere Schwierigkeit beruht in der grossen Leichtlöslichkeit des Magnesiumcyanids, welche auch die Hydrolyse erleichtert. Die von *Schulz* behauptete Möglichkeit der Krystallisation durch Eindunsten einer wässrigen Lösung ist ebensowenig aufrechtzuerhalten; seine „Krystalle“ waren vermutlich nur Magnesiumhydroxyd. Magnesiumcyanid ist offenbar auch in Alkohol leicht löslich, denn eine Mischung der alkoholischen Lösungen von Magnesiumacetat und Ammoniumcyanid bleibt klar. Auch auf Grund des von *Julius Meyer*¹⁾ beim Lithiumcyanid angewandten Kunstgriffs gelang die Darstellung von festem Magnesiumcyanid nicht; denn wenn man absolut-ätherische Blausäurelösung mit trockenem Magnesiumhydroxyd schüttelt, so tritt kaum eine Umsetzung ein. Sobald man aber für einen gewissen Wassergehalt sorgt durch Anwendung von noch etwas feuchtem Magnesiumhydroxyd, so findet allerdings Reaktion statt, aber das an den Wänden klebende Produkt erwies sich bei der Analyse doch wieder als bereits hydrolysiert, mit unbedeutendem Cyan-ion-gehalt.

2. *Magnesiumsilbercyanide.*

Zum Beweise, dass die aus Magnesiummetall und Blausäure darstellbare Lösung in frischem Zustand Magnesiumcyanid enthält, haben wir sie mit soviel mässig starker Silbernitratlösung versetzt, bis gerade eine bleibende Trübung entstand, davon abfiltriert, und im Vakuumexsiccator zur Krystallisation eingedunstet. Das nebenher entstandene Magnesiumnitrat ist etwa doppelt so leicht löslich als das Magnesiumsilbercyanid²⁾; man presst die erhaltenen monosymmetrischen Täfelchen zur Entfernung der Mutterlauge sorgfältig ab und krystallisiert

¹⁾ Z. an. Ch. **115**, 203 (1921).

²⁾ Das sich bei Zimmertemperatur in 3 Teilen Wasser auflöst.

sie mehrmals durch Eindunsten im Vakuumexsiccator um, bis sie keine Nitratreaktion mehr geben.

0,4202 gr Subst. gaben	0,1118 gr $Mg_2P_2O_7$
0,8011 gr Subst. gaben nach Zerstörung mit konz. H_2SO_4	0,5526 gr AgCl
0,7102 gr Subst. gaben beim Fälln mit $AgNO_3$	0,9785 gr AgCN
0,8221 gr Subst. verloren im Vakuumexsiccator	0,1439 gr H_2O
$Mg[Ag(CN)_2]_2 + 4H_2O$ Ber.	Mg 5,84 Ag 51,84 CN 25,00 H_2O 17,32%
Gef. „	5,80 „ 51,91 „ 24,88 „ 17,51%

Der Zusammensetzung gemäss bezeichnen wir das Salz als Magnesium-disilber-tetracyanid-tetrahydrat.

Die Lösung des Magnesium-disilber-tetracyanids ist gegen Lackmus und Phenolphthalein schwach alkalisch; beim Kochen riecht sie nach Blausäure und lässt Magnesiumhydroxyd ausfallen. Kohlendioxyd zersetzt das Salz; aus allen diesen Gründen ist Vorsicht bei der Reindarstellung des Präparates nötig. Magnesium-disilber-tetracyanid ist auch in Alkohol leicht löslich.

Aus oder neben dem Magnesium-disilber-tetracyanid entsteht beim Umkrystallisieren ein zweites, in wasserfreien Nadeln krystallisierendes Magnesium-silber-tricyanid, $Mg[Ag(CN)_3]$.

0,3983 gr Subst. gaben	0,2119 gr $Mg_2P_2O_7$
0,2287 gr Subst. gaben nach Zerstörung mit konz. H_2SO_4	0,1550 gr AgCl
0,2259 gr Subst. gaben beim Fälln mit $AgNO_3$	0,4295 gr AgCN
$Mg[Ag(CN)_3]$ Ber.	Mg 11,57 Ag 51,32 CN 37,12%
Gef. „	11,61 „ 51,01 „ 36,95%

3. Darstellung von Magnesiumcyanid auf trockenem Wege.

Festes Magnesiumcyanid kann nach obigen Erfahrungen offenbar nur unter völligem Ausschluss von Wasser dargestellt werden. Dieser Weg ist in Anlehnung an die Angaben von *Schulz*, aber unter Vermeidung jedes Lösungsmittels, von *W. Eidmann*¹⁾ beschrieben worden: er erhitzte Magnesiumferrocyanid und glaubte, in der Reaktionsmasse ein nur durch Eisen und Kohlenstoff verunreinigtes Magnesiumcyanid vor sich zu haben. Wir können diese Versuche nicht als Nachweis einer richtigen Darstellung von Magnesiumcyanid anerkennen; denn erstens hat *Eidmann* das Salz weder isoliert noch analysiert, und zweitens beruht sein Beweis, dass Magnesiumcyanid entstanden sei, auf der Bildung von Magnesiumnitrid beim weiteren Erhitzen jener Reaktionsmasse mit

¹⁾ J. pr. [2] 59, 8 (1899).

Magnesiummetall. Offenbar hat *Eidmann* dabei übersehen, dass, wie wir unten darlegen werden, Magnesiumferrocyanid, für sich allein erhitzt, auch schon Magnesiumnitrid liefert; aus seinen bloss qualitativen Angaben lässt sich nicht entnehmen, ob seine Versuchsanordnung mehr Magnesiumnitrid ergab als die direkte Erhitzung von Magnesiumferrocyanid.

Das Magnesiumferrocyanid wurde durch Kochen von Berlinerblau mit Magnesiumhydroxyd oder *Magnesia alba* dargestellt; es krystallisiert in schönen gelben, leicht verwitternden Krystallen¹⁾.

Aus den Krystallen wurde durch sorgfältiges andauerndes Trocknen im Vakuumexsiccator das wasserfreie Salz als weisses Pulver erhalten.

0,2174 gr Subst. verbrauchten 5,7 cm³ 0,147-n. KMnO₄, wovon 1 cm³ 0,03831 gr Mg₂[Fe(CN)₆] entspricht. Gehalt 100,5%.

Bei den Erhitzungsversuchen benützten wir einen elektrischen Kohlerohr-widerstandsofen; die Substanz, im Porzellanschiffchen, lag in einem Porzellanrohr, in der Mitte des Ofens; unmittelbar neben dem Schiffchen befand sich die Lötstelle des (durch ein äusseres Eisenrohr geschützten) Platin-Platinrhodium-thermoelements. Die Ofenatmosphäre bestand aus getrocknetem, langsam durchströmenden Wasserstoff. Das Anheizen geschah allmählich; nach Beendigung des Versuchs wurde das Schiffchen erst herausgenommen, wenn der Ofen völlig abgekühlt war. Das schwarze Reaktionsprodukt ist je nach der Temperatur und der Dauer der Erhitzung verschieden zusammengesetzt, aber stets äusserst empfindlich gegen die Luftfeuchtigkeit, mit der es sofort Blausäure oder Ammoniak entwickelt; darum muss auch während der Versuche jede Möglichkeit des Eindringens oder der Bildung von Wasserdampf peinlichst ausgeschlossen werden. Je nach der Bestimmung, die ausgeführt werden soll, wird nun das Schiffchen sofort in verdünnte Natronlauge geworfen, um die Blausäure zurückzuhalten (die dann nach *Liebig* titrimetrisch bestimmt wurde), oder in verdünnte Schwefelsäure, um das Ammoniak aus dem Nitrid am Entweichen zu verhindern (das mit

¹⁾ Bezüglich des Krystallwassergehaltes gehen die Literaturangaben weit auseinander; *M. K. Hofmann's* Lexikon der anorg. Verb. II, 176 führt 6, 7 und 10 Mol. H₂O an. Eine direkte Wasserbestimmung ergab uns in einem Fall ein Tetrahydrat:

0,8807 gr Subst. verloren im Vakuumexsiccator 0,2018 gr H₂O

Mg₂[Fe(CN)₆] + 4H₂O Ber. H₂O 21,67%

Gef. „ 22,40%

Bei anderen Darstellungen fanden wir höhere, bis zu 12 H₂O gehende Wassergehalte. Vermutlich existieren mehrere Hydrate, deren Temperaturgrenzen nahe beieinander und nicht weit von der Zimmertemperatur entfernt liegen.

Alkaliüberschuss abdestilliert und alkalimetrisch ermittelt wurde). In der erhitzten Magnesiumferrocyanidmasse spielen sich nämlich folgende zwei Reaktionen ab: von etwa 200° an Bildung von Magnesiumcyanid nach:



und von etwa 400° an in rasch steigendem Masse Bildung von Magnesiumnitrid nach:



Aus dem umfangreichen Versuchsmaterial¹⁾ fassen wir die Hauptresultate in Form einer Tabelle zusammen; alle darin aufgenommenen Versuche sind drei Stunden lang auf die angegebene Temperatur erhitzt worden. Die Ausbeuten sind nach den obigen Gleichungen in Prozenten der Theorie berechnet:

Temperatur	$\text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Mg_3N_2	$\text{Mg}(\text{CN})_2$	Summe
400°	85,05%	13,68%	3,30%	102,3%
500°	57,85%	39,08%	3,15%	100,08%
600°	35,63%	62,54%	1,03%	99,2%
700°	3,64%	91,85%	0,30%	95,79%
800°	..	99,67%	..	99,67%

Die Bildung des Magnesiumcyanids erscheint nur wie eine Nebenreaktion, die rasch von der alles überwuchernden Nitridbildung erstickt wird. Die höchste Ausbeute an Magnesiumcyanid erhielten wir bei 450°; ein dreistündiger Versuch ergab 5,71%, ein vierstündiger 4,64%. Es ist demnach möglich, festes Magnesiumcyanid durch Erhitzen von Magnesiumferrocyanid darzustellen, allein das Präparat enthält in überwiegender Menge andere Stoffe und zersetzt sich, sobald es mit der wasserhaltigen Zimmerluft in Berührung kommt.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, März 1922.

¹⁾ Das in der Diss. des Hrn. *Richard Suter* niedergelegt ist. — Das unveränderte Ferrocyanid wurde oxydimetrisch titriert.

Liste bibliographique

des travaux de chimie faits en Suisse

1921.

Novembre.

236. *Brunner (Georg Erwin)*. Über den Alkaloidgehalt von Aconitum Napellus und Aconitum paniculatum. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
237. *Büttler (Robert)*. Über die Nitration des β -Methylantrachinons. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
238. *Dubsky (J. V.)*. Zur Kenntnis der Diketo-piperazine. Zürich. Univ.-Lab. — B. 54, 2659, 2667, 2674.
239. *Dubsky (J. V.)* und *Aptekmann (P.)*. Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalezen in den Verbindungen höherer Ordnung. Zürich. Univ.-Lab. — J. pr. 103, 109.
240. *Fichter (Fr.)*. Biochemische und elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Z. El. Ch. 27, 487.
241. *Fischer (Anna von)*. Untersuchungen über die Viskosität von Acetylcellulosen. Bern-Zollikofen. Lab. der schweiz. Zelluloidfabrik. — Kolloid-Zeitschr. 29, 260.
242. *Fritzche (Robert)*. Versuche über Lichtwirkung auf die Glykolyse des Blutes. Lausanne. Med. Klinik. — Schw. med. Wochenschrift 1921, 1018.
243. *Goldstein (Henri)*. Sur quelques dérivés de la diphenyldihydroacridine. Sur une naphthophénoxazine nouvelle. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
244. *Iatrides (Demosthenes)*. Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile von Taxus baccata, insbesondere über das Taxin. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
245. *Kreis (H.)*. Über die Zusammensetzung der fettartigen Substanz aus einer Dermoidgeschwulst. Basel. — Schw. Ap. Z. 59, 629.
246. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (R.)*. Zur Kenntnis des Haselnussöles, nebst einem Beitrag zur Bestimmung der Arachinsäure. Basel. Lab. des Verbandes schw. Konsumvereine. — Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel 42, 232.
247. *Reichel (Frank H.)*. De l'action du chloral sur les glucosanes. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
248. *Rosenmund (Karl W.)* und *Zetzsche (Fritz)*. Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren. Bern. Chem. Inst. — B. 54, 2885.
249. *Rosenmund (Karl W.)*, *Zetzsche (Fritz)* und *Flütsch (Chr.)*. Über die Darstellung von Aldehyden aus Säurechloriden. Bern. Inst. für org. Ch. — B. 54, 2888.
250. *Schlüpfer (P.)*. Mitteilungen über flüssige Brennstoffe. Zürich.
251. *Stern (L.)* et *Peyrot (René)*. Critique expérimentale du dosage biologique du principe hypertonsant de l'hypophyse. Genève. — C. R. Soc. biologique 85, 804.
252. *Uhlmann (Fr.)* et *Burow (R.)*. Über ein neues Phenyleinchoninsäurederivat (Atochinol). Basel. Ges. für Chem. Ind. — Schweiz. med. Wochenschrift 51, 416.
253. *Wiegner (Georg)*. Kolloidchemische Probleme in der analytischen Chemie. Zürich. Mitt. Lebensmittelunters. 12, 263.
254. *Wyss (Georges de)*. La distillation de différentes celluloses sous pression réduite. Thèse. Genève (Prof. Pictet).

Jahresbericht der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1921.

Der Mitgliederbestand unserer Gesellschaft hat folgende Veränderungen zu verzeichnen:

Mutationen 1921 (abgeschlossen per 1. Januar 1922):

	Ordentliche Mitglieder	Ausserordentliche Mitglieder
Neueintritte	69	2
Den Austritt haben erklärt	14	8
Verstorbene Mitglieder	1	1
Gestrichen wurden wegen mindestens zwei-jähriger Nichtbezahlung der Beiträge . .	23	7

Es ergibt sich daher eine Abnahme der ausserordentlichen Mitglieder, so dass trotz der erfreulich hohen Zahl der Neueintritte die Gesamtzahl der Mitglieder nur unwesentlich, von 603 auf 618, gestiegen ist. Wie sich Zuwachs und Rückgang auf die einzelnen Kategorien verteilen, mag aus der folgenden Tabelle entnommen werden:

	Mitgliederbestand		Änderung nach Kategorien
	per 1. Januar 1921	per 1. Januar 1922	
Ehrenmitglieder	2	2	—
Ordentliche Mitglieder	506	537	+ 31
Ausserord. Mitglieder	95	79	— 16
Total:	603	618	+ 15

Seit 1. Januar 1922 ist jedoch ein weiterer fühlbarer Zuwachs der ordentlichen Mitglieder durch Neueintritte zu konstatieren. Wir möchten nicht verfehlen, allen, die durch ihr Eintreten für unsere Gesellschaft derselben neue Mitglieder zugeführt haben, aufrichtig für ihre Bemühungen zu danken. Mehr aber als alles andere wirkt für die Interessen unserer Gesellschaft und darüber hinaus für die Sache der schweizerischen Chemie überhaupt das stets wachsende Ansehen, dessen sich unsere Zeitschrift, die *Helvetica Chimica Acta*, im In- und Auslande erfreuen darf. Allen denjenigen, die unserer Zeitschrift Zeit und Arbeitskraft gewidmet haben, den Mitarbeitern und vorab dem Redaktionskomitee und dessen weitblickendem Präsidenten Professor *Fr. Fichter* sind die schweizerischen Chemiker dauernd zu grösstem Dank verpflichtet, nicht weniger auch der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel, die auch im verflossenen Jahre in hochherziger Weise für unsere *Helvetica* beige-steuert hat.

Von internen Angelegenheiten unseres Vereins erwähnen wir die in Ausführung der im vorigen Jahre in Neuchâtel gefassten Beschlüsse neu geschaffene ständige Geschäftsstelle unserer Gesellschaft, für deren Leitung unser Mitglied Dr. *Max Jetzer* gewonnen werden konnte. Die Adresse dieses Bureaus ist dieselbe, wie für das Redaktionskomitee, nämlich Basel, Spitalstrasse 51 (Chemische Anstalt der Universität).

Auf unserer Jahresversammlung, die wir wie immer gemeinsam mit der Schweizer Naturforschenden Gesellschaft, diesmal am 27. August 1921, in Schaffhausen abgehalten haben, wurde auf Antrag von *Ph.-A. Guye* einstimmig beschlossen, die Schweizerische Atomgewichtskommission zu einer Studienkommission der Chemischen Elemente zu erweitern. Als neues Mitglied derselben wurde Herr Prof. *A. Berthoud* (Neuchâtel) gewählt. Einige Zeit vorher war vor allem durch die Bemühungen von Prof. *Ph.-A. Guye* die Schweizerische Atomgewichtstabelle zur Ausgabe gelangt, von der wir hoffen, dass sie der Wissenschaft im allgemeinen und den Interessen der Schweiz im besondern zu dienen berufen sei.

Die Winterversammlung fand am 4. März 1922 in Fribourg statt. Die Versammlung wählte zum Präsidenten unserer Gesellschaft Herrn Professor *P. Dutoit* (Lausanne), zum Vizepräsidenten Herrn Professor *P. Karrer* (Zürich) und zum Beisitzer Herrn Professor *H. Rivier* (Neuchâtel). Ausserdem gehören dem neuen Komitee an die bisherigen Mitglieder Professor *Fr. Fichter* als Vertreter des Redaktionskomitees und Direktor Dr. *G. Engi* (Basel) als Schatzmeister. Durch den Tod wurden unserer Gesellschaft im Jahr 1921 entrissen die Mitglieder Professor *H. Abeljanz* (Zürich) und Stud. chem. *H. Schellenberg*, der bei der Explosionskatastrophe von Bodio wie ein Soldat auf dem Posten gestorben ist. Doch der schwerste Verlust hat unsere Gesellschaft erst in den allerletzten Tagen betroffen: Wir haben *Philippe-Auguste Guye* verloren. Es kann nicht unsere Aufgabe sein, hier die Summe dieses reichen Lebens zu ziehen. Seine ganz unersetzliche Tätigkeit für unsere Gesellschaft aber ist nur ein kleiner Ausschnitt aus *Guye's* Lebenswerk im Dienste der Wissenschaft und der Heimat.

Basel, den 28. März 1922.

Für das Komitee

Der Präsident: *A. L. Bernoulli*.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1921.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1921 beträgt Fr. **29734.13** und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar	Fr. 8,465.—
Marchezinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1921	„ 118.90
Bar in der Kasse	„ 2,041.78
Guthaben auf Postcheck-Konto	„ 3,420.20
Guthaben bei der Basler Handelsbank	„ 15,524.25
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1921	„ 164.—
	<u>Fr. 29,734.13</u>

Der Wertschriften-Bestand, zum Börsenkurse per 31. Dezember 1921 bewertet, ergab für das Jahr 1921 erfreulicherweise einen Kursgewinn von Fr. **1,587.50**, welcher Betrag zugunsten des *Allgemeinen Fonds* verbucht wurde.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1921 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1922 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von Fr. 29,734.13 der unter den Passiven eingesetzte Posten von Fr. 3,456.— in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen Fr. 26,278.13 per 31. Dezember 1921 beträgt.

Das Vermögen am 31. Dezember 1920 betrug	Fr. 31,998.98
„ „ „ 31. Dezember 1921 „	„ 26,278.13
Das Gesamtvermögen hat abgenommen um	<u>Fr. 5,720.85</u>

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1921 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1922 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 13,652.25
Allgemeiner Fonds (Stamm-Fonds)	„ 5,781.73
Spezial-Fonds	„ 5,139.65
Werner-Fonds	„ 1,704.50
Beiträge für das Jahr 1922	„ 3,456.—
	<u>Fr. 29,734.13</u>

Zeitschrifts-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1921 hat mit einem Saldo von Fr. 20,838.20 begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Beiträge und Abonnements	Fr. 16,791.45	
Zuwendung der Tit. Gesellschaft für Chemische Industrie	„ 1,500.—	
Geschenk von einem Gönner durch Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter	„ 100.—	
Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank, per 1921	„ 1,047.95	
Anteil an ausstehenden Beiträgen per 31. Dezember 1921	„ 148.—	
Storno Anteil Beiträge per 1921	„ 5,118.—	„ 24,705.40
		<u>Fr. 45,543.60</u>

Die Ausgaben erforderten	Fr. 27,291.35	
Storno ausstehende Beiträge per 31. Dez. 1920	„ 1,144.—	
per 31. Dezember 1921 eingegangene Beiträge für das Jahr 1922.	„ 3,456.—	„ 31,891.35
so dass per 31. Dezember 1921 ein Saldo von		<u>Fr. 13,652.25</u>
verbleibt.		

Trotz vorgenannten Spezialzuweisungen von Fr. 1,600.— hat der Bestand per 31. Dezember 1921 um Fr. **7,185.95** abgenommen.

Die Druckkosten der Zeitschrift erforderten wiederum Fr. 5,121.05 mehr als im Vorjahre, ebenso sind die Portiauslagen des Verlages um Fr. 410.— höher als letztes Jahr.

Allgemeiner Fonds (Stamm-Fonds).

Am 1. Januar 1921 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf	Fr. 4,019.98	
Die Einnahmen betrugen	Fr. 2,186.10	
Kursgewinn auf dem Wertschriftenbestand	„ 1,587.50	„ 3,773.60
		<u>Fr. 7,793.58</u>
Die Auslagen beliefen sich auf		„ 2,011.85
Saldo per 31. Dezember 1921		<u>Fr. 5,781.73</u>

Dieser Fonds hat, dank der besseren Effektenkurse des Wertschriften-Bestandes, um Fr. 1,761.75 zugenommen.

Die Auslagen für Drucksachen beliefen sich auf Fr. 1,106.90 gegen Fr. 409.70 im Vorjahre. Als neuer Ausgabeposten im laufenden Geschäftsjahr ist das Honorar für die neu errichtete Geschäftsstelle mit Fr. 375.— für die Zeit vom 1. April bis 31. Dezember 1921 aufgeführt.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1921 betrug der Saldo	Fr. 5,217.50
und hat im Jahre 1921 aus Anteil an Beiträgen um.	„ 222.15
zugenommen.	Fr. 5,439.65

Bezahlt wurden an Preisen lt. Beschluss der Winterversammlung an:

Herrn Dr. Ch. Gränacher	Fr. 200.—	
„ Al. Smirnoff	„ 100.—	„ 300.—

so dass per 31. Dezember 1921 ein Saldo von	Fr. 5,139.65
---	--------------

zur Verfügung steht.

Verminderung Fr. 77.85.

Werner-Fonds.

Der Saldo weist per 1. Januar 1921	Fr. 1,923.30
auf und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a	„ 81.20
auf	Fr. 2,004.50

Laut Beschluss der Winterversammlung 1921 wurde bezahlt als Werner-

Preis an Herrn Dr. Joh. Jakob	„ 300.—
Der Saldo per 31. Dezember 1921 beträgt	Fr. 1,704.50

Verminderung Fr. 218.80.

22. Februar 1922.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. A. Engi.

Alphabetisches Verzeichnis der 1922 im Tauschverkehr gegen die *Helv. chim. acta* eingehenden Zeitschriften¹⁾.

Abhandlungen der Preuss. Akademie der Wissenschaften.

Actes de la Société jurassienne d'émulation.

American Journal of Science.

Anales de la Sociedad española de física y química.

Annales de Chimie analytique et de Chimie appliquée.

Annales des Mines.

Archives du Musée Teyler.

Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles.

Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi.

Atti della Reale Accademia dei Lincei.

Atti della Reale Accademia di Scienze di Torino.

Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Bericht über die Verhandlungen der Sächs. Akademie der Wissenschaften.

Biochemische Zeitschrift.

Brennstoffchemie.

Bulletin de la Murithienne.

Bulletin de la Société chimique de Belgique.

Bulletin de la Société de chimie biologique.

Bulletin de la Société chimique de France.

Bulletin de la Société fribourgeoise des Sciences naturelles.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen.

Bulletin de la Société neuchâtoise des Sciences naturelles.

Bulletin de la Société vaudoise des Sciences naturelles.

Bulletin mensuel des renseignements agricoles et des maladies des plantes.

Bulletin scientifique de l'Académie royale de Belgique.

Chemiker-Zeitung (Cöthen).

Chemisch Weekblad.

Chemisches Zentralblatt.

Chimie et Industrie.

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris).

Danske Videnskabernes Selskab.

Die chemische Industrie.

Dissertationen Universität Illinois (Urbana).

Gazzetta chimica italiana.

Giornale di chimica industriale ed applicata.

Istituto Lombardo di Scienze e Lettere (Milano).

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik.

Jahrbuch der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft.

Journal of the American chemical Society.

Journal of the Chemical Society (London).

Journal de Chimie physique.

Journal de l'Ecole polytechnique (Paris).

Journal of the Franklin Institute.

Journal of Indian Industries and Labour (Simla).

Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

Journal de Pharmacie et de Chimie.

Journal de Physique et le Radium.

Journal of Physical Chemistry.

Journal für praktische Chemie.

Journal of the Society of chemical Industry.

Memoirs and proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society.

Mémoires de la Société fribourgeoise des Sciences naturelles.

¹⁾ Die meisten derselben sind in der Chemischen Anstalt der Universität Basel, Spitalstrasse 51, aufgestellt, und stehen den Mitgliedern der Schweiz. chem. Gesellschaft auf Anfrage bei einem der drei Vorsteher zur Verfügung.

Mitteilungen der aargauischen Naturforschenden Gesellschaft.
Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmittelchemie und der Hygiene.
Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft Bern.
Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft Luzern.
Mitteilungen der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Winterthur.
Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft Zürich.
Mitteilungen der thurgauischen naturforschenden Gesellschaft.
Monatshefte für Chemie.
Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften (Göttingen).
Österreichische Chemiker-Zeitung.
Pharmazeutische Zentralhalle.
Proceedings Akademie van Wetenschappen (Amsterdam).
Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
Proceedings of the Royal Institution of Great Britain.
Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.
Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Revue d'Electrochimie et d'Electrometallurgie.
Revue générale des Matières colorantes.

Revue de Métallurgie.
Revue des Produits chimiques.
Roczniki chemji (Warszawa).
Roczniki Farmacji (Warszawa).
Schweizerische Apotheker-Zeitung.
Schweizerische Chemiker-Zeitung.
Schweiz. medizinische Wochenschrift.
Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Societät Erlangen.
Sitzungsberichte der Preuss. Akademie der Wissenschaften.
Tätigkeitsbericht der Naturforschenden Gesellschaft Baselland.
The Analyst.
Transactions of the Faraday Society.
Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft.
Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft Basel.
Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft Graubünden.
Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft.
Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft Zürich.
Zeitschrift für analytische Chemie.
Zeitschrift für Elektrochemie.
Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen Deutsch-Österreichs.
Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie.

IN MEMORIAM
PHILIPPE-AUGUSTE GUYE



Philippe A. Guery

Ph.-A. Guye.

(2. VI. 22.) ¹⁾

Le 27 mars, dans l'après-midi, se sont éteints cette belle intelligence et ce grand cœur qu'était Ph.-A. Guye. La nouvelle a causé une douloureuse stupeur; elle était inattendue pour la plupart d'entre nous. On savait que, depuis trop longtemps, Guye abusait généreusement de ses forces. Il menait de front des travaux si nombreux qu'ils eussent suffi à accabler de plus robustes: la préparation de ses cours et la conduite de son laboratoire — avec tout ce qu'elle comporte de recherches, de discussions et de rédactions —; la direction du Journal de Chimie-physique et celle, plus astreignante encore, de tant de commissions et de conseils; l'expédition d'une correspondance accablante, car, on ne s'adressait jamais en vain à cet homme qui possédait les dons admirables de la discrétion et de la chaleur. On écrivait à Guye de partout: pour des questions scientifiques, aussi bien que pour lui demander conseil, aide ou appui. Jamais il ne laissait une lettre sans réponse et il ne négligeait pas, pour cela, les devoirs innombrables qu'il avait assumés. Levé tôt, couché tard, il connut de bonne heure la fatigue. Une première crise de surmenage le frappa, il y a une dizaine d'années, qu'il surmonta après une cure de repos. Depuis quelque temps, il se sentait de nouveau las, sans cesser pour cela de consacrer aux autres les forces dont il ne savait pas être ménager. En décembre dernier, il prit un congé universitaire et partit pour le Midi à la fin de l'année. Ce séjour ne produisit pas l'effet escompté. Guye rentra plus faible à Genève et s'éteignit, usé par le labeur, avant la soixantaine.

Dans les témoignages de sympathie qui affluèrent, on ne trouve pas seulement l'admiration ressentie pour l'œuvre d'un des plus grands savants qui aient honoré l'Université de Genève et la Suisse, mais toujours aussi l'expression d'une douleur sincère. C'est que, si l'œuvre que nous allons résumer ici trop hâtivement est belle et durera longtemps

¹⁾ Cet article est dû à la collaboration de quelques anciens élèves et amis du Prof. Ph.-A. Guye; il a été transmis à la rédaction par l'un d'eux, le Prof. E. Briner.

dans certaines de ses parties, l'homme lui était encore supérieur. Nous le savions bien, nous qui voyions Guye dans ce monde de la chimie suisse dont il était le centre et qu'il représentait avec tant d'autorité. Nous mesurons l'étendue de notre perte: elle est immense.

* * *

Ph.-A. Guye, citoyen genevois, d'origine neuchâteloise, est né à St-Christophe (Vaud) le 12 juin 1862. Il fit ses études universitaires à Genève, où le doctorat lui fut conféré en 1884. Assistant du professeur *Graebe* et privat-docent (1885—1886), il publia, à cette époque, en collaboration avec *Graebe*, quelques recherches du domaine de la chimie organique. Guye partit ensuite pour Paris, où il séjourna jusqu'en 1892. Il suivit les cours de l'Ecole des Hautes études et prépara une thèse de docteur ès-sciences physiques qui fut très remarquée et classa d'emblée le jeune physico-chimiste genevois parmi les savants d'avenir. Ces années de Paris pendant lesquelles Guye prit conscience de sa personnalité, au contact de maîtres éminents, lui avaient laissé un souvenir vivace et reconnaissant. Il aimait à rappeler tout particulièrement l'influence exercée sur lui par *Friedel*, dont la valeur et le noble caractère l'avaient séduit.

La réputation du jeune savant l'avait précédé à Genève où il revint, en 1892, occuper la chaire extraordinaire de Chimie théorique et technique, créée spécialement pour lui et transformée en chaire ordinaire, dès 1895. Jusqu'à sa mort Guye garda cet enseignement. C'est dans les laboratoires de Genève qu'il poursuivit les travaux qui ont illustré son nom et dont les caractéristiques sont la probité, le souci de l'exactitude, le sens aigu des causes d'erreur, alliés à des vues générales merveilleusement claires et à une intuition rare des théories fécondes.

L'œuvre scientifique de Guye comprend près de 200 mémoires signés de son nom et plus de 600 publications sorties du laboratoire de chimie théorique et technique et inspirées directement par le maître; c'est dire qu'on ne peut songer, dans le cadre de cet article, qu'à esquisser les traits essentiels d'une production aussi vaste.

* * *

Les premiers travaux publiés par Guye furent quelques recherches de chimie organique, œuvre de collaboration, qui sont le complément des études et sur lesquels il n'y a pas lieu de s'attarder. C'est à Paris

qu'il commença la recherche originale et aborda deux problèmes importants de la chimie moléculaire qui devaient absorber une dizaine d'années de sa production scientifique.

Le premier problème fut celui du pouvoir rotatoire. On sait comment les principes formulés par *Pasteur* avaient trouvé, dans la théorie du carbone asymétrique de *Le Bel* et *van't Hoff*, une éclatante confirmation. Mais si l'examen de la seule formule de constitution d'un composé chimique permettait de prévoir son activité optique, et de calculer le nombre de ses isomères, elle ne donnait par contre aucun moyen de prévoir la grandeur ou même le signe de la déviation du plan de polarisation. L'hypothèse du „produit d'asymétrie“ émise par Guye devait combler cette lacune; elle attribuait aux masses des groupes fixés sur le carbone asymétrique le rôle principal dans les phénomènes d'activité optique. Si l'on admet, première approximation, que les centres de gravité des masses de 4 groupes reliés au carbone sont placés au sommet d'un tétraèdre régulier, le développement de l'hypothèse devient très simple. Lorsque les masses reliées au carbone ne sont pas toutes différentes, le centre de gravité de la molécule se trouve sur l'un au moins des 6 plans de symétrie du tétraèdre régulier. Au contraire, si l'atome de carbone est asymétrique, le centre de gravité sera en dehors de ces plans. Désignant par $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6$, les distances du centre de gravité du schéma moléculaire à chacun des 6 plans de symétrie et en convenant arbitrairement de compter comme positives les distances d'un certain côté du plan et comme négatives celles de l'autre côté, Guye admit que le produit

$$P = d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot d_4 \cdot d_5 \cdot d_6$$

appelé produit d'asymétrie, n'est pas seulement la mesure de la dissymétrie du schéma tétraédrique, mais aussi celle de l'activité optique.

Les vérifications qualitatives de cette loi semblèrent, au début, la confirmer. Lorsque une substitution effectuée sur un corps actif amenait un déplacement du centre de gravité relativement à l'un des plans, le pouvoir rotatoire du corps substitué changeait de signe, alors qu'il conservait ce même signe si, par le fait de la substitution, le centre de gravité restait du même côté du plan. Guye examina, dans ses premiers travaux sur le sujet, plus de cent dérivés actifs appartenant à 7 séries différentes et qui vérifièrent, à quelques exceptions près l'hypothèse hardie et féconde qu'il avait proposée. Ces faits eurent un grand retentissement et provoquèrent un nombre considérable de recherches parallèles.

Les exceptions à la règle devinrent de plus en plus nombreuses. Guye chercha d'abord à les expliquer par une déformation du tétraèdre due aux affinités chimiques des groupes, et au fait que leurs masses ne sont pas rigoureusement concentrées aux sommets du tétraèdre, mais à des distances dépendant de leurs volumes moléculaires.

En 1893, il trouva, indépendamment de *Frankland*, une propriété presque unique en stœchiométrie: à savoir que le pouvoir rotatoire de certaines séries homologues passe par un maximum. Dans ce cas la fonction du produit d'asymétrie, proposée comme mesure approchée de la dissymétrie moléculaire, passe souvent aussi par un maximum. Cela suggéra de nouvelles recherches dans lesquelles furent examinées successivement l'influence de la dissociation, de la polymérisation, de la nature du dissolvant, de la température, de la superposition des effets optiques des divers carbones asymétriques d'une même molécule, etc. A cette époque de son activité scientifique, Guye trouva le temps de se consacrer presque entièrement au travail de laboratoire et ces belles recherches, effectuées avec des collaborateurs dévoués, resteront un modèle. On peut dire qu'il a orienté la stéréochimie dans une voie expérimentale nouvelle. C'est ce que constatait *Walden* dans une conférence donnée en 1904 devant la Société chimique allemande où il disait: «La théorie du produit d'asymétrie a agi en son temps comme un puissant catalysateur».

L'autre problème que Guye étudia parallèlement fut celui de la constitution moléculaire. En 1890 déjà, il établissait une relation entre le volume b de l'équation de *van der Waals*, le coefficient critique et la réfraction moléculaire, ce qui lui permit de déterminer les poids moléculaires au point critique et de constater que l'eau et les alcools y sont encore polymérisés. Ce fut le point de départ d'une série de travaux, de nature expérimentale, — comme la détermination de températures, de pressions et de volumes critiques ou de tensions superficielles, — et de nature théorique comme le calcul des constantes a et b de l'équation d'état et les recherches sur d'autres fonctions dérivées de cette équation. On peut dire que Guye a apporté par cela une contribution importante, la plus importante peut-être, à l'étude de la polymérisation des liquides. Abordant ce problème sous tant d'angles différents, il retrouvait toujours les mêmes groupements à l'origine de l'association moléculaire. C'est ainsi, que soit lui, soit ses collaborateurs, établirent l'existence de molécules polymères dans plusieurs séries de composés organiques, cétones, nitriles, etc. Ces travaux sont aussi difficiles à résumer isolément que ceux

relatifs à l'activité optique. La liste qui en est donnée plus loin en montre le nombre et l'étendue. Leur lecture frappe toujours par le soin apporté à l'expérimentation, par la clarté merveilleuse de l'exposé, — Guye restera d'ailleurs, à ce seul titre déjà, parmi les classiques scientifiques, — et par la précision avec laquelle les différents points sont mis à leur place en regard de leur importance. Il faudrait citer à cet égard les beaux articles de mise au point consacrés à la dissociation électrolytique, les nombreuses conférences données devant la Société chimique de France et à la Faraday Institution.

À partir de 1900, des préoccupations d'ordre industriel l'engagèrent à entreprendre, avec plusieurs collaborateurs, une série de recherches expérimentales sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Il avait été frappé des nombreuses lacunes théoriques qui existaient encore dans ce domaine dont l'importance pratique est si grande. Le résultat fut un beau mémoire sur la théorie élémentaire des électrolyseurs à diaphragme. Partant de la notion de rendement instantané du courant et après avoir simplifié la méthode de calcul qui sert à le déterminer, il fit voir qu'en pratique, ce rendement pouvait être considéré comme une fonction d'une seule variable indépendante, la teneur en alcali, et non pas de trois variables indépendantes (teneur en alcali, teneur en sel et température) ainsi qu'on l'envisageait avant lui. Cette simplification le conduisit à établir toute une série de relations permettant un calcul a priori de la production des électrolyseurs à diaphragme, dans différentes conditions de marche.

Les vérifications ultérieures de cette élégante théorie furent satisfaisantes et montrèrent que celle-ci est susceptible d'une application générale à tous les cas dans lesquels un des produits de l'électrolyse devient lui-même un électrolyte et participe par conséquent au transport du courant.

À partir de 1903 commencèrent de paraître les travaux relatifs aux poids atomiques, ceux qui constituent la plus importante partie de l'œuvre scientifique de Guye, puisque près de 100 mémoires ou articles divers leur sont consacrés.

Il avait abordé ce sujet difficile entre tous en plein épanouissement de son talent. C'est l'œuvre de sa maturité, et l'on ne sait ce qu'il faut admirer le plus, de la magnifique ordonnance du plan d'ensemble, suivi patiemment pendant 20 années, de la perfection de la technique ou de l'importance des résultats atteints.

Le point de départ de ces travaux réside dans une divergence entre la valeur du poids atomique de l'azote déterminée par des méthodes

purement chimiques et par les méthodes physico-chimiques basées sur la densité de ce gaz.

Par les premières, au nombre de six, *Stas* avait obtenus avec une remarquable concordance une moyenne de 14,044, tandis que les secondes, spécialement envisagées à cette époque par le Professeur Guye, fournissaient la valeur 14,005. Le poids atomique de l'azote étant fondamental, un pareil écart n'était pas admissible, aussi, sous l'impulsion de Guye, le travail s'organisa à Genève pour procéder aux révisions nécessaires.

Celles-ci, dans l'idée de leur promoteur, devaient d'abord porter simultanément sur les méthodes chimiques, en vue de l'établissement de rapports azote-oxygène plus directs que ceux utilisés par *Stas* et en même temps sur les méthodes physico-chimiques. Pour ces dernières il y avait lieu d'abord de procéder à des mesures exactes des densités et des compressibilités de divers gaz azotés, puis d'appliquer à ces résultats les nouveaux modes de calcul d'écart à la loi d'*Avogadro* développés par Guye. Parmi ces méthodes de calcul il faut réserver une mention spéciale à celle dite de la réduction des constantes critiques, exposée dans un des plus beaux mémoires qu'ait écrit le regretté maître.

L'exécution d'un pareil plan n'était pas chose aisée, puisqu'en définitive, dans le domaine chimique, il fallait faire mieux que *Stas*, l'expérimentateur si réputé, et parallèlement surmonter des difficultés d'un ordre tout différent dans la mise en œuvre des procédés physico-chimiques. L'accomplissement heureux de ce programme est peut-être ce qui caractérise le mieux les qualités spéciales de Guye, son sens inné de l'harmonie et de l'équilibre, ses talents d'organisateur et son autorité de chef d'école.

Par suite des ressources limitées des laboratoires de Genève, et de la nécessité d'utiliser des collaborateurs jeunes et pleins d'ardeur, il est vrai, mais non encore entraînés aux travaux de haute précision, il fallut établir, spécialement pour la purification des gaz et la mesure des densités, une technique à la fois rationnelle et simplifiée.

A l'origine de celle-ci se trouve l'idée souvent exprimée par Guye que l'on ne peut jamais être complètement sûr de la pureté absolue d'un gaz; on n'a de chances, selon lui, de la réaliser qu'en le préparant dans des conditions variées à partir de réactifs chimiques différents comportant aussi des moyens différents de purification chimique. En outre, comme les purifications chimiques permettent d'éliminer seulement les impuretés connues, le gaz, purifié au moyen de réactifs chimiques, doit toujours être soumis à une purification physique, par

liquéfaction et distillation fractionnées, parfois encore, par congélation fractionnée. Le meilleur critérium de la pureté du gaz réside alors, d'après le point de vue de l'Ecole de Genève, dans la constatation qu'une propriété caractéristique, comme la densité — point de départ d'ailleurs pour le calcul des poids atomiques — se retrouve identique à elle-même sur des échantillons de provenance chimique différente et soumis à une purification physique soignée. Cette technique ne s'est naturellement pas créée d'un jour, mais peu à peu, par des améliorations nécessaires, elle a atteint une très grande perfection, si bien que, de ce fait, le laboratoire du Prof. Ph.-A. Guye a acquis une légitime réputation dans l'obtention des gaz à un haut degré de pureté.

La détermination de la densité des gaz par le procédé classique du ballon a également bénéficié, au cours des recherches faites à Genève, de toute une série de perfectionnements grâce auxquels la précision de la mesure peut-être absolument garantie au $1/10\,000$ près.

Au reste toutes ces méthodes dans leur ensemble se distinguent, — et c'est là une marque particulière du génie de Guye, — par le souci constant de prendre toujours toutes les précautions nécessaires en négligeant toutes les précautions inutiles. Mais ce qui entraîna aussi le succès de l'entreprise, ce fut l'enthousiasme que le directeur du laboratoire sut insuffler à ses élèves, avec la conscience au travail et l'esprit de bonne camaraderie et d'entraide, qualités sans lesquels les nombreuses difficultés rencontrées n'eussent certainement pas pu être surmontées. Voilà qui mérite d'être signalé aux jeunes expérimentateurs et aux chefs de laboratoires trop souvent tentés de croire à la toute puissance des appareils compliqués et coûteux.

Quatre années de ce labeur collectif et organisé furent nécessaires pour démontrer que le nombre de *Stas* 14,044 est inexact et dans une conférence donné le 10 juin 1905, à la Société chimique de France, reproduite en 1906 en anglais et, en 1907, en allemand, Guye a pu formuler les conclusions suivantes: Il y a concordance aussi parfaite que possible entre les méthodes physico-chimiques et les méthodes chimiques directes car les premières conduisent à une moyenne de 14,008 et les secondes à une moyenne de 14,009. On est en droit par conséquent d'abandonner définitivement le nombre de *Stas* obtenu par les six méthodes indirectes.

Mais il ne suffisait pas de faire ces constatations, il fallait encore expliquer comment l'illustre chimiste belge avait pu se tromper pareillement. Par une minutieuse analyse des conditions de travail, le Professeur Guye démontre que, contrairement à tout ce que l'on avait

admis jusqu'alors, aucune des méthodes indirectes de *Stas* n'est susceptible de donner avec exactitude la 2^{ème} décimale du poids atomique de l'azote, et que l'erreur est imputable au poids atomique de l'argent. Selon Guye, la valeur de ce poids atomique devait être abaissée à 107,89.

Les conclusions de l'Ecole genevoise furent naturellement remarquées, mais il ne fallut pas moins de 9 ans d'efforts avant que les résultats obtenus par le Professeur Guye acquissent complètement droit de cité. C'est en effet en 1907 que le Comité International des poids atomiques se décide à adopter la nouvelle valeur arrondie 14,01 pour le poids atomique de l'azote et beaucoup plus tard, en 1909, la valeur 107,88 pour le poids atomique de l'argent; cette dernière modification seulement à la suite de nombreux travaux effectués à Harvard et à Genève.

Nous ne pouvons dans les limites de cet article parler de tous les autres travaux entrepris par Guye et ses élèves dans des domaines touchant plus ou moins directement aux poids atomiques: recherches sur les poids atomiques du chlore, du brome, du carbone, du soufre, etc., révision des points critiques des gaz purs, étude systématique des causes d'erreur affectant la détermination des poids atomiques. Cette dernière série porte plus spécialement sur les erreurs de pesées, sur celles provenant de l'occlusion des gaz dans les métaux, qui furent examinées à l'aide d'une élégante méthode microchimique et sur l'anomalie dite de *Hinrichs* qui, d'après les résultats obtenus, doit être attribuée aux actions de surface. Mais nous ne voulons pas terminer cette bien sèche énumération sans mentionner encore que le Professeur Guye, aidé de quelques collaborateurs, avait commencé il y a plusieurs années, déjà, des recherches sur la revision du coefficient de compressibilité des gaz très purs. Grâce aux perfectionnements successifs qui lui furent apportés, la méthode est maintenant tout à fait au point. De son lit de maladie, Guye suivait encore ces recherches avec un immense intérêt et quelques jours avant sa fin, très profonde fut sa satisfaction à l'annonce de leurs premiers résultats, qui sont excellents. Ces travaux, conduits dans le même esprit que les précédents, feront d'ailleurs l'objet de publications par les soins et avec la collaboration de ses derniers élèves¹⁾.

Quant à l'importance des résultats atteints, une simple constatation la fera ressortir mieux que toutes les phrases: ils entraîneront

¹⁾ Voir plus loin les deux premières notes publiées sur ce sujet.

une revision portant sur plus de la moitié des poids atomiques et l'établissement d'un système qui représente le progrès le plus considérable accompli dans ce chapitre essentiel de la chimie depuis les recherches de *Marignac* et de *Stas*.

* * *

A côté de ces travaux, d'ordre purement scientifique, l'activité de Ph.-A. Guye fut créatrice dans une direction tout autre. Il n'était pas à proprement parler un technicien, mais aucune des grandes questions industrielles ne lui était étrangère. Son nom était une introduction auprès des chefs de l'industrie; le charme de son caractère les lui rendait amis; l'intransigeance de sa probité lui faisait ouvrir des portes d'usines closes jalousement à tout autre.

De là entre le laboratoire et l'industrie, un échange fructueux, élargissant pour les étudiants l'enseignement du maître, apportant à l'usine les conseils du savant.

Nous ne pouvons entrer dans le détail des questions industrielles étudiées par Guye (électrolyse de la soude, fabrication à partir de la galène du sulfate basique de plomb comme succédané de la céruse, préparation des chlorates par fabrication intermédiaire du chlorate de zinc, etc. etc.), mais son nom est inséparable de la synthèse électrochimique de l'acide nitrique.

Il faut relire les pages définitives qu'il a écrites sur ce vaste sujet pour l'Encyclopédie des sciences chimiques (Principes et applications de l'Electrochimie, *Dony Hénault, Gall et Guye*; L'acide nitrique synthétique par Ph.-A. Guye).

Alors que beaucoup d'ouvrages de ce genre ne sont malheureusement que des compilations dans lesquelles traités précédents, études scientifiques, brevets etc. sont fondus en un tout informe, Guye a utilisé, en maître, toute sa puissance, sa critique, et toute sa logique pour clarifier les données accumulées sur ce sujet.

Il avait commencé l'étude de cette question en 1893 avec *M. Aloys Naville* et *M. C.-E. Guye*, puis l'avait continuée avec d'autres collaborateurs et, malgré les difficultés de tout genre qu'il avait rencontrées, sa ténacité avait fini par être récompensée. Depuis quelques mois, les premières unités industrielles du four Guye, qu'il appelait le «four Genevois», ont commencé à fonctionner en France.

Les principes posés dans les brevets de 1895 sont restés réellement les guides des inventeurs subséquents; la réfrigération de la fraction

de gaz qui a traversé l'arc par l'air en excès et le rétrécissement de la veine gazeuse entre les électrodes.

Ces éléments sont complétés dans le procédé Guye par l'utilisation d'arcs en série qui assure l'autorégulation des uns par les autres et augmente la longueur totale des arcs pour un courant donné; l'emploi de bobines de self induction sans fer réduisant au minimum la durée des battements d'extinction préjudiciables à la stabilité de l'arc; l'addition d'oxygène pour augmenter le rendement et enfin la récupération par le froid des oxydes d'azote produits par l'arc.

Mais Guye s'était rendu compte très vite que le problème de l'acide nitrique n'était pas limité à sa synthèse. Le grand emploi de l'azote combiné c'est l'engrais, le produit cher c'est l'acide nitrique concentré. Les vapeurs nitreuses des fours ne permettent l'obtention directe que d'un acide à 30 % environ. Le nitrate de chaux présente l'inconvénient d'être hygroscopique. Guye et ses collaborateurs ont étudié la transformation des chlorures de sodium et de potassium en nitrates par l'action de l'acide nitrique dilué et ont fixé les conditions pratiques dans lesquelles on peut éviter la formation de chlorure de nitrosyle, gros écueil de cette réaction. Ils ont envisagé également la solubilisation des phosphates — seuls ou mélangés de sels de potassium — au moyen de l'acide nitrique.

Après avoir étudié divers modes de concentration de l'acide dilué, Guye s'était convaincu de l'avantage de partir du peroxyde d'azote obtenu dans la récupération par le froid et il a établi un procédé permettant l'obtention d'acide à 98 %.

Guye avait envisagé également les emplois du peroxyde d'azote et ceux de l'anhydride azoteux qu'il préparait par action de l'oxyde azotique sur le premier de ces corps. Les applications de l'anhydride azoteux présentent en particulier un réel intérêt dans le domaine de la chimie organique.

Enfin l'on obtient facilement l'anhydride nitrique en traitant le peroxyde d'azote par l'ozone et une solution d'anhydride nitrique dans l'acide nitrique que Guye appelait l'oléum nitrique.

Cette brève et sèche énumération montre que ce n'est pas seulement de la synthèse nitrique, mais aussi de multiples détails du problème que Guye s'était occupé.

Quant aux grandes lignes de cette question il les possédait mieux que personne. Il n'y voyait pas seulement le pain des civilisés, il y voyait des modifications considérables de l'industrie chimique et ses paroles sont probablement prophétiques: «Cela revient à dire que le

champ d'activité réservé à la nouvelle industrie des oxydes d'azote synthétiques est illimité: à cet égard, il ne peut être comparé à aucun autre dans le domaine de la chimie appliquée. A tout cela s'ajoute enfin le fait que le développement de cette jeune industrie nécessitera la mise en valeur de forces motrices colossales, sans emploi autrement; il touche enfin à des problèmes économiques et sociaux de la plus haute importance dont dépendent l'avenir et la vitalité des nations civilisées. Il ne semble donc pas exagéré d'affirmer que le développement de cette nouvelle industrie sera un des événements les plus considérables du XX^e siècle». (L'acide nitrique synthétique, Guye, p. 671.)

* * *

Par son caractère courtois et par sa haute réputation scientifique, Guye acquit une grande influence dans les Sociétés savantes, aussi bien suisses qu'étrangères. En Suisse tout particulièrement, il présida la «Société de physique et d'histoire naturelle», fit partie du comité central de la «Société helvétique des sciences naturelles», présida la «Société suisse de chimie», et le «Conseil de la Chimie suisse».

Dans les grandes commissions ensuite, qui absorbèrent trop de son temps précieux. Durant la guerre, surtout, il avait mis, sans compter, au service de son pays, ses connaissances techniques, ses relations internationales, toute la puissance de son esprit et un dévouement inlassable.

Il exerça aussi une action bienfaisante en créant un périodique et en favorisant l'essor de ce Journal, qui permet aux chimistes suisses de publier leurs travaux dans le pays même: résultat immense au point de vue de l'unité nationale. Le Journal de Chimie physique date de 1903. Alimenté surtout par les travaux de l'école genevoise, il ne tarda pas à être largement répandu et à bénéficier de la réputation de son fondateur.

Cette activité féconde et désintéressée devait lui attirer naturellement des distinctions. Elles furent nombreuses et des plus flatteuses pour le savant. On en trouvera plus loin une liste qui n'est peut-être pas complète.

Cependant Guye plaçait encore l'affection de ses élèves au-dessus de ces marques d'estime et de ces honneurs, — ceux qui écrivent ces lignes en apportent ici le témoignage ému. Aussi fut-il par dessus tout le chef d'école aimé et admiré. Dès l'abord, au cours professé par

Ph.-A. Guye, on se rendait compte qu'on était en face d'un esprit supérieur, d'un universitaire dans la plus belle acception du mot. Plus tard, au laboratoire, en contact plus intime avec lui, l'élève était conquis par le chef qui lui apprenait à placer la science très haut, au-dessus des mesquineries de la vie et qui le persuadait que le culte de cette science-là oblige à faire preuve, hors du laboratoire, dans la vie, de probité et de rectitude. On ne saura jamais le nombre de ceux dont il a ainsi formé l'esprit et orienté la vie.

On comprend alors qu'autour d'un tel maître, se soit formée une véritable école, presque une famille, dont les membres se sont associés intimement au chagrin de ses proches et de ses amis et lui garderont une place spéciale dans leur esprit et dans leur cœur.

PUBLICATIONS DE PH.-A. GUYE.

1. Détermination de la quantité de substances organiques contenues dans les eaux du Rhône. Arch. Gen. [3] **7**, 144 (1882). (En collaboration avec C. Graebe).
2. Über Hydrüre des Naphtalins, B. **16**, 3028 (1883). (En collaboration avec C. Graebe).
3. Action de l'acide iodhydrique sur quelques composés aromatiques, Thèse de doctorat. Arch. Gen. [3] **12**, 5 (1884).
4. Über eine Bildungsweise des Diphtalyls. B. **17**, 2851 (1884). (En collaboration avec C. Graebe).
5. Über Diphtalylbildung. A. **233**, 241 (1886). (En collaboration avec C. Graebe).
6. Les théories de M. van der Waals. Arch. Gen. [3] **22**, 540 (1889).
7. A propos de la constante *b* de l'équation de M. van der Waals. Arch. Gen. [3] **23**, 197 (1890).
8. A propos du covolume de l'équation des fluides. A. Ch. [6] **21**, 207 (1890).
9. A propos de la température critique. Bl. [3] **4**, 262 (1890).
10. Coefficient critique et constitution moléculaire des corps au point critique. Arch. Gen. [3] **23**, 204 (1890).
11. Coefficient critique et poids moléculaire au point critique (1^{er} mémoire). A. Ch. [6] **21**, 212 (1890).
12. Divers articles généraux et analyses bibliographiques, dans la Revue générale des Sciences depuis 1890.
13. La constitution moléculaire des corps au point critique. C. R. **110**, 141 (1890).
14. Influence de la constitution chimique des dérivés du carbone sur le sens et les variations du pouvoir rotatoire. C. R. **110**, 716 (1890).
15. Sur la détermination du poids moléculaire au point critique. C. R. **110**, 1128 (1890).
16. Sur les dérivés amyliques actifs. C. R. **111**, 745 (1890).
17. Articles d'analyse générale dans le Bull. des anciens élèves de la Faculté des Sc. de Paris, 1890. 1891.
18. Sur les hydrures de fluorène. Arch. Gen. [3] **24**, 256 (1890); Bl. [3] **4**, 286 (1890).

19. Etudes sur la dissymétrie moléculaire (1^{er} mémoire). Arch. Gen. [3] **26**, 97, 201, 333 (1891); A. Ch. [6] **25**, 145 (1891).
20. Le point critique et l'équation des fluides. Bull. Soc. phys. 1891.
21. Coefficient critique et détermination du poids moléculaire au point critique (2^e mémoire). Arch. Gen. [3] **27**, 605 (1892); A. Ch. [6] **26**, 97 (1892).
22. La dissymétrie moléculaire (Conférence faite à la Société chimique de Paris). Rev. scientifique **49**, 265 (1892).
23. Sur la stéréochimie et les lois du pouvoir rotatoire. C. R. **114**, 473 (1892).
24. Pouvoir rotatoire de corps appartenant à une série homologue. C. R. **116**, 1451 (1893).
25. Sur le pouvoir rotatoire des éthers de l'acide valérique et de l'acide glycérique. C. R. **116**, 1454 (1893).
26. Sur les acides maliques substitués. C. R. **116**, 1133 (1893).
27. Sur le produit d'asymétrie. C. R. **116**, 1378 (1893).
28. Articles: Point critique; Diffusion; Dissociation électrolytique, dans le Dictionnaire de chimie pure et appliquée de *Ad. Wurtz*, 2^e supplément, publié sous la direction de *Ch. Friedel*, Paris. 1894, 1895.
29. Détermination du poids moléculaire des liquides. C. R. **118**, 852 (1894).
30. Sur la densité critique. Arch. Gen. [3] **31**, 176 (1894).
31. Sur la formule de M. van der Waals, $\log. p_c - p = f \frac{T_c}{T} - f$. Arch. Gen. [3] **31**, 463 (1894).
32. Sur la polymérisation moléculaire des liquides. Arch. Gen. [3] **31**, 28, 164 (1894).
33. Sur les éthers-sels dérivés de l'alcool amylique actif. C. R. **119**, 906 (1894) (En collaboration avec *L. Chavanne*).
34. Pouvoirs rotatoires d'éthers isomères dans la série amylique. Bl. [3] **11**, 1110 (1894).
35. Superposition des effets optiques des divers carbones asymétriques dans une même molécule active. Bl. [3] **11**, 1170 (1894); en extrait C. R. **118**, 740 (1894). (En collaboration avec *M. Gautier*).
36. Détermination du poids moléculaire des liquides; application aux hydrocarbures. Bl. [3] **13**, 34 (1895).
37. Notice sur la polymérisation moléculaire. Agenda du Chimiste, Paris 1895.
38. Rotation moléculaire et déviation moléculaire. C. R. **120**, 876 (1895).
39. Pouvoir rotatoire de quelques dérivés amyliques à l'état liquide et à l'état de vapeur. C. R. **120**, 1345 (1895); Arch. Gen. [3] **33**, 409, 513 (1895). (En collaboration avec *A. P. de Amaral*).
40. Ethers amyliques actifs. C. R. **120**, 452 (1895) (en collaboration avec *L. Chavanne*).
41. Recherches sur les éthers tartriques. Bl. [3] **13**, 190 (1895). (En collaboration avec *J. Fayollat*).
42. Contribution à l'étude des éthers tartriques. C. R. **120**, 157 (1895). (En collaboration avec *J. Fayollat*).
43. Superposition des effets optiques des divers carbones asymétriques dans une même molécule active. 2^e mémoire. Bl. [3] **13**, 487 (1895); en extrait C. R. **118**, 954 (1894) (En collaboration avec *M. Gautier*).
44. Nouveaux exemples de superposition des effets optiques de carbones asymétriques. C. R. **121**, 827 (1895). (En collaboration avec *C. Goudet*).
45. Ethers des acides α -oxybutyriques actifs. C. R. **120**, 1274 (1895). (En collaboration avec *C. Jordan*).
46. Dérivés de l'acide α -oxybutyrique actif. C. R. **120**, 632 (1895). (En collaboration avec *C. Jordan*).

47. Dédoublément de l'acide α -oxybutyrique. C. R. **120**, 562 (1895). (En collaboration avec *C. Jordan*).
48. Sur l'acide octylique (2-éthyl-4-méthylpentanoïque). Bl. [3] **13**, 182 (1895). (En collaboration avec *M. Jeanprêtre*.)
49. Contribution à l'étude de la dissociation des sels actifs en solutions. Bl. [3] **13**, 464 (1895). (En collaboration avec *B. Rossi*.)
50. Isomérisie de position et pouvoir rotatoire. Bl. [3] **15**, 1157 (1896).
51. La Bibliothèque Universelle et son rôle dans le domaine scientifique. Arch. Gen. [4] **1**, 311 (1896).
52. Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues. Arch. Gen. [4] **2**, 54 et 121 (1896); Bl. [3] **15**, 177 et 275 (1896). (En collaboration avec *L. Chavanne*).
53. Traduction française du Précis de stéréochimie de *A. Hantzsch*, Paris, 1896, in-8°. (En collaboration avec *M. Gautier*.)
54. Superposition optique de six carbones asymétriques dans une même molécule. C. R. **122**, 932 (1896). (En collaboration avec *Ch. Goudet*.)
55. Dispersion rotatoire des corps actifs non polymérisés. C. R. **122**, 883 (1896). (En collaboration avec *C. Jordan*.)
56. Formule simplifiée pour calculer les variations de densités de liquides avec la température. Bl. [3] **15**, 305 (1896). (En collaboration avec *C. Jordan*).
57. Recherches expérimentales sur les acides butanol-2-iques actifs. Bl. [3] **15**, 474 (1896). (En collaboration avec *C. Jordan*.)
58. Nouveaux exemples de dispersion rotatoire. C. R. **123**, 1291 (1896). (En collaboration avec *P. A. Mélikian*).
59. Influence de la température sur le pouvoir rotatoire. C. R. **124**, 194; **125**, 819 (1897). (En collaboration avec *E. Aston*.)
60. Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs isomères. Arch. Gen. [4] **4**, 113 et 203 (1897). (En collaboration avec *J. Guerchgorine*.)
61. Isomérisie de structure et pouvoir rotatoire. C. R. **124**, 230 (1897). (En collaboration avec *J. Guerchgorine*.)
62. Sur la mesure des coefficients de viscosité. Bl. [3] **19**, 164 (1898). (En collaboration avec *L. Friderich*.)
63. Pouvoir rotatoire et isomérisie de position. Arch. Gen. [4] **7**, 23, 109 (1899). (En collaboration avec *A. Babel*.)
64. Sur le pouvoir rotatoire de l'acide valérique actif. C. R. **130**, 585 (1900). (En collaboration avec *E. Aston*.)
65. Etude numérique sur l'équation des fluides. Arch. Gen. [4] **9**, 505 (1900). (En collaboration avec *L. Friderich*.)
66. Rechnerische Studien über die Flüssigkeitgleichung. Phys. Zeitschr. 1900.
67. Note sur les dérivés amyliques actifs. Bl. [3] **25**, 544 (1901).
68. Optical Activity of certain ethers and esters. Soc. **79**, 475 (1901).
69. Constantes capillaires de liquides organiques. C. R. **132**, 1481, 1553 (1901). (En collaboration avec *A. Baud*.)
70. Contribution à l'étude de la polymérisation des liquides organiques. Arch. Gen. [4] **12**, 449, 537 (1901). (En collaboration avec *A. Baud*.)
71. Constantes critiques et complexité moléculaire d'hydrocarbures élevés. C. R. **133**, 1287 (1901). (En collaboration avec *Ed. Mallet*.)
72. Etude critique sur l'emploi du compte-goutte pour la mesure des tensions superficielles. Arch. Gen. [4] **12**, 225, 345 (1901). (En collaboration avec *L. Perrot*.)

73. Mesure rapide des tensions superficielles. C. R. **132**, 1043 (1901). (En collaboration avec *L. Perrot*.)
74. Rapport présidentiel de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève pour 1902. Mémoires **34**, 219 (avec notices bibliographiques de *Marc Micheli*, *W. Kuehne*, *Ch. Dufoir*, *B. Wartmann*, *Alf. Cornu*, *H. Faye*, *A. Faisan*).
75. Etudes numériques sur l'équation des fluides. Arch. Gen. [4] **13**, 559 (1902). (En collaboration avec *L. Friderich*.)
76. Constantes critiques de quelques composés organiques. C. R. **134**, 168 (1902). (En collaboration avec *E. Mallet*.)
77. Recherches expérimentales sur la mesure des constantes critiques. Arch. Gen. [4] **13**, 30, 129, 274 et 462 (1902). (En collaboration avec *E. Mallet*.)
78. Sur la formation des gouttes liquides et les lois de Tate. C. R. **135**, 459, 621 (1902). (En collaboration avec *L. Perrot*.)
79. L'influence de la vitesse d'écoulement et de la durée de formation des gouttes sur leur poids. Arch. Gen. [4] **13**, 80 (1902). (En collaboration avec *L. Perrot*.)
80. Etudes physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins: Théorie élémentaire des électrolyseurs à diaphragmes. J. Ch. phys. **1**, 121 (1903) et Arch. Gen. [4] **15**, 612; **16**, 121, 212 (1903). Voir aussi: 5^e Congrès Internat. de Chimie appliquée 1903, **4**, 699 et 2; Z. für Elektrochemie **9**, 771 (1903).
81. Nombreux comptes-rendus bibliographiques de 1903 à 1906. J. Ch. phys. **1**, **2**, **3**, **4** et **5**.
82. Analyses bibliographiques de quatre-vingt-dix-neuf ouvrages divers. J. Ch. phys. **1**, 93, 172, 248, 334, 400, 476, 582, 717 (1903).
83. Méthodes rapides pour l'analyse physico-chimique des liquides physiologiques. J. Ch. phys. **1**, 379 (1903) et Arch. Gen. [4] **15**, 502 (1903). (En collaboration avec *St. Bogdan*.)
84. Pondera atomica a azodului. Congresul asociatinucii pentru inaintarea stiintelor, Bucaresto **1903**, 57. (En collaboration avec *St. Bogdan*.)
85. Etude expérimentale sur la forme et sur le poids des gouttes statiques et dynamiques. Arch. Gen. [4] **15**, 132 (1903). (En collaboration avec *L. Perrot*.)
86. Recherches physico-chimiques sur les éthers actifs, lactiques et maliques. J. Ch. phys. **1**, 257 (1903). (En collaboration avec *E. Wassmer*.)
87. Analyses bibliographiques de soixante et onze ouvrages divers. J. Ch. phys. **2**, 190, 373, 433, 594 (1904).
88. Nouvelles méthodes pour la détermination exacte du poids moléculaire des gaz permanents: Poids atomiques de l'hydrogène, du carbone et de l'azote. C. R. **138**, 1213 (1904).
89. *Ch. Soret*, *E. Duclaux*, *E. Sarrau*, *M. Ascoli*. J. Ch. phys. **2**, 199, 376, 456, 664 (1904). Notices nécrologiques.
90. Poids atomique de l'azote: analyse par pesée du protoxyde d'azote. C. R. **138**, 1494 (1904). (En collaboration avec *St. Bogdan*.)
91. Préparation simultanée des chlorates alcalins et du chlorure de zinc, d'après le procédé *K. J. Bayer*, 1904. Moniteur Scient. du Dr. *Quesneville*, **1905**, 879 (voir aussi Ch. Z. **28**, 763 [1904]). (En collaboration avec *L. Friderich* et *E. Mallet*.)
92. Tensions superficielles et complexité moléculaire de corps actifs homologues. J. Ch. phys. **1**, 505 (1904). (En collaboration avec *L. J. Homfray*.)
93. Sur les poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène et la valeur probable d'un rapport atomique. C. R. **138**, 1034 (1904). (En collaboration avec *E. Mallet*.)

94. Densité du protoxyde d'azote et poids atomique de l'azote. C. R. **139**, 677 (1904). (En collaboration avec *A. Pintza*.)
95. Théorie élémentaire des électrolyseurs à diaphragmes, 1904. Extr. du rapport du Ve Congrès International de Chimie appliquée.
96. Analyses bibliographiques de soixante-dix ouvrages divers. J. Ch. phys. **3**, 312, 378, 723 (1905).
97. Nouvelle méthode pour la détermination physico-chimique exacte des poids moléculaires et des poids atomiques des gaz. J. Ch. phys. **3**, 321 (1905).
98. Nouveau mode de calcul des poids moléculaires exacts des gaz liquéfiables à partir de leurs densités; poids atomiques des éléments constituants: hydrogène, azote, argon, chlore, soufre, carbone. C. R. **140**, 1241 (1905).
99. Nouvelles recherches sur le poids atomique de l'azote. (Conférence à la Soc. chimique de Paris): Bl. [3] **33**, 1—46 (1905); Arch. Gen. [4], **20**, 231, 351; Chem. News, **92** et **93**; Revue gén. des Sciences, Paris, **16**, 755.
100. Poids atomique de l'azote déduit du rapport des densités de l'azote et de l'oxygène. C. R. **140**, 1386 (1905).
101. Détermination du poids atomique de l'azote; analyse gravimétrique du protoxyde d'azote. J. Ch. phys. **3**, 537 (1905). (En collaboration avec *St. Bogdan*.)
102. Tensions superficielles de quelques liquides organiques. J. Ch. phys. **3**, 38 (1905). (En collaboration avec *J. Bolle*.)
103. Densité de l'oxyde azotique; poids atomique de l'azote. C. R. **141**, 826 (1905). (En collaboration avec *Ch. Davila*.)
104. Densités de l'anhydride carbonique, du gaz ammoniac et du protoxyde d'azote. C. R. **141**, 51 (1905). (En collaboration avec *A. Pintza*.)
105. Etudes physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins: mode de fonctionnement. J. Ch. phys. **2**, 79 (1905). (En collaboration avec *A. Tardy*.)
106. Bulletin bibliographique du même journal (analyses de 124 ouvrages). J. Ch. phys. **4**, (1906).
107. La fixation de l'azote et l'électrochimie. (Conférence à la Soc. Helv. des Sc. nat., Lucerne, sept.). Actes de la Soc. helv. des Sc. nat., Lucerne, 1906. Rev. gén. des Sc. **17**, 28. Reproduite: en allemand, dans Chem. Ind. **29**, 85; en italien, dans *Elettricista* **5**; en anglais, dans *Electrochemical Industr.* 1906, in-4°.
108. *Pierre Curie*. J. Ch. phys. **4**, 204 (1906). Notice nécrologique.
109. Poids atomique de l'azote. Monit. scient. [4] **20**, I, 240 (1906).
110. Sur la révision des poids atomiques. J. Ch. phys. **4**, 174 (1906).
111. The Electrochemical Problem of the Fixation of Nitrogen. (Conférence faite à Londres le 25 mai.) J. Soc. chem. Industry, 1906; Monit. scient. 1907.
112. Über das Atomgewicht des Stickstoffs. B. **39**, 1470 (1906).
113. Über die Kenntnis der Dampfdrucke. Z. ph. Ch. **56**, 461 (1906).
114. Nouveau procédé de préparation du peroxyde de plomb. Monit. scient. **20**, II, 514 (1906). (En collaboration avec *L. Friderich* et *E. Mallet*.)
115. Etudes physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins. J. Ch. phys. **4**, 222 (1906). (En collaboration avec *E. Mallet*.)
116. Sur le poids atomique de l'argent. C. R. **143**, 411 (1906). (En collaboration avec *G. Ter-Gazarian*.)
117. Densité de l'acide chlorhydrique gazeux, poids atomique du chlore. C. R. **143**, 411 (1906). (En collaboration avec *G. Ter-Gazarian*.)

118. Untersuchung über die Theorie der Stickstoffverbrennung. *Die chem. Ind.* **29**, 85 (1906).
119. Application de la méthode des densités-limites aux gaz liquéfiables. *C. R.* **144**, 1360 (1907).
120. Application de la méthode des densités-limites aux gaz permanents à 0°; constante des gaz parfaits. *C. R.* **144**, 976 (1907).
121. Application de la méthode des densités-limites aux vapeurs organiques. *C. R.* **145**, 1330 (1907).
122. Courbes de fusion de mélanges binaires de composés organiques. *Arch. Gen.* [4] **24**, 397 (1907). (En collaboration avec *D. Tsakalatos*, *A. Wrocinski* et *D. Antonow*.)
123. Poids atomiques. 2^e supplément au Dictionnaire de Chimie de *Wurtz*, Paris 1907, 7, 1.
124. Pouvoir rotatoire. 2^e supplément au Dictionnaire de Chimie de *Wurtz*. Paris 1907, 7, 1.
125. Recherches modernes sur les densités des gaz. *J. Ch. phys.* **5**, 203 (1907); *Arch. Gen.* [4] **24**, 34 (1907).
126. Sur la méthode des densités-limites et son application au poids atomique de l'azote. *C. R.* **145**, 1164 (1907).
127. Le poids atomique de l'argent. *Arch. Gen.* [4] **23**, 93 (1907). (En collaboration avec *G. Ter-Gazarian*.)
128. Mesures de tensions superficielles à l'air libre. *J. Ch. phys.* **5**, 81 (1907). (En collaboration avec *Th. Renard*.)
129. Analyse bibliographique de quatre-vingt-sept ouvrages divers. *J. Ch. phys.* **6**, 324, 524, 808 (1908).
130. Cinétique chimique des transformations des corps radioactifs. *J. Ch. phys.* **6**, 294 (1908).
131. Les travaux modernes sur la détermination expérimentale de l'écart à la loi d'Avogadro. *J. Ch. phys.* **6**, 767 (1908).
132. Recherches expérimentales sur les propriétés physico-chimiques de quelques gaz en relation avec les travaux de revision du poids atomique de l'azote. *Mém. Soc. phys.* **35**, 548—694 (1908).
133. Researches on the Density of Gases. *Am. Soc.* **30**, 143 (1908).
134. Etude expérimentale sur la détermination directe du poids atomique du chlore par rapport à l'oxygène. *J. Ch. ph.* **6**, 733 (1908). (En collaboration avec *G. Fluss*.)
135. Analyse bibliographique de cent-six ouvrages divers. *J. Ch. phys.* **7**, 68, 152, 261, 375, 486, 540, 601 (1909).
136. Analyse de divers travaux. *Arch. Gen.* [4] **23**, 348, 384 (1909).
137. Constantes physico-chimiques de quelques gaz. *Bl.* [4] **5**, 339 (1909).
138. De l'importance de la chimie physique pour la détermination des poids atomiques. *Z. ph. Ch.* **69**, 315 (1909).
139. La fixation industrielle de l'azote. *Bl.* [4] **5**, No. 20, 1—48 (1909). Conférence donnée devant la Société chimique de France, à Paris, 1909.
140. Travaux récents exécutés à Genève sur la revision des poids atomiques. *Arch. Gen.* [4] **27**, 554 (1909). Conférence donnée devant la Société Suisse de chimie le 6 mars 1909. Réimpression en allemand dans la *Z. an. Ch.* **64**, 1 (1910). (Leipzig et Hambourg.)
141. Sur la formation des corps actifs par la méthode de *Pierre Curie*. *J. Ch. phys.* **7**, 97 (1909). (En collaboration avec *G. Drouginine*.)

142. Etude expérimentale sur la détermination du poids atomique du chlore par rapport à l'oxygène. *J. Ch. phys.* **6**, 372 (1908); *Arch. Gen.* [4] **27**, 201 (1909). (En collaboration avec *G. Fluss*).
143. Composition volumétrique du gaz ammoniac; poids atomique de l'azote. *C. R.* **147**, 925 (1909); *Arch. Gen.* [4] **27**, 200 (1909). (En collaboration avec *A. Pintza*.)
144. Sur la détermination rigoureuse de l'eau de cristallisation appliquée aux recherches sur les poids atomiques. *J. Ch. phys.* **7**, 215 (1909). (En collaboration avec *D. E. Tsakalatos*.)
145. Pesée exacte des gaz comprimés. *Arch. Gen.* [4] **28**, 384 (1909). (En collaboration avec *A. Wroczyński*.)
146. Réduction des pesées au vide. *C. R.* **147**, 1122 (1909); *Arch. Gen.* [4] **28**, 653 (1909). (En collaboration avec *N. Zachariadès*.)
147. Réduction des pesées au vide; application à la détermination des poids atomiques. *C. R.* **147**, 593 (1909); *Arch. Gen.* [4] **28**, 385 (1909). (En collaboration avec *N. Zachariadès*.)
148. Analyse bibliographique de soixante-quinze ouvrages divers. *J. Ch. phys.* **8**, 68, 153, 375, 480, 601 (1910).
149. Applications de l'analyse thermique à la chimie organique; du mécanisme des réactions. *J. Ch. phys.* **8**, 119 (1910).
150. *Ludwig Mond*. *J. Ch. phys.* **8**, 11 (1910). Notice nécrologique.
151. On the chemical nature of molecular association: a special study of the case of water. *Trans. Faraday Soc.* **6**, 78 (1910). Contribution à la discussion générale sur la constitution de l'eau, lors de la séance du 26 avril 1910 à la Faraday Society à Londres.
152. Sur une cause de discordance entre les diverses méthodes de calcul d'écart à la loi d'Avogadro. *J. Ch. phys.* **8**, 222 (1910).
153. Recherches sur la stabilité du chlorure de nitrosyle aux basses températures. *Arch. Gen.* [4] **30**, 628 (1910). (En collaboration avec *N. Bounhoff*.)
154. Nouvelle revision du poids atomique de l'azote. Analyse exacte du peroxyde d'azote. *J. Ch. phys.* **8**, 473 (1910). (En collaboration avec *G. Drouguine*.)
155. Combinaisons moléculaires formées par quelques systèmes organiques binaires. *J. Ch. phys.* **8**, 189 (1910). (En collaboration avec *A. Wroczyński*.)
156. Les infiniment petits de la chimie (Granules, molécules, atomes, électrons). 1910, *Schw. Naturforsch. Ges.*
157. Analyses bibliographiques de quatre-vingt-dix ouvrages divers. *J. Ch. phys.* **9**, 200, 482, 660, 776 (1911).
158. Complexité moléculaire. *J. Ch. phys.* **9**, 505 (1911).
159. *J. W. Brühl, J. H. van't Hoff, W. V. Spring*. *J. Ch. phys.* 502, 503, 723 (1911). Notices nécrologiques.
160. Condition de formation du chlorure de nitrosyle à basse température par la réaction de *Gay-Lussac*. *J. Ch. phys.* **9**, 290 (1911). (En collaboration avec *N. Bounhoff*.)
161. Relations between critical temperatures, boiling-points and expansion coefficients of liquids. Formula of *Avenarius*. *Trans. Faraday Soc.* **7**, 119 (1911).
162. Analyse bibliographique de quatre-vingt-dix ouvrages divers. *J. Ch. phys.* **10**, 168, 433, 530, 694 (1912).
163. La loi d'action de masse. *C. R.* **155**, 149 (1912).

164. L'organisation des travaux de recherches dans un laboratoire de chimie physique. *J. Ch. phys.* **10**, 154 (1912). Traduction en allemand dans les *Annalen d. Naturphilosophie*. Leipzig, **11**, 113 (1912). Traduction en polonais dans *Wszechwiat*, Varsovie, **31**, 691 (1912).
165. Sur la teneur du chlorate de potassium en chlorure de potassium et sur le contrôle néphélométrique: poids atomique de l'argent. *J. Ch. phys.* **10**, 145 (1912).
166. *J. W. Louguinine; H. Poincaré*. *J. Ch. phys.* **10**, 175, 572 (1912). Notices nécrologiques.
167. Poids du litre normal d'air à Genève. *C. R.* **154**, 1424 et 1584 (1912). (En collaboration avec *J. Kovacz* et *E. Wourtsel*).
168. Recherches sur la densité de l'air atmosphérique à Genève, en mars et en avril 1910. *J. Ch. phys.* **10**, 332 (1912); *Arch. Gen.* [4] **34**, 451 (1912); *Ch. Z.* **36**, 1421 (1912). (En collaboration avec *J. Kovacz* et *E. Wourtsel*.)
169. Bestimmung der Dichte und des Molekulargewichtes von Gasen und Dämpfen. 1912. *Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie*. Band III, 74—96. *Stähler*.
170. Analyse bibliographique de cent dix-huit ouvrages divers. *J. Ch. phys.* **11**, 164, 413, 555, 707 (1913).
171. A propos de la note de *M. Dambier* sur l'intervention du nombre π dans les relations entre poids atomiques. *J. Ch. phys.* **11**, 267 (1913).
172. Coup d'œil rétrospectif sur les déterminations du poids atomique du chlore. *J. Ch. phys.* **11**, 275 (1913).
173. La Suisse peut-elle vendre de l'énergie électrique à l'étranger? *Schweizer. Wasserwirtschaft* **5**, 215, 229 (1913). Réimpression dans la *Revue polytechnique*, Genève 1913.
174. *Louis Henry*. *J. Ch. phys.* **11**, 427 (1913). Notice nécrologique.
175. Rapport sur l'unification des abréviations bibliographiques dans les mémoires de chimie. Assoc. intern. Soc. chim., Londres 1913.
176. Sur deux petites corrections à apporter aux déterminations de densités des gaz, exécutées à Genève. *J. Ch. phys.* **11**, 319 (1913).
177. Les problèmes de l'éducation à la lumière de l'énergétique. 1913. Ecole des Sciences de l'Education. Institut J.-J. Rousseau.
178. Articles bibliographiques. Nécrologies. *J. Ch. phys.* **12** (1914).
179. Sur les gaz retenus par l'iode et l'argent. *C. R.* **159**, 225 (1914). (En collaboration avec *F. E. E. Germann*.)
180. Influence des impuretés gazeuses de l'argent sur les valeurs des poids atomiques par les méthodes classiques; poids atomiques du chlore et du phosphore. *C. R.* **159**, 992 (1914). (En collaboration avec *F. E. E. Germann*.)
181. Analyse de très petites quantités de gaz; application à l'analyse de l'air. *C. R.* **159**, 154 (1914). (En collaboration avec *F. E. E. Germann*.)
182. Notice sur l'enseignement de la chimie théorique et de la chimie technique. 1914. Extrait de la Notice sur les Enseignements de la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.
183. Articles bibliographiques. Nécrologies. *J. Ch. phys.* **13**, (1915).
184. A propos des dernières revisions de la table internationale des poids atomiques. *J. Ch. phys.* **14**, 449 (1916).
185. Articles bibliographiques. Nécrologies. *J. Ch. phys.* **14** (1916).

186. Contributions à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques. I. Des pesées. *J. Ch. phys.* **14**, 25 (1916).
187. Contribution à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques. I. Des pesées. *J. Ch. phys.* **14**, 25 (1916); en espagnol dans *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.* **14**, 373 (1916).
188. Contributions à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques. III. Des diverses méthodes en usage pour réduire les poids au vide. *J. Ch. phys.* **14**, 83 (1916).
189. Considérations générales sur la revision physico-chimique du poids atomique du brome à partir de la densité normale du gaz bromhydrique. *J. Ch. phys.* **14**, 361 (1916).
190. Considérations générales sur la revision physico-chimique du poids atomique du brome à partir de la densité du gaz acide bromhydrique. (Introduction aux recherches de *E. Moles*, *C. Reiman*, *W. J. Murray*). *J. Ch. phys.* **14**, 361 (1916).
191. Le problème des forces hydrauliques en Suisse. *Annuaire de l'Association des Elèves et anciens Elèves des Lab. de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève*. 1916.
192. Contributions à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations des poids atomiques. IV. Méthode micro-analytique pour l'étude des gaz; application à l'analyse de traces d'air. *J. Ch. phys.* **14**, 195 (1916). (En collaboration avec *F. E. E. Germann*.)
193. Contributions à l'étude des causes d'erreur affectant les poids atomiques. V. Des impuretés gazeuses contenues dans l'argent considéré comme étalon auxiliaire des poids atomiques. *J. Ch. phys.* **14**, 204 (1916). (En collaboration avec *F. E. E. Germann*.)
194. Contributions à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques. II. Détermination expérimentale de la correction de réduction au vide des poids des corps pulvérulents. *J. Ch. phys.* **14**, 55 (1916). (En collaboration avec *Th. Renard*.)
195. Darstellung von Gasen. *Handb. d. Arbeitsmeth. in der anorgan. Chemie*. *Stähler*, Bd. IV, 1—12 (1916). (En collaboration avec *W. A. Noyes*.)
196. Die übrigen Gase. 1916. *Handb. d. Arbeitsmeth. in der anorgan. Chemie*. *Stähler*, Bd. IV, 43—128.
197. A propos des valeurs fautives des poids atomiques du carbone et du soufre. *J. Ch. phys.* **15**, 60 (1917).
198. Articles bibliographiques. *J. Ch. phys.* **15** (1917).
199. A propos de la dernière révision de la table internationale des poids atomiques. *J. Ch. phys.* **14**, 449 (1916); en espagnol dans *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.* **15**, 163 (1917).
200. Sur la nécessité d'apporter une nouvelle correction au poids atomiques de l'argent. *J. Ch. phys.* **15**, 549 (1917).
201. Sur le rapport volumétrique de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène $2\text{H}_2 : \text{O}_2$; et sur le poids atomique de l'hydrogène. *J. Ch. phys.* **15**, 208 (1917). En espagnol dans *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.* **15**, 337 (1917).
202. Sur les variations de la densité de l'air et la loi de *Loomis Morley*. *J. Ch. phys.* **15**, 561 (1917).
203. Contribution à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques. VI. Les actions de surface, causes d'erreur de pesées; 1^{re} partie; l'Anomalie de *Hinrichs*. *J. Ch. phys.* **15**, 360 (1917). (En collaboration avec *E. Moles*.)

204. Contribution à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques. VII. Les actions de surface, causes d'erreur des pesées. (Suite et fin). *J. Ch. phys.* **15**, 405 (1917). (En collaboration avec *E. Moles*).
 205. Réduction des oxydes d'azote en ammoniacque; stabilité du bioxyde d'azote. *Helv.* **1**, 33 (1918). (En collaboration avec *F. Schneider*.)
 206. Contributions à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques. VIII. Sur les perfectionnements à apporter aux méthodes de pesée; microbalance élastique; application aux poids atomiques de l'hélium et de l'hydrogène. *J. Ch. phys.* **16**, 46 (1918).
 207. Calcul de l'écart à la loi d'*Avogadro* par la méthode des compressibilités. Application au gaz acide bromhydrique. *J. Ch. phys.* **17**, 141 (1919).
 208. Revision physico-chimique du poids atomique du brome; nécessité de corriger le poids atomique de l'argent. *J. Ch. phys.* **17**, 171 (1919).
 209. Rapport de la Commission suisse des poids atomiques. *Helv.* **4**, 449 (1921) (En collaboration avec *A. L. Bernoulli*, *P. Dutoit* et *W. D. Treadwell*.)
-

Liste des prix et des distinctions décernés à Ph.-A. Guye.

Prix Vaillant de l'Institut de France (1896). — Croix de Chevalier de la Légion d'Honneur (1907). — Médaille Lavoisier de la Société chimique de France (1908 et 1911). — Médaille Le Blanc de la Société chimique de France (1909). — Médaille d'or, grand module, de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale (Paris 1911). — Médaille d'or Olivier de Serres de la Société Nationale d'agriculture de France (1912) (cette médaille et la précédente, partagées avec MM. C. E. Guye et A. Naville). — Médaille Davy de la Royal Society (pour ses travaux en physicochimie) 1921.

Membre d'honneur de la Société Vaudoise des Sciences naturelles (1902); de la Société Roumaine de pharmacie (1905); de la Société physico-chimique Espagnole (1909); de la Société Roumaine des Sciences (1910); de la Société Neuchâteloise des Sciences naturelles (1910). — Membre correspondant de l'Académie Royale des Sciences de Madrid (1910). — Membre d'honneur de la Société chimique de France (1911); de la Royal Institution de Londres (1911). — Membre correspondant de l'Académie des Sciences, Institut de France (1912). — Membre d'honneur de la Chemical Society of London (1912); de l'Académie Roumaine des Sciences (1913). — Membre correspondant de l'Académie des Sciences de Petrograde (1914). — Membre d'honneur de la Société Bâloise des Sciences naturelles (1917). — Associé étranger de l'Académie Royale des Lincei (1921).

Recherches sur la récupération des gaz nitreux

par

E. Briner, S. Niewiazski et J. Wiswald.

(13. III. 22.)

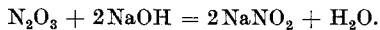
Les gaz nitreux sont, comme on sait, des mélanges d'air et de divers oxydes d'azote formés par l'oxyde d'azote lui-même et ses stades supérieurs d'oxydation. Leur récupération est un problème d'un grand intérêt technique, car ils se produisent ou interviennent dans toute une série d'opérations industrielles des plus importantes.

Le phénomène fondamental de cette récupération est l'oxydation de l'oxyde d'azote. En effet, NO par lui-même n'est absorbable ni par l'eau, ni par les alcalis, ni par les acides. Pour l'absorber, il faut donc, au préalable, le transformer en oxydes supérieurs; de même aussi, s'il s'agit de récupérer les gaz nitreux par le froid, il est nécessaire de transformer l'oxyde NO en oxydes supérieurs N_2O_3 , N_2O_4 , dont les températures de condensation sont bien supérieures à celles de l'oxyde d'azote. Ainsi donc l'étude du problème de la récupération se ramène tout naturellement à celle du problème de l'oxydation du gaz NO.

Sur cette question, malgré les multiples travaux effectués, il reste encore de nombreux points à résoudre dont quelques-uns ont fait l'objet des présentes recherches.

1°. Formation de nitrite par réaction du mélange NO + NO₂ sur un alcali.

Cette formation s'interprète facilement si l'on admet avec *Raschig*¹⁾ que NO et NO₂ gazeux se combinent intégralement en N₂O₃ gazeux, lequel réagirait ensuite comme anhydride avec l'alcali suivant:

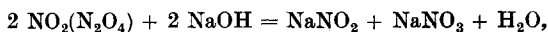


A cette théorie, *Lunge*²⁾ oppose les mesures de *Ramsay* et *Cundall*, d'après lesquelles N₂O₃ n'existerait pas à l'état gazeux. Pour expliquer

¹⁾ *Raschig*, Z. ang. Ch. **1905** (2) 1281.

²⁾ *Lunge*, différents articles dans Z. ang. Ch. **1905** et **1906**.

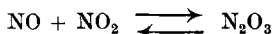
la formation du nitrite il suppose alors que le nitrate, formé à partir du peroxyde selon l'équation :



est réduit en nitrite par l'oxyde NO du mélange NO + NO₂.

Mais cette explication n'est pas confirmée par les faits expérimentaux, car si NO est capable de réduire l'acide nitrique, il reste sans action sur les nitrates.

Entre ces deux points de vue entiers, se place l'interprétation de *Le Blanc*¹⁾ : N₂O₃ existe à l'état gazeux à de faibles concentrations dans le système en équilibre; les molécules N₂O₃ réagissent avec l'alcali pour donner du nitrite et se reforment au fur et à mesure de leur disparition à partir du mélange NO + NO₂, conformément au processus réversible :



Cette explication est corroborée par les recherches récentes de *Wourtsel*²⁾, qui a établi l'existence réelle à l'état gazeux de N₂O₃ à des concentrations d'équilibre de quelques %.

Mais, à notre sens, la question n'est pas encore tranchée par cette dernière théorie. En l'adoptant, en effet, il faut prévoir qu'avec la dilution croissante du mélange NO + NO₂ dans un gaz inerte, le peroxyde NO₂, ayant de moins en moins de chances de rencontrer les molécules de NO pour former N₂O₃, s'absorbera de plus en plus, pour son propre compte, en donnant du nitrate en proportions croissantes, pendant que des quantités correspondantes de NO s'échapperont.

Or, sur ce point, on trouve précisément une expérience de *Raschig*³⁾, d'après laquelle, même dans un mélange NO + NO₂ fortement dilué dans l'azote, l'absorption par l'alcali se fait uniquement sous forme de nitrite. Cette expérience, si son résultat est exact, serait donc cruciale aussi bien pour la théorie de *Lunge* que pour l'interprétation de *Le Blanc*. Il nous a paru nécessaire de la reprendre en nous entourant de toutes les précautions nécessaires. Voici quelques chiffres extraits de nos mesures, qui sont en accord complet avec les prévisions déduites ci-dessus du mécanisme proposé par *Le Blanc* :

¹⁾ *Le Blanc*, Z. El. Ch. **12**, 541 (1906).

²⁾ *Wourtsel*, C. R. **170**, 109 (1920).

³⁾ *Raschig*, Z. ang. Ch. **1905** (2), 1297.

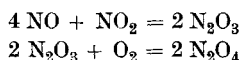
Concentrations de (NO + NO ₂) dans l'azote	Proportions du mélange (NO + NO ₂)		
	absorbées comme N ₂ O ₃	absorbées comme N ₂ O ₄	perdues
35%	98 %	0 %	2 %
12%	81,7%	5,4%	12,9%
6%	72,7%	8,7%	18,6%

Ainsi, pour prendre les deux cas extrêmes, si le mélange NO + NO₂ se trouve à l'état très dilué, tout le peroxyde sera absorbé pour lui-même sous forme mi-partie de nitrate, mi-partie de nitrite et le NO échappera complètement; si, par contre, le mélange NO + NO₂ est suffisamment concentré, l'absorption par l'alcali donnera uniquement du nitrite sans perte de NO. C'est là un résultat qui peut présenter un certain intérêt pour l'étude de la récupération des gaz nitreux.

2°. Mécanisme de la peroxydation du gaz NO.

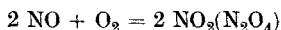
Deux interprétations sont proposées:

Peroxydation avec formation intermédiaire de N₂O₃ (*Raschig*¹), *Jolibois* et *Sanfourche*²)), selon:



elle est d'ailleurs compatible avec la dissociation partielle de N₂O₃ à l'état gazeux.

Peroxydation directe (*Lunge*³), *Bodenstein*⁴), *Wourtz*⁵)) selon:



Pour élucider cette question, nous avons eu recours à l'emploi des basses températures réalisées à l'aide de l'air liquide. A ces basses températures, le N₂O₃ doit se condenser instantanément après sa formation et dès lors, s'il constitue le stade intermédiaire, il faut s'attendre à constater sa prédominance dans les produits condensés, surtout si le mélange comporte un très grand excès de NO.

Or, comme le montrent nos expériences, dont voici quelques résultats:

¹) *Raschig*, loc. cit.

²) *Jolibois* et *Sanfourche*, C. R. **168**, 236 (1919); *Sanfourche* Bl. [4] **25**, p. 533 (1919).

³) *Lunge*, loc. cit.

⁴) *Bodenstein*, Z. El. Ch. **24**, 183 (1918).

⁵) *Wourtz*, C. R. **170**, 229 (1920).

composition du mélange			proportions des gaz nitreux		
NO	O ₂	N ₂	condensées en N ₂ O ₃	condensées en N ₂ O ₄	perdus
10%	1%	89%	25%	20%	55%
8%	2%	90%	35%	44%	21%
8%	8%	84%	33%	66%	1%
1%	3%	96%	20%	77%	1%

même en présence d'un très grand excès de NO sur l'oxygène, l'oxydation aboutit toujours à la formation et à la condensation de très fortes proportions de peroxyde d'azote. La réaction se poursuit donc bien entre NO et l'oxygène, seuls corps gazeux à prendre en considération à ces basses températures, et N₂O₃ constitue un produit secondaire résultant de l'association de NO₂ formé avec NO non encore peroxydé.

Les calculs de vitesse de réaction et de récupérabilité, qui permettent, en particulier, d'évaluer approximativement les capacités des chambres d'oxydation nécessaires pour atteindre une récupération donnée, doivent, en conséquence, être fondés sur l'équation cinétique du troisième ordre, déjà vérifiée d'ailleurs, en de certaines conditions, par *Lunge*, *Bodenstein* et *Wourtz*. Lorsque l'oxygène est en excès assez grand pour que sa concentration puisse être considérée comme constante, comme c'est le cas notamment dans la récupération des gaz d'arc, on se servira de l'équation, beaucoup plus simple, du deuxième ordre¹).

3°. Action du froid sur la vitesse de peroxydation de NO.

Ainsi qu'il résulte de son mécanisme, la peroxydation est, toutes choses égales, d'autant plus lente que la concentration des gaz nitreux est plus faible. C'est pourquoi, dans l'industrie, pour ne pas perdre les précieux oxydes d'azote, on a été amené à donner aux installations de récupération (tours de ruissellement et chambres d'oxydation) un développement en rapport avec la dilution des gaz nitreux.

Pour accélérer la vitesse de peroxydation de NO, un facteur mérite d'être pris en considération plus qu'il ne l'a été jusqu'ici, c'est l'action du froid. Depuis les premières recherches sur ce sujet de *Bodenstein* et

¹) *Briner* et *Fridöri*, *Helv.* **1**, 181 (1918); *J. Ch. phys.* **16**, 279 (1918).

*Meinecke*¹⁾ d'une part, et de *Foerster* et *Blich*²⁾ d'autre part, on sait en effet que cette vitesse s'accroît, de peu, il est vrai, mais très nettement, par abaissement de la température. C'est là, à notre connaissance, une anomalie unique dans la chimie. Dans le procédé de récupération des gaz nitreux par refroidissement à des températures de l'ordre de -80° , pratiqué dans certaines usines, l'action favorable du froid intervient certainement, mais ne paraît pas avoir préoccupé les industriels qui ont cherché surtout à obtenir par ce moyen du peroxyde liquide.

En vue de faire ressortir davantage cette action, nous avons examiné l'allure de la peroxydation aux très basses températures réalisées à l'aide de l'air liquide. Nous avons reconnu, dans ces conditions, une très forte accélération. Par exemple, pour un mélange très pauvre, de composition NO 1 %, O₂ 3 % et N₂ 96 %, la récupération atteint, à la température de l'air liquide, 97 % après 1,3 seconde seulement, alors qu'à la température ordinaire, elle est restée inférieure à 50 % après 142 minutes.

Ainsi donc, la récupération des gaz nitreux à de très basses températures serait un moyen exceptionnellement énergique permettant³⁾, même pour des gaz très dilués comme les gaz d'arc, d'atteindre une récupération presque complète sans qu'il soit nécessaire de recourir à de vastes chambres d'oxydation.

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

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Univ.

¹⁾ *Bodenstein et Meinecke*, Z. El. Ch., **16**, 876 (1910).

²⁾ *Foerster et Blich*, Z. ang. Ch. **23**, 2017 (1910).

³⁾ Sous réserve naturellement de la possibilité de réaliser techniquement un appareillage approprié.

Ein Fall von totaler Anomalie der Rotations-Dispersion

von

H. Rupe und H. Schmid.

(10. V. 22.)

Im Jahre 1912 fanden *Tschugaeff* und *Glinin*¹⁾, dass Triphenyl-essigsäure-menthylester ($(C_6H_5)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{19}$ (eine feste Substanz) in verschiedenen Lösungsmitteln eine *anomale Rotationsdispersion* besitzt. In Toluol-, Chloroform- und Aceton-Lösung ist diese Anomalie sogar eine totale, indem die Kurve nicht mehr die Form einer Hyperbel hat, in Schwefelkohlenstoff dagegen dürfte die Kurve der Rotationsdispersion noch eine Hyperbel sein, besitzt aber jedenfalls eine starke (komplex-relative) Anomalie, wie das der Dispersions-Quotient

$$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2,16$$

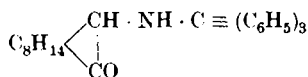
zeigt, der für normal dispergierende Menthylester 1,9 beträgt. Die stärkste Anomalie erreicht die Rotationsdispersion in Acetonlösung, sie hat auch die kleinste Drehung mit $[\alpha]_D = -1,58^\circ$, wie ja im allgemeinen gesagt werden kann, dass je grösser die Anomalie, um so kleiner die optische Drehung wird. Phenylessigsäure-menthylester hat $[\alpha]_D = -67,75^\circ$, Trimethylessigsäure-menthylester besitzt $[\alpha]_D = 67,16^\circ$.

Tschugaeff und *Glinin* suchen eine Erklärung für diese Anomalie zunächst in der von *Hartley* gefundenen Tatsache, dass die Bildung der Atomgruppe $(C_6H_5)_3 \cdot C$ eine Verschiebung des (bei den einfachen Benzolderivaten im Ultraviolett liegenden) Absorptionsbandes an die Grenze des sichtbaren Spektrums bewirkt, so dass im Falle der Triphenylessigsäure vielleicht das „*Cotton'sche Phänomen*“ vorliege. Merkwürdigerweise ist aber die Rotationsdispersion des Triphenylessigsäure-fenchylesters und des l-Bornylesters normal; unsere Autoren kommen deshalb zu der Ansicht, die anomale Rotationsdispersion des Menthylesters stehe nur sekundär mit der Gegenwart eines ultravioletten Absorptionsbandes im kausalen Zusammenhange. Vielmehr glauben sie, dass durch ein solches Band die drei asymmetrischen Kohlenstoffatome des Menthols

¹⁾ *Tschugaeff* und *Glinin*, B. 45, 2759 (1912).

in ungleicher Weise beeinflusst werden, so dass wegen der optischen Superposition¹⁾ und Addition der drei Partialdrehungen eine sekundäre Unregelmässigkeit in der Dispersionskurve zutage trete. Diese Unregelmässigkeit falle aber für Fenchylalkohol, der nur ein, und für Borneol, das nur zwei asymmetrische Kohlenstoffatome hat, fort. Wir haben bei Gelegenheit zahlreicher in unserem Laboratorium ausgeführter Untersuchungen stets den grossen, störenden Einfluss feststellen können, welchen ungesättigte Reste auf das asymmetrische Kohlenstoffatom auszuüben vermögen, besonders dann, wenn sie in einer „Häufung“ vorhanden sind²⁾, ein Einfluss, der stufenweise mit der Grösse des ungesättigten (negativen oder nach *Vorländer*³⁾ „reaktiven“) Komplexes zunimmt, der von der einfachen, feinen, relativen, bis zu der totalen Anomalie führt, und der ebenso gut bei Körpern mit einem als mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen gefunden wird.

So findet man z. B. unter den Kohlenwasserstoffen aus Citral (Nonadiën- und Dekadiënderivate⁴⁾) das Allyl- und das Phenylderivat, welche eine stark ausgeprägte Anomalie der Rotationsdispersion aufweisen, die aber nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Eine optische Superposition ist hier vollkommen ausgeschlossen. Ferner haben *Pickard* und *Kenyon* mehrere Fälle von Anomalien der Rotationsdispersion bei Verbindungen von optisch aktiven sekundären Alkoholen mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom beschrieben⁵⁾. Es schien uns durchaus nicht unmöglich, dass man bei geeigneter Wahl der optisch aktiven und inaktiven Komponenten weitere Fälle von totaler Anomalie der Rotationsdispersion antreffen würde. Wir fanden eine derartige Substanz in dem Triphenylmethyl- α -aminocampher



(ein fester Körper), welcher in Benzol- und in Aceton-Lösung eine *totale Rotations-Dispersions-Anomalie* besitzt. Zum Vergleiche wurde das

¹⁾ *Guye-Walden*, vergl. *Landolt*, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen (Braunschweig 1898).

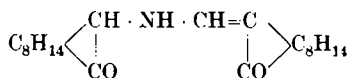
²⁾ A. **369**, 357. 368 (1908); **395**, 128. 146 (1912); **409**, 331 (1915).

³⁾ *Vorländer*, vergl. *Henrich*, Theorien der organischen Chemie (Braunschweig 1918), S. 107.

⁴⁾ A. **402**, 149 (1914).

⁵⁾ *Pickard* und *Kenyon*, Soc. **105**, 1115 (1914).

Kondensationsprodukt von α -Aminocampher mit Oxymethylen-campher hergestellt,



wie zu erwarten war, verhält es sich optisch vollkommen normal [P.R.D.¹⁾ der normal dispergierenden Methylen-campherderivate = 179,3; der neue Körper hat als P.R.D. = 179,1²⁾].

Es unterliegt für uns keinem Zweifel, dass man alle diese bloss graduell verschiedenen Anomalien der Rotations-Dispersion³⁾ von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten muss, und deswegen glauben wir die Erklärung von *Tschugaeff* und *Glinin* nicht annehmen zu können, welche eine Beeinflussung der optischen Superposition mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome durch ein Absorptionsband im Ultraviolett vorsieht. Es sei darauf hingewiesen, dass im physikalischen Institut der Universität Basel unter Leitung von Prof. *A. Hagenbach* die Herren *L. Silberstrom*⁴⁾, ferner *A. Krethlow* und *K. Langbein*⁵⁾ ca. 30 optisch aktive Körper spektrographisch untersucht haben; sie kamen zu dem Schlusse: Ein Parallelismus zwischen anomaler Rotationsdispersion und selektiver spektraler Absorption scheint nicht vorhanden zu sein.

Eine merkwürdige, und zurzeit noch nicht zu erklärende Erscheinung bildet die schon oben erwähnte Beobachtung *Tschugaeffs*, dass die Ester der Trimethylessigsäure mit l-Borneol und Fenchylalkohol normale Rotationsdispersion besitzen⁶⁾. Es sei aber nochmals hervorgehoben, dass der Umstand, dass in jenen Verbindungen nur zwei resp. ein asym-

¹⁾ P.R.D. = Produkt der Rotations-Dispersion = $\lambda_a \cdot \lambda_o = K$.

²⁾ Herrn stud. phil. *F. Schaaf* danken wir bestens für die von ihm ausgeführte Berechnung der Konstanten.

³⁾ Die extramolekulare Anomalie der Rotationsdispersion von *Biot* (Gemisch einer rechts- und linksdrehenden Substanz), sowie die intramolekulare von *Tschugaeff* [B. 44, 2024 (1911)] (chemische Vereinigung eines rechtsdrehenden mit einem linksdrehenden Körper, wie im Rechts-campfersulfosäure-links-Menthylester) kommen für diese Überlegung vorläufig nicht in Betracht.

⁴⁾ A. 414, 99 (1916).

⁵⁾ A. 423, 324 (1921).

⁶⁾ Wir konnten uns davon überzeugen, dass beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ als Funktion von λ^2 (*Louvy und Dixon*, Soc. 107, 1174 (1915)) gerade Linien entstehen, dass also keine komplexe Anomalie besteht. Ob eventuell eine relative vorliegt, kann noch nicht festgestellt werden, da die Konstanten für die Ester des Borneols und Fenchylalkoholes noch nicht berechnet sind.

metrisches Kohlenstoffatom vorkommen, nicht in Betracht gezogen werden kann, denn wir werden demnächst zeigen, dass auch eine Substanz, welche nur zwei derartige, nicht miteinander zusammenhängende Atome enthält, eine totale Anomalie der Rotationsdispersion aufzuweisen vermag. *Tschugaeff* sagt: „Aber auch bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül stellt eine derartige Anomalie keine häufige Erscheinung dar. Im Gegenteil, sie tritt nur ganz ausnahmsweise unter sozusagen zufällig günstigen Bedingungen auf.“ Ganz so selten, wie *Tschugaeff* meint, ist dieser Fall aber zweifellos nicht.

Die Ergebnisse der optischen Messungen sind in einer Tabelle und vier Kurventafeln zusammengestellt.

Experimentelles.

α -Aminocampher

wurde aus Isonitrosocampher durch Reduktion in alkalischer Lösung nach *Duden* und *Pritzkow*¹⁾ dargestellt, die Ausbeuten sind recht befriedigende.

Triphenylmethyl-aminocampher.

Die Kondensation von Triphenylchlormethan mit α -Aminocampher kann sowohl durch Zusammenschmelzen der beiden Substanzen als auch unter Verwendung von Pyridin durchgeführt werden.

1. 3,3 gr frisch dargestellter Aminocampher und 2,7 gr Triphenylchlormethan werden gut gemischt im Schwefelsäurebade langsam erwärmt; zwischen 100 und 130° beobachtet man eine lebhafte Salzsäureentwicklung. Das Gemisch schmilzt zuerst, wird schliesslich aber wieder fest. Die Masse wird dann mit schwach salzsäurehaltigem Wasser durchgearbeitet und hierauf, nach dem Auswaschen, mit Alkohol angerieben, wonach sie krystallinisch wird. Man krystallisiert sodann aus heissem Alkohol um und erhält rein weisse Krystalle, welche bei 153—154° schmelzen. Bessere Ausbeuten erhält man indessen, wenn man nach dem zweiten Verfahren arbeitet.

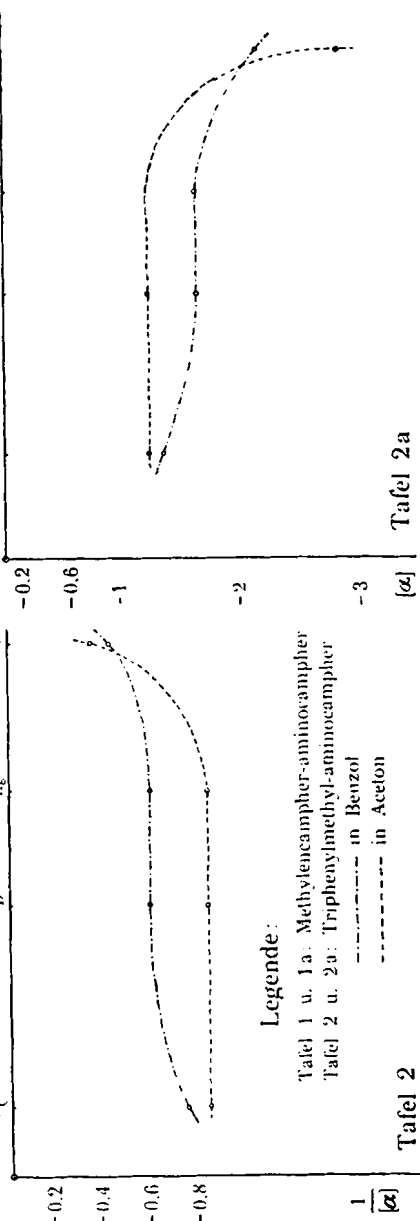
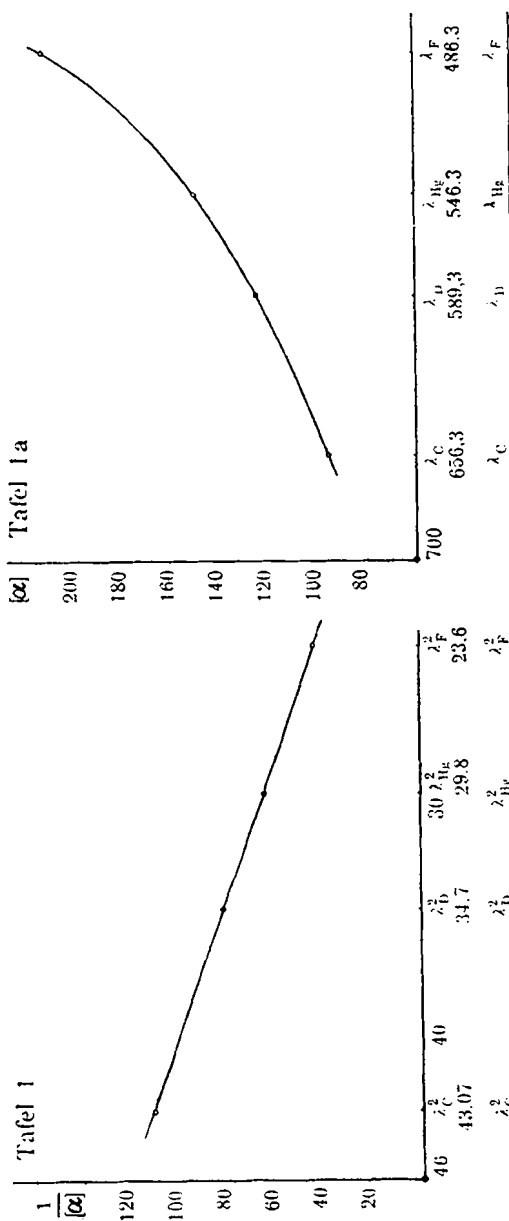
2. In eine Lösung von 1,6 gr Aminocampher in 1,2 gr Pyridin trägt man portionenweise 2,7 gr fein gepulvertes Triphenylchlormethan ein, die anfangs hellgelbe Lösung wird allmählich dunkelbraun und klebrig.

¹⁾ *Duden* und *Pritzkow*, B. 32, 1538 (1899).

	Lösungs- mittel	d_{20}^4	C	D	Hg ¹⁾	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_a	λ_o^2	P. R. D. $\lambda_a \cdot \lambda_o$
Methylenecampher-aminocampher	Benzol ²⁾	0,8914	$\alpha = + 3,99^0$ [α] = + 90,51 ⁰	$\alpha = 5,37^0$ [α] = 121,80 ⁰	$\alpha = 6,69^0$ [α] = 151,7 ⁰	$\alpha = 9,32^0$ [α] = 211,4 ⁰	2,33	597,5	0,0899	179,1
Triphenylmethyl-aminocampher	Benzol	0,9001	$\alpha = - 0,12^0$ [α] = - 1,34 ⁰	$\alpha = - 0,15^0$ [α] = - 1,68 ⁰	$\alpha = - 0,15^0$ [α] = - 1,68 ⁰	$\alpha = - 0,19^0$ [α] = - 2,13 ⁰	1,58	727,6	- 0,1985	—
Triphenylmethyl-aminocampher	Aceton	0,8194	$\alpha = - 0,09^0$ [α] = - 1,23 ⁰	$\alpha = - 0,09^0$ [α] = - 1,23 ⁰	$\alpha = - 0,09^0$ [α] = - 1,23 ⁰	$\alpha = - 0,21^0$ [α] = - 2,88 ⁰	2,34	∞	0,0545	—

1) $\lambda = 546,3$.

2) Zu dieser Messung wurde ein Rohr von 5 cm Länge benutzt.



Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, nach dem Erkalten scheiden sich schon Krystalle des Kondensationsproduktes aus. Die weitere Reinigung erfolgt wie oben angegeben. Hübsche, wohl ausgebildete Krystalle (anscheinend Pentagondodekaëder) erhält man bei langsamem Krystallisieren aus Benzol oder Aceton. Ausbeute: 2,4 gr.

0,2172 mgr Subst. gaben 0,70 cm³ N₂ (17°, 729 mm)

C₂₂H₃₁ON Ber. N 3,42% Gef. N 3,56%

Methylencampher-α-aminocampher.

Die Kondensation von α-Aminocampher mit Oxymethylencampher kann sowohl durch Zusammenschmelzen der Komponenten als auch durch Lösen in Eisessig durchgeführt werden.

1. 16,7 gr Aminocampher und 18 gr frisch unter vermindertem Drucke destillierter Oxymethylencampher werden gut gemischt in einem weiten Reagensglase im Wasserbade erwärmt, wobei eine Wasserabspaltung deutlich wahrzunehmen ist. Die Schmelze, anfangs dickflüssig, wird allmählich hart. Man erwärmt so lange, bis eine in Alkohol gelöste Probe mit Ferrichlorid nicht mehr die charakteristische Violettfärbung des Oxymethylencamphers gibt. Dann zerreibt man die Schmelze mit sehr verdünnter Salzsäure, saugt ab und wäscht mit Wasser gründlich aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren gewinnt man den Körper in feinen, weissen, schwach gelblich angetönten Blättchen vom Smp. 228 bis 230° (unter Zersetzung). Ausbeute (Rohprodukt): 28 gr, gleich 85 % der Theorie.

2. Löst man 8,3 gr Aminocampher und 9 gr Oxymethylencampher in wenig Eisessig, so wird diese Lösung beim Stehen allmählich syrupös und gelbrot. Nach 24 Stunden giesst man in Eiswasser, saugt den in fleischfarbenen Flocken oder Klumpen ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht gut aus. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren bloss 6,5 gr, gleich 39 % der Theorie.

0,1278 gr Subst. gaben 5,2 cm³ N₂ (23°, 740 mm)

C₂₁H₃₁O₂N Ber. N 4,25% Gef. N 4,40%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Sur la galactosane

par

Amé Pietet et Henry Vernet.

(10. V. 22.)

Soumis à l'action progressive de la chaleur, le galactose se comporte comme le glucose et le lévulose, c'est-à-dire qu'il subit d'abord une déshydratation, puis une polymérisation. Mais tandis que les températures auxquelles ces deux réactions successives ont lieu sont, chez les deux premiers hexoses, suffisamment éloignées l'une de l'autre pour que l'on puisse facilement en obtenir séparément les produits, elles se montrent, en ce qui concerne le galactose, beaucoup plus rapprochées; de sorte qu'il devient très malaisé d'isoler l'anhydride $C_6H_{10}O_5$ (*galactosane*) à l'état pur, sans mélange de polymères. C'est ce qu'il nous paraît ressortir des observations suivantes.

Lorsqu'on chauffe le galactose à 180° sous une pression de 15 mm. de mercure, on voit d'abondantes bulles de vapeur d'eau se dégager de la matière en fusion. Ce dégagement cesse au bout de trois quarts d'heure environ. A ce moment, le poids de la substance a diminué exactement de 10 %. Par refroidissement on obtient une masse dure et vitreuse, qui se laisse réduire en une poudre amorphe, brune, et peu hygroscopique.

L'analyse de ce corps conduit à la formule $C_6H_{10}O_5$.

0,1496 gr. subst. ont donné 0,2446 gr. CO_2 et 0,0809 gr. H_2O

Calculé pour $C_6H_{10}O_5$ C 44,42 H 6,22 %

Trouvé „ 44,59 „ 6,05 %

Mais la détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau montre que l'on a affaire à un trimère $(C_6H_{10}O_5)_3$ (ou peut-être à un mélange de plusieurs polymères).

I. Subst. 0,7388 gr. — H_2O 15,06 gr. — Abaiss. $0,19^{\circ}$

II. Subst. 0,4987 gr. — „ 16,33 gr. — Abaiss. $0,12^{\circ}$

Poids moléculaire calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_3$ 486

Trouvé 478; 474.

A la température de 180° , le galactose subit donc en même temps une déshydratation et une polymérisation.

Dans le but de diminuer l'importance de ce dernier phénomène, nous avons procédé à une seconde expérience à une température plus basse. Nous avons chauffé le galactose à 145° seulement, sous la même pression de 15 mm. Il faut alors 9 heures pour que la déshydratation soit terminée. Le produit est d'un brun plus clair, mais il est plus hygroscopique. La cryoscopie montre qu'il est encore polymérisé; les chiffres obtenus correspondent cette fois à ceux qu'exige un dimère $(C_6H_{10}O_5)_2$:

I. Subst.	0,4012 gr.	— H_2O	12,19 gr.	— Abaiss.	0,19°
II. Subst.	0,4949 gr.	— „	13,25 gr.	— Abaiss.	0,20°
Poids moléculaire calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_2$	324				
Trouvé	321; 345.				

Enfin, dans un troisième essai, tout en abaissant la température à 135° , nous avons diminué aussi la pression, et opéré sous celle de 2 mm. de mercure. Dans ces conditions il faut de nouveau plusieurs heures pour atteindre la déshydratation complète. Le produit est plus hygroscopique encore; il donne à la cryoscopie les chiffres suivants:

I. Subst.	0,4802 gr.	— H_2O	12,76 gr.	— Abaiss.	0,28°
II. Subst.	0,4802 gr.	— „	15,21 gr.	— Abaiss.	0,24°
Poids moléculaire trouvé	248; 243.				

Ces chiffres sont intermédiaires entre ceux qui expriment le poids moléculaire de la galactosane (162) et celui d'une digalactosane (324). Notre produit est donc probablement un mélange de ces deux corps, et il ne paraît pas possible, en opérant à des températures et à des pressions aussi basses qu'il est pratiquement faisable, d'obtenir directement la galactosane sans qu'elle se polymérise en partie.

Il ne restait plus, pour obtenir la galactosane pure, qu'à chercher à séparer les deux constituants de ce dernier mélange. Nous avons essayé de le faire au moyen de l'alcool bouillant, l'expérience ayant montré que, dans la série des hexosanes connues, les dimères sont moins solubles dans ce dissolvant que les monomères. Nous avons, en effet, réussi de cette manière à extraire de notre mélange un corps jaune pâle, plus hygroscopique encore que les précédents et dont l'examen cryoscopique nous a donné le résultat suivant:

Subst.	0,3338 gr.	— H_2O	10,17 gr.	— Abaiss.	0,32°
Poids moléculaire calculé pour $C_6H_{10}O_5$	162				
Trouvé	188				

Le corps ainsi obtenu constitue donc bien la *galactosane* $C_6H_{10}O_5$, souillée encore d'un peu de digalactosane. Il aurait sans doute été possible d'éliminer entièrement celle-ci par de nouvelles extractions à l'alcool bouillant, mais l'extrême hygroscopicité de la substance nous a fait renoncer à cette dernière purification. Dans l'état où nous l'avons obtenue, la galactosane possède les propriétés suivantes :

Elle est extrêmement soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, l'acétone et le benzène, peu soluble dans l'alcool éthylique, assez soluble dans l'alcool méthylique.

Elle se dissout facilement dans l'acide acétique bouillant et se dépose par refroidissement en petits cristaux incolores et très bien formés, mais qui se liquéfient immédiatement à l'air lorsqu'on veut les séparer par filtration.

De même, lorsqu'on ajoute de l'éther à la solution dans l'alcool méthylique, il se forme un précipité très blanc, mais qui ne peut pas davantage être isolé. Il ne nous a donc pas été possible de prendre un point de fusion exact de la substance.

La galactosane possède une saveur légèrement sucrée. Elle réduit la liqueur de *Fehling* à l'ébullition et décolore le permanganate de potasse à froid. Elle régénère le galactose par simple ébullition avec l'eau, et donne avec la phénylhydrazine la galactosazone (point de fus. 192°).

Elle se comporte donc, à ces derniers points de vue, comme la glucosane, et non pas comme la lévoglucosane, et constitue sans doute un anhydride de la série α .

La polymérisation de la galactosane par la chaleur, qui à 180° fournit principalement une trigalactosane, est favorisée, comme celle des autres hexosanes, par l'addition d'une trace de chlorure de zinc. Chauffée à 170° seulement en présence de ce catalyseur, elle se convertit en une matière amorphe, très soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool, et qui semble être un mélange du tétramère et du pentamère :

I. Subst. 0,5182 gr. — H_2O 12,7 gr. — Abaiss. 0,10.

Poids moléculaire trouvé 755

II. Subst. 0,3982 gr. — H_2O 9,9 gr. — Abaiss. 0,10.

Poids moléculaire trouvé 741

Calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_4$ 648

Calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_5$ 810

La galactosane se polymérise aussi lentement à la température ordinaire. En effet, alors que, fraîchement préparée, elle se dissout entièrement, bien qu'assez difficilement, dans l'alcool, elle y devient complètement insoluble au bout d'un mois. Enfin le même phénomène a lieu, comme on va le voir, sous l'influence des acides.

Dans l'intention de préparer le *chlorure de galactosyle*, nous avons procédé comme pour obtenir celui d' α -glucosyle à partir de la glucosane¹⁾. Nous avons dissous la galactosane dans une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré refroidi à 0°, trituré le produit avec un excès de carbonate de baryte et extrait à froid par l'alcool. La solution alcoolique, évaporée dans le vide, laisse un résidu amorphe brun clair, très soluble dans l'eau avec réaction neutre, assez soluble dans les alcools méthylique et éthylique, et insoluble dans l'acétone et le benzène.

Nous pensions avoir dans ce composé le chlorure de galactosyle à l'état pur, mais les nombreux dosages de chlore que nous avons effectués ont donné des chiffres très inférieurs à ceux qu'exige la formule $C_6H_{11}O_6Cl$, et variant entre de larges limites d'une préparation à l'autre. On doit en conclure, croyons-nous, que le chlorure de galactosyle, tout en existant dans le produit brut, y est mélangé de quantités variables de polygalactosanes, résultant de l'action polymérisante de l'acide chlorhydrique. L'expérience suivante est venue confirmer cette manière de voir, et montrer en même temps que notre dérivé chloré constitue le *chlorure d' α -galactosyle*.

On sait que *Emil Fischer* et *E. F. Armstrong*²⁾, en faisant réagir le β -acéto-chlorogalactose sur le glucose sodique, et en saponifiant le produit, ont obtenu un galactosido-glucose, qu'ils n'ont pas isolé en nature, mais caractérisé seulement par son osazone (point de fusion 173--174°). Nous avons procédé d'une manière semblable avec notre chlorure: le glucose (1 mol.) est dissous dans de l'alcool à 70%. On introduit d'autre part la quantité calculée de sodium (1 atome) dans de l'alcool, et on mélange les deux solutions, puis on ajoute une solution alcoolique du chlorure de galactosyle contenant 1 mol. de ce corps, et l'on chauffe pendant 4 heures au bain-marie. Il se forme un précipité gommeux qui adhère aux parois du ballon et qui provient probablement des polygalactosanes qui se trouvaient mélangées au chlo-

¹⁾ *Pictet et Castan*, *Helv.* **4**, 319 (1921).

²⁾ *B.* **35**, 3146 (1902).

ture. On décante le liquide, on chasse l'alcool par distillation et on reprend le résidu par l'eau froide.

Cette solution aqueuse contient un disaccharide. Nous n'avons pas encore cherché à l'isoler; nous nous sommes bornés à en préparer l'osazone. Celle-ci ne se dépose que par le refroidissement de la solution. Elle forme de jolies aiguilles jaune clair qui, après plusieurs recristallisations dans l'eau chaude, fondent nettement à 158°.

Cette osazone est donc différente de celle du β -galactosido-glucose de *Fischer* et *Armstrong*. Elle dérive d'un disaccharide nouveau, qui ne peut dès lors être qu'un *α -galactosido-glucose*.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Die Bildungswärme des Aluminiumnitrids¹⁾

von

Fr. Fichter und Ernst Jenny.

(11. V. 22.)

1. Einleitung.

Als vor 15 Jahren zum ersten Male im hiesigen Laboratorium²⁾ über Aluminiumnitrid gearbeitet wurde, schien es vor allem nötig, zu zeigen, dass sich diese Verbindung aus Aluminiumpulver und Stickstoff leicht und schon bei mässiger Erwärmung unter deutlicher Wärmeentwicklung bildet, im Gegensatz zu der damals in der Literatur verbreiteten Meinung, zur Darstellung des Präparates sei eine extrem hohe Temperatur erforderlich. Es wurde zum Beweise der neuen Erkenntnis versucht, die Bildungswärme des Aluminiumnitrids dadurch zu bestimmen, dass es unter Beimischung einer leicht verbrennlichen Hilfs-substanz in der kalorimetrischen Bombe verbrannt wurde. Die im Laboratorium des seither verstorbenen Prof. Dr. *E. J. Constan* in Zürich ausgeführten Versuche stiessen auf Schwierigkeiten infolge der geringen Reaktionsfähigkeit des Nitrids, von dem fast bei jedem Versuch ein Teil der Verbrennung entging. Die Resultate waren darum

¹⁾ Les auteurs sont heureux de consacrer ce petit travail à la mémoire de celui qu'on appelait „le père de l'azote“.

²⁾ Z. an. Ch. 54, 322 (1907).

sehr schwankend und unsicher. Um ja keinen Fehler zu begehen, wurde von den erhaltenen Verbrennungswärmen die höchste (aus einem jetzt nicht mehr zu ermittelnden Grunde viel zu hoch ausgefallene) ausgesucht; durch Subtraktion dieser Zahl von der Verbrennungswärme des Aluminiums ergab sich ein Wert für die Bildungswärme des Aluminiumnitrids, der positiv herauskam und damit den exothermen Charakter der Reaktion ausser Zweifel setzte.

Die in der damaligen Veröffentlichung unter allem Vorbehalt genannte Zahl machte nur der Grössenordnung nach Anspruch auf Richtigkeit. Sie sollte in erster Linie dazu dienen, den exothermen Verlauf der Stickstoffbindung mehr qualitativ als quantitativ zu beweisen. W. Moldenhauer¹⁾ hat dann jenes ganz vorläufige Resultat zum Gegenstand einer vernichtenden Kritik gemacht, ohne zu wissen, dass hier bereits in vollem Bewusstsein der Unsicherheit und der Fehlerquellen der ersten Untersuchungen an einer Neubestimmung der Verbrennungswärme gearbeitet wurde²⁾. Nachdem orientierende Versuche ergeben hatten, dass eine direkte Messung der Bildungswärme durch Reaktion von Aluminium-metall in der calorimetrischen Bombe mit komprimiertem Stickstoff nicht gelingt, wurde wieder das frühere Verfahren, aber mit wesentlichen Verbesserungen angewandt.

2. Die Darstellung von Aluminiumnitrid.

Das Nitrid wurde nach dem mehrfach beschriebenen Verfahren³⁾ unter Verwendung von entfetteter Aluminiumbronze (mit 0,79 % Si, 1,25 % Fe, 89,2 % Al (gasvolumetrisch bestimmt) und 8,95 % Al_2O_3 (aus der Gesamt-Aluminiumbestimmung 93,95 % berechnet), und möglichst sauerstoff-freiem Stickstoff⁴⁾ dargestellt und durch Erhitzen im Chlorwasserstoffgasstrom gereinigt, wobei sich Eisen und unverbundenes Aluminium verflüchtigen, während das Silicium oder das allenfalls daraus entstandene Siliciumnitrid nur wenig angegriffen werden. So ergab z. B. die Analyse eines Präparates mit 91 % Aluminiumnitrid immer noch 0,51 % Si; wären gar keine Siliciumverbindungen verflüchtigt worden, so hätte der Gehalt 0,60 % betragen müssen.

¹⁾ In seinem Buche „Die Reaktionen des freien Stickstoffs“. Gebr. Borntraeger, Berlin (1920), S. 35, 39, 42.

²⁾ Die erste Grundlage dazu bildete ein Geschenk der Herren *Durand & Huguenin A.-G.*, das die Anschaffung einer calorimetrischen Bombe gestattete; für diese Gabe sei auch hier bestens gedankt.

³⁾ *Fr. Fichter* und *Adolf Spengel*, Z. an Ch. **82**, 192 (1913); Arch. Gen. [4] **35**, 369 (1913).

⁴⁾ Er wurde durch alkalische Pyrogallollösung gereinigt und dann im Verbrennungssofen über eine 75 cm lange Kupferschicht geleitet, die jeweils nur an der Eintrittsstelle schwach oxydiert wurde.

Das beste so dargestellte Nitrid wies einen Gehalt von 31,94% Stickstoff¹⁾ entsprechend 93,7% AlN auf; der Rest ist indifferentes Aluminiumoxyd, das als solches im Aluminiumpulver steckte oder das während der Darstellung oder bei der Handhabung des Aluminiumnitrids an der Luft entstand, und Silicium oder Siliciumnitrid.

Wie *Fr. Fichter* und *G. Oesterheld*²⁾ gezeigt haben, ist es möglich, reines Aluminiumnitrid aus reinem Blockaluminium bei geeigneter Versuchsanordnung im elektrischen Vakuumofen darzustellen. Doch ist diese Darstellungsmethode etwas schwieriger; da es zunächst hauptsächlich darauf ankam, die Bedingungen für eine möglichst glatte Verbrennung des Aluminiumnitrids zu ermitteln, wurde für die folgenden Versuche nur das leicht erhältliche und wegen seiner lockeren Beschaffenheit leichter reagierende „Röhrennitrid“ benützt. Eine Wiederholung der Versuche mit reinem sublimiertem Nitrid zum endgültigen Abschluss der Frage bleibt vorbehalten.

3. Die Verbrennung des Aluminiumnitrids in der calorimetrischen Bombe.

Die schon von *Constam* unter andern Hilfssubstanzen angewandte Benzoësäure erwies sich als der geeignetste Zusatz zum Nitrid. An der calorimetrischen Bombe, nach *H. Langbein's*³⁾ Angaben von *A. Kühnscherf & Söhne* in Dresden angefertigt und mit auswechselbaren, emaillierten Einsatzbechern versehen, wurde zuerst nach *W. A. Roth* und *K. v. Auwers*⁴⁾ der Wasserwert mit sublimiertem Naphtalin und mit sublimierter Benzoësäure bestimmt, unter Zugrundelegung der von *E. Fischer* und *F. Wrede*⁵⁾ angegebenen Werte der Verbrennungswärmen. Das Mittel aus neun Bestimmungen (6 mit Naphtalin, 3 mit Benzoësäure) betrug 2261,3 cal. für das Calorimeter (mit 2000 gr Wasserfüllung) samt Bombe⁶⁾.

Das Aluminiumnitrid verbrennt im Sauerstoff von 20 Atm. gewöhnlich nur unvollkommen. Je mehr einer leicht verbrennlichen Hilfssubstanz man zugibt, desto vollständiger ist die Verbrennung

¹⁾ Bestimmt durch Aufschliessen mit mässig verdünnter Schwefelsäure und Abdestilliren als Ammoniak.

²⁾ Z. El. Ch. **21**, 50 (1915).

³⁾ Ch. Z. **33**, 1055 (1909).

⁴⁾ A. **373**, 249 (1910); **407**, 109 (1915).

⁵⁾ Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin **1908**, 129; *F. Wrede*, Z. ph. Ch. **75**, 81 (1910).

⁶⁾ Die genaue Ausführung aller dieser Bestimmungen samt den nötigen Korrekturen ist in allen Einzelheiten beschrieben in der handschriftlichen Diss. von *Ernst Jenny*, Basel 1922.

des Nitrids; aber dabei entsteht der Nachteil, dass die von der Hilfssubstanz gelieferte Wärmemenge immer grösser wird im Vergleich zu der vom Aluminiumnitrid stammenden. Darum wurde der Zuschlag an Hilfssubstanz nur gerade so hoch bemessen, dass eben noch eine möglichst weitgehende Verbrennung eintrat. Mit dem Rückstand wurde jedesmal eine Stickstoffbestimmung vorgenommen, und, falls diese unverbrannte Anteile ergab, die eingewogene Nitridmenge für die Berechnung um diesen Betrag korrigiert. Es zeigte sich, dass die Verbrennung auch bei mässigem Benzoësäurezusatz ziemlich gut gelingt, wenn man aus dem Nitrid und der Benzoësäure, die schichtweise in die Form eingetragen werden, eine Pastille presst, die dann auf einem Platinfüsschen im Platintiegelchen frei aufgestellt wird und so dem Sauerstoff von allen Seiten Zutritt gewährt; dabei war es nötig, Flitterchen von Benzoësäure und Stäubchen von Nitrid, die in der Presse hängen blieben, sorgfältig zu sammeln und ihr Gewicht zu berücksichtigen. Das beste Mengenverhältnis ist 0,6 gr Aluminiumnitrid und 0,3 gr Benzoësäure.

Ein Auszug aus dem Protokoll eines Versuchs möge die Arbeitsweise ersehen lassen.

Vers.-No. 6 Verbrennung von AlN

Gehalt des Präparates	91,21% AlN
korrigierte Einwagen:	0,6249 AlN
	0,2263 C ₇ H ₆ O ₂
	0,0210 Eisendraht
korrigierte Anfangstemperatur	29,8542
korrigierte Endtemperatur	49,2995
Erhöhung	19,4453
der Wasserwert beträgt	2261,3 cal.
die gesamte Wärmemenge somit	3268,3 cal.
0,6249 gr AlN von 91,21% Gehalt entsprechen	0,5699 gr AlN (100%)
nach der Verbrennung waren nach Kjeldahl-	
Analyse noch vorhanden	0,0021
somit wirklich verbrannt	0,5678 gr AlN (100%)
Von 0,2263 gr C ₇ H ₆ O ₂ wurden entwickelt	1431,3 cal.
von 0,0210 gr Fe wurden entwickelt	33,8 cal.
	1465,1
Die gesamte Wärmemenge vermindert um	1465,1 ergibt
	1803,2 cal.
die von 0,5678 gr AlN geliefert wurden.	
1 gr AlN ergibt somit	3177,2 cal.

Die übrigen Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
AIN gr	0,6120	0,8503	0,6420	0,6578	0,7313	0,6249	1,2928	0,7806
Benzoesäure	0,1994	0,2576	0,2606	0,3031	0,1788	0,2263	0,2417	0,2929
Eisendraht gr	0,0216	0,0217	0,0204	0,0212	0,0204	0,0210	0,0194	0,0212
Prozentgehalt des AIN . . .	92,26	92,79	92,79	92,79	90,98	91,21	93,72	93,72
Einwage an AIN, auf 100 % umgerechnet	0,5646	0,7890	0,5958	0,6105	0,6654	0,5699	1,2116	0,7316
Durch <i>Kjeldahl</i> -bestimmung nach Verbrennung zurück gef. AIN	0,0253	0,0316	0,0021	0,0042	0,0274	0,0021	0,1075	0,0453
Verbrannte Menge AIN . . .	0,5393	0,7574	0,5937	0,6063	0,6380	0,5678	1,1041	0,6863
Temp.-Erhöhung des Calori- meters Grad C.	1,323	1,781	1,577	1,710	1,414	1,445	2,214	1,791
Insgesamt entwickelte cal. .	2993	4029	3567	3868	3125	3268	5005	4048
Von Benzoesäure entwickelte cal.	1261	1629	1648	1917	1131	1431	1529	1852
Von Fe entwickelte cal. . . .	35	35	33	34	33	34	31	34
Von AIN entwickelte cal. . . .	1697	2365	1886	1917	1961	1803	3445	2162
Für 1 gr AIN ber. Verbren- nungswärme	3146,5	3122,5	3176,3	3161,5	3074,0	3177,2	3120,4	3150,3
					Mittelwert: 3141 cal. pro gr AIN			

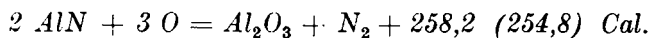
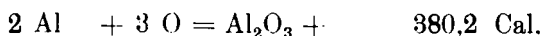
4. Kritik der Resultate.

Der erhaltene Mittelwert wird in erwünschter Weise bestätigt durch zwei Bestimmungen, die Hr. Dr. G. Oesterheld¹⁾ im Laboratorium der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel mit demselben Nitridmaterial durchzuführen die Freundlichkeit hatte, und die 3120 resp. 3150 cal. pro Gramm AlN ergaben.

Als Mittel aus sämtlichen 10 Bestimmungen ergibt sich die Verbrennungswärme des Aluminiumnitrids zu 3140 cal. pro Gramm. Diese Zahl ist einerseits mit der Unsicherheit behaftet, die calorimetrischen Bestimmungen mit Hilfssubstanzen an sich eigen ist. Andererseits steckt darin der Fehler, den der Siliciumgehalt der verwendeten Aluminiumbronze bedingt. Wenn das gesamte Silicium im gereinigten Nitrid im elementaren Zustand vorhanden wäre, so betrüge der Gehalt daran, wie oben erwähnt, noch 0,60 %, und würde eine Steigerung der Verbrennungswärme um 39 cal. veranlassen, so dass die wahre Zahl nur 3100 cal. pro Gramm AlN ausmacht. In Wirklichkeit ist der Siliciumgehalt etwas erniedrigt durch die Behandlung im Chlorwasserstoffstrom, und das Silicium ist nicht mehr elementar, sondern wenigstens teilweise in Form von Siliciumnitrid vorhanden. Die Korrektur um 39 cal. stellt darum ein in Wahrheit kaum erreichtes Maximum dar.

5. Die Bildungswärme des Aluminiumnitrids.

Diese Zahl berechnet sich aus der Differenz der Verbrennungswärme des Aluminiums und der Verbrennungswärme des Aluminiumnitrids. Mit den Werten von 3140 bzw. 3100 cal. pro Gramm AlN ergibt sich die molekulare Verbrennungswärme des Aluminiumnitrids zu 129,1 bzw. 127,4 Cal.²⁾ Die Verbrennungswärme des Aluminiummetalls beträgt nach Berthelot³⁾ für 2 Al 380,2 Cal.



¹⁾ Dem ausserdem für allerhand nützliche Winke bei der Durchführung dieser Untersuchung bestens gedankt sei. Die erwähnten Bestimmungen wurden mit 50% Benzoësäurezuschlag und in einer Calorimeterbombe aus Krupp'schem V2a-Stahl ausgeführt.

²⁾ Die Angabe in cal. erscheint angesichts der Unsicherheit als übertriebene Genauigkeit.

³⁾ A. Ch. [7] 22, 479 (1901).

W. Moldenhauer¹⁾ berechnete mit Hilfe des Nernst'schen Wärmesatzes 56,0 Cal; C. Matignon²⁾ ermittelte aus nicht näher angegebenen Beobachtungen 55,0 Cal.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass es mit Hilfe von Benzoësäure als Zusatzsubstanzen unter gewissen Vorsichtsmassregeln möglich ist, die Verbrennungswärme des Aluminiumnitrids experimentell zu bestimmen, und dass dadurch die Bildungswärme pro Mol. AlN sich zu 61 (62,7) Cal. ergibt. Dieser Wert ist merklich höher als die bisherigen Annahmen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie
April 1922.

Das Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganates

von

A. Hagenbach und R. Percy.

(13. V. 22.)

Das durch mehrere Banden charakterisierte Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganates ist oft und mit verschiedenen Hilfsmitteln untersucht worden. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse bis zum Jahr 1902 findet sich in *Kaysers* Handbuch der Spektroskopie³⁾. *Kayser* schreibt „trotz der vielen Untersuchungen ist die Lage namentlich der ersten Bänder nichts weniger als einwandfrei bekannt, wie folgende Zusammenstellung der Messungen (in Wellenlängen) zeigt:

¹⁾ Die Reaktionen des freien Stickstoffs, S. 41.

²⁾ Ch. Z. **38**, 394 (1914).

³⁾ H. *Kayser*, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, S. 415 (1905).

<i>Formànek</i> .	5710	5473	5256	5054	4870	4707	4544	4395
<i>Lecoq</i> . . .	5703	5465	5246	5045	4861	4694	4543	
<i>Bremer</i> . .	5749	5509	5240	5058	4864			
<i>Pulfrich</i> .	5705	5471	5250	5054	4911			
<i>Morton und Bolton</i> . .	574	547	526	5065	489			
<i>Christiansen</i>	567	546	523	504				
<i>Stöckl</i> konzentr.	5645	5410	5225	5065	4875			
verdünnt	5655	5465	5265	5050	4890			
<i>Hartley</i> . .			534—29	513—05	495—85	478—70		
<i>Hiebendaal</i>	581—67	553—41	532—18	508—495	486—80			
<i>Vierodt</i> . .	582—72	558—44	539—21	521—02	494—86			

Nach *Soret* liegt noch ein Band im Ultraviolett, etwa bei 390—275.“ Seit dieser Zusammenstellung ist zu nennen *Pflüger*¹⁾, der die Streifen erwähnt, dann vor allem *Formànek*²⁾. In der zweiten Auflage seiner „Qualitativen Spektralanalyse“ gibt er folgende Banden für Kaliumpermanganat: 6370 (nur in konzentrierter Lösung sichtbar), 5707, 5470 (Hauptstreifen), 5252, 5045, 4865, 4701, 4540, 4395. Dabei zeigen diese Daten, verglichen mit den bei *Kayser* angeführten, Unterschiede bis zu 11 Å. E. Man sieht daraus, wie schwer es ist, bei so unscharfen Banden die genaue Lage festzustellen. Ferner erhöht er die Zahl auf neun, während von andern höchstens 7, meistens aber nur fünf gesehen wurden. *G. und H. Krüss*³⁾ geben die Zahlen für 20° C. 5749, 5509, 5240, 5058 und 4864. *Merton*⁴⁾ untersucht in verschiedenen Lösungsmitteln die Lage dreier Banden und gibt als deren Grenzen an 5919—5747, 5474—5505, 5256—5286. Ein Jahr später kontrolliert *Hartley*⁵⁾ diese Ergebnisse und findet 5718—5748, 5477—5505 und 5256—5282. *W. Jaeschke und J. Meyer*⁶⁾ untersuchen eine wässrige Kaliumpermanganatlösung in zwei Konzentrationen bei 1 cm Dicke und zwar mit

¹⁾ *A. Pflüger*, W. 12, 430 (1903).

²⁾ *J. Formànek*, Die qualitative Spektralanalyse, 2. Aufl., S. 134 (1905).

³⁾ *G. und H. Krüss*, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse (1919), S. 203.

⁴⁾ *Th. R. Merton*, The Absorption Spectra of Permanganates in certain Solvents, Soc. 99, 637 (1911).

⁵⁾ *W. N. Hartley*, Soc. 101, 826 (1912).

⁶⁾ *W. Jaeschke und J. Meyer*, Z. ph. Ch. 83, 281 (1913).

0,110 und 0,014% Mangangehalt. Die Absorption wird jeweils durch eine Kurve dargestellt, wobei die Höhe der Schwärzung der betreffenden Stelle entspricht. Aus Mangel an einem Spektralphotometer wurde sie aber nur mit dem Auge gegen das Vergleichsspektrum abgeschätzt.

Auch die halbquantitativen Untersuchungen von *Hantzsch* und *Clark*¹⁾ mögen hier erwähnt sein.

Um die Absorptionsverhältnisse anschaulich zu gestalten, werden bekanntlich verschiedene graphische Methoden herangezogen. Wenn sie aber nur auf Schätzungen der Intensität beruhen, so ist das Bild oft sehr ungenau. Man vergleiche etwa die über unsern Gegenstand bei *Formánek*, *Baur*²⁾, und *Jaeschke* und *Meyer* gegebenen Abbildungen. Einwandfrei sind eben nur die spektrophotometrisch aufgenommenen Kurven. Es ist auffallend, wie wenig solche Messungen über Absorptionsmessungen überhaupt vorliegen. Es mag vor allem der Umfang der Untersuchung für jeden einzigen Körper davor abschrecken.

Für Kaliumpermanganat liegt eine einzige Messung von *G.* und *H. Krüss*³⁾ vor. In ihrem Buch über Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse findet sich eine Tabelle über die Lichtstärke und den Extinktionskoeffizienten an 19 Stellen des Spektrums. Die Spektralregion für jede Messung ist aber zu gross gewählt, als dass der komplizierte Verlauf der Absorption aus den relativ wenigen Punkten festgestellt werden könnte. Es fallen nämlich im Violett auf 60 und im Rot auf 300 A. E. nur je eine Messung.

Diese Untersuchung sollte übrigens auch nicht dazu dienen, die einzelnen Banden genauer zu studieren, sondern nur eine Basis liefern, um den Titer einer Lösung optisch zu kontrollieren. In der vorliegenden Arbeit soll nun eine vollständige spektrophotometrische Ausmessung des Kaliumpermanganates für 12 Konzentrationen an je 61 Stellen des Spektrums gegeben werden. Eine Kritik der Resultate führte dann zu einer einfachen Erklärung der scheinbar sehr komplizierten Verhältnisse.

Versuchsanordnung.

Als Apparat diene das Spektralphotometer nach *Koenig-Martens* der Firma *Schmidt & Haensch* mit kleiner Beleuchtungsvorrichtung. Wegen der Handhabung desselben begnügen wir uns mit dem Hinweis auf die Literatur⁴⁾.

¹⁾ *A. Hantzsch* und *R. H. Clark*, Z. ph. Ch. **63**, 367 (1908); **72**, 374 (1910).

²⁾ *E. Baur*, Kurzer Abriss der Spektroskopie, S. 112 (1907).

³⁾ *G. und H. Krüss*, l. c., S. 211.

⁴⁾ Katalog der Firma *Fr. Schmidt & Haensch*; *F. F. Martens*, Verh. phys. Ges. **1**, 280 (1899); *F. F. Martens* und *F. Grünbaum*, W. **12**, 984 (1903); *F. Grünbaum*, W. **12**, 1004 (1903).

Wegen der relativ kleinen Distanz der beiden Spalten wurden Absorptionströge aus Deckgläschen gebaut, so dass der Lichtstrahl mindestens ein Millimeter von der Wandung entfernt die Lösung passieren konnte. Ein Linsensystem entwirft auf den beiden Spalten ein Bild der Lichtquelle, vor die eine Mattscheibe eingeschaltet ist. Die Lichtquelle war eine 75-wattige Nitalampe, mit 220 Volt Gleichstrom betrieben, in 5 cm Entfernung vor dem Beleuchtungsspalt aufgestellt. Ein Gehäuse aus Pappdeckel und schwarzem Papier blendete die Lampe für die Umgebung genügend ab. Die beiden Eintrittsspalten waren während der ganzen Untersuchung auf 0,2 mm unverändert gestellt. Die Photometrie geschieht so, dass die beiden zu vergleichenden Lichtstrahlen senkrecht zueinander polarisiert und durch ein Nicol auf gleiche Helligkeit gebracht werden.

Alsdann gilt für die Intensität der beiden Lichtstrahlen J und J'

$$\frac{J}{J'} = \operatorname{tg} \varphi$$

wo φ der Drehwinkel des Nicols ist, um von der Stelle einseitiger Dunkelheit zur Stellung gleicher Helligkeit zu gelangen. Für die weiteren Beziehungen gebrauchen wir die von *Kayser*¹⁾ vorgeschlagenen Bezeichnungen

J_0 = die auffallende Lichtmenge

J = die einfallende Lichtmenge

J_1 = die durchgegangene Lichtmenge

d = die Schichtdicke.

Dann heisst Durchlässigkeit $= \frac{J_1}{J_0}$

Durchlässigkeitsfaktor $D = \frac{J_1}{J}$

Dekadische Absorptionskonstante a

definiert durch

$$J_1 = J \cdot 10^{-ad}$$

für eine bestimmte Konzentration und Wellenlänge.

Der Teilkreis des Nicols lässt Ablesungen auf 0,1 Grad zu. Ungleichheiten der Schwächungen der zu vergleichenden Lichtstrahlen, abgesehen von der Lösung im Apparat und an den Trögen (Reflexionsverluste),

¹⁾ *H. Kayser*, l. c. S. 11 und 15; *R. Bunsen* und *H. Roscoe*, *Pogg. Ann.* **101**, 235 (1857).

wurden dadurch eliminiert, dass man vor den andern Spalt einen gleichen Trog, mit dem Lösungsmittel gefüllt, stellte und die Tröge vertauschte.

Die Lösungen wurden mit ausgekochtem destilliertem Wasser hergestellt. Man löste eine Gramm-Molekel im Liter. Jede folgende Konzentration wurde gegen die vorherige halbiert, was durch Verdünnen mit Wasser auf das doppelte Volumen geschah, so dass die verwendeten Konzentrationen durch folgende Reihe dargestellt werden.

$$\begin{aligned}
 &1 \times 158,1 \text{ gr KMnO}_4 \text{ in } 1000 \text{ cm}^3 \text{ Lösung} \\
 &2^{-1} \times 158,1 \text{ ,, ,, ,, ,, ,,} \\
 &2^{-2} \times 158,1 \text{ ,, ,, ,, ,, ,,} \\
 &\text{usw.}
 \end{aligned}$$

Die Bezeichnung 2^{-6} , 2^{-7} etc. ist überall dort, wo es sich um die betreffenden Konzentrationen handelt, angeführt. Da bei solchen Untersuchungen bald der Gehalt an Salz, bald der an Mangan interessiert, so sei hier der Grammagehalt von beiden für die verwendeten Konzentrationen zusammengestellt.

Konzentration	Gehalt an KMnO_4 in %	Gehalt an Mn in %
$2^0 = 1,00 \text{ Mol.}$	15,81	5,5
$2^{-1} = 0,500$	7,905	2,7
$2^{-2} = 0,250$	3,952	1,4
$2^{-3} = 0,125$	1,976	0,69
$2^{-4} = 0,0625$	0,9881	0,34
$2^{-5} = 0,0312$	0,4941	0,17
$2^{-6} = 0,0156$	0,2470	0,086
$2^{-7} = 0,00781$	0,1235	0,043
$2^{-8} = 0,00391$	0,06176	0,021
$2^{-9} = 0,00195$	0,03088	0,011
$2^{-10} = 0,000977$	0,01544	0,0054
$2^{-11} = 0,000488$	0,007720	0,0027
$2^{-12} = 0,000244$	0,003860	0,0013
$2^{-13} = 0,000122$	0,001930	0,00067
$2^{-14} = 0,0000610$	0,0009650	0,00033
$2^{-15} = 0,0000305$	0,0004825	0,00016
$2^{-16} = 0,0000152$	0,0002412	0,000083
$2^{-17} = 0,00000762$	0,0001206	0,000041

Der verwendete Trog hatte eine lichte Weite von 1,36 cm. Will man also die Konzentrationen der Lösungen auf die Schichtdicke 1 reduzieren, so muss man durch diese Zahl dividieren. Die Zimmertemperatur betrug $19^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$. Der Einfluss der Temperatur ist übrigens nach Angaben von *Hantzsch* und anderen sehr gering, so dass die Schwankungen von wenigen Graden unmöglich merkliche Änderungen hervorbringen können.

Die photometrische Messung einer Konzentration nahm ca. drei Stunden in Anspruch. Bei den Vorversuchen trat besonders bei den stark gefärbten Lösungen auf den Glaswänden durch Abscheiden von Mangandioxyd MnO_2 eine Braunfärbung auf, die die Ergebnisse stark beeinflusste. Sehr sorgfältiges Auswaschen der Tröge unmittelbar vor dem Einfüllen mit Benzin und Chromsäure verhinderte aber diese Störung. Immerhin wurde nach jeder Versuchsreihe mit einer Wasserfüllung festgestellt, ob im Photometer an irgendeiner Stelle eine merkliche Absorption bemerkbar war.

Die Augenempfindlichkeit erwies sich besser bei starker Änderung der Farbe. So wurden bei rot beginnend zuerst die ungeraden Beobachtungen gemacht und beim Rückwärtsgehen die dazwischenliegenden eingeschaltet. Dass die Beobachtungen nicht forciert werden können, ist allen denen bekannt, die schon photometriert haben. Es wurden deshalb zum Ausruhen der Augen immer die notwendigen Pausen eingeschaltet.

Die Versuchsergebnisse.

Das Spektralphotometer war mit bekannten Wellenlängen geeicht worden, so dass man aus der Dispersionskurve zu jeder Fernrohrstellung die Wellenlänge kannte. Für sämtliche Konzentrationen wurde an den gleichen 61 Stellen des Spektrums photometriert. Aus den Mittelwerten der Drehwinkel φ wurde sowohl der Durchlässigkeitsfaktor mit 100 multipliziert (also in Prozenten) angegeben und in der Tabelle I zusammengestellt, als auch die dekadische Absorptionskonstante gerechnet und in die Tabelle II eingetragen. Bei Konzentrationen oberhalb 2^{-6} Mol. war nur noch im äussersten Rot und Violett eine nicht mehr mit Sicherheit messbare Durchlässigkeit und unterhalb 2^{-17} war keine messbare Absorption mehr erkennbar, so dass in den 12 Lösungen von 2^{-6} bis 2^{-17} alles Messbare enthalten ist.

Übersichtlicher wie durch die Tabellen erkennt man die Verhältnisse in der graphischen Darstellung. Dafür eignet sich die dekadische Konstante sehr schlecht, weil die Zahlen für vollständige Absorption nach unendlich konvergieren. Sehr viel besser lässt sich der prozentuale Durchlässigkeitsfaktor wiedergeben, der zwischen 0 und 100 variiert. In den Kurven Fig. 1 findet man von unten nach oben die Werte desselben eingetragen. Liest man die Werte von oben nach unten, indem man die Skala von 0—100 umkehrt, so hat man die prozentuale Absorption. In der Literatur findet man ebenso häufig wie die Durchlässigkeit die Werte der absorbierten Lichtmenge angegeben.

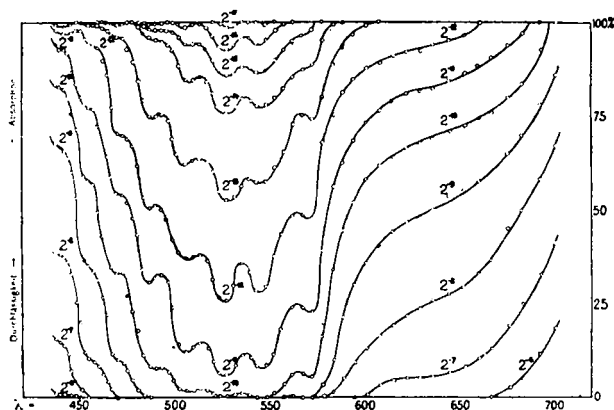


Fig. 1.

In den Tabellen erkennt man links das Gebiet der vollen Absorption, rechts dasjenige der selektiven Banden. Besser übersieht man diese Verhältnisse in den Kurven. Der Verlauf derselben lässt die schon von *Formànek* und andern gemessenen Absorptionsmaxima bei 5707, 5470, 5252, 5054 und 4865 deutlich bei allen Konzentrationen erkennen. An diesen Stellen ist auf beiden Seiten des Absorptionsstreifens die Lichtintensität grösser wie im Streifen selbst. Ferner aber beobachtet man bei 4701, 4540 und 4394 Wendepunkte, die ebenfalls auf selektive Banden an diesen Stellen schliessen lassen. In der Tat treten bei den sehr verdünnten Lösungen diese Maxima auch hervor. Man kann also 8 Absorptionsbanden direkt ablesen.

Wir haben es unternommen, die recht komplizierten Kurven in einzelne Banden zu zerlegen. Eine strenge Lösung ist nicht möglich, da wir den Intensitätsverlauf in den Banden nicht kennen, immerhin

werden wir den Kurven einen Verlauf ähnlich den Resonanzkurven zuteilen müssen. In Fig. 2 findet man eine solche Auflösung der Kurve von der Konzentration $2 \cdot 10^{-13}$ wiedergegeben. Als Bedingung bei der Konstruktion haben wir angenommen, dass an keiner Stelle mehr als drei Kurven superponiert sind.

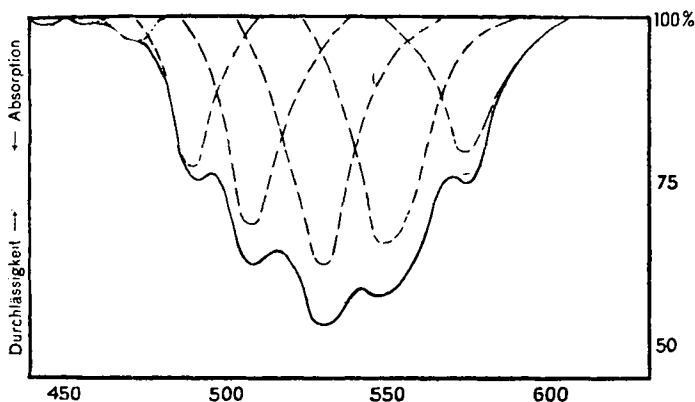


Fig. 2.

Schwieriger liegen die Verhältnisse im roten und gelben Gebiet. Die Absorptionskurven zeigen in diesem Gebiet alle einen Wendepunkt. Von *Formánek* ist die Stelle als Absorptionsmaximum bezeichnet worden. Nehmen wir ihn als Ort einer Bande und verlangen wir, dass der nach dieser Seite abfallende Ast der Kurve (Maximum bei 5707) keinen Wendepunkt mehr besitzen darf, so kommt man bei der Zerlegung besonders bei höheren Konzentrationen nicht zurecht. Als Bedingung muss man nämlich einführen, dass das Maximum der Absorption bei allen Lösungen an der nämlichen Stelle bleibt und ferner, dass die Kurven von der Stelle, wo sie konkav geworden sind, nicht wieder in eine konvexe Krümmung übergehen. Die Durchführung dieser Zerlegung ist an anderer Stelle¹⁾ ausgeführt und ich beschränke mich hier darauf, zu erklären, dass die Verhältnisse durch eine einzige Bande mit dem Maximum an der Stelle des Wendepunktes nicht erklärt werden können.

Zu einer befriedigenden Erklärung bin ich durch folgende Betrachtungen gelangt.

Bandenverteilung.

Die acht vorher erwähnten Banden sind nämlich durch eine einfache Gesetzmässigkeit miteinander verbunden. Numeriert man die

¹⁾ A. Hagenbach und R. Perzy, Arch. Gen. [5] 2, 241 (1920).

Banden der Reihe nach mit 1 bis 8 und trägt die Schwingungszahlen der Absorptionsmaxima als Funktion dieser Ordnungszahlen auf, so erhält man eine Gerade. Das heisst, die Differenzen der Schwingungszahlen sind konstant. Dies Gesetz ist entsprechend der mässigen Genauigkeit der Messungen der unscharfen Banden voll erfüllt.

Extrapoliert man nun von diesen Banden nach der Bande 6370, so fällt diese genau mit der Mitte zwischen zwei Stellen, an denen man Banden erwarten müsste. Überlagern sich aber zwei ungefähr gleich starke Banden, bei denen bis zur Mitte zwischen beiden der Intensitätsabfall nicht bis zur Hälfte gesunken ist, so laufen sie in eine zusammen und das Maximum liegt dann gerade in der Mitte zwischen beiden.

Führt man nun dementsprechend graphisch die Analyse aus, so sieht man gleich, dass der äussere Verlauf der Absorptionskurve eine Zerlegung in weitere Banden sehr wahrscheinlich macht. Halten wir uns an das Gesetz der konstanten Schwingungszahlen, so müssen wir in dem Gebiet vier Banden erwarten und in der Tat lässt sich die Analyse in vier selektive Banden an den gewünschten Stellen leicht durchführen. Die Kurven erhalten dabei sehr plausible Gestalt. Die Zerlegung ist für die Konzentration $2 \cdot 10^{-10}$ in der Fig. 3 durchgeführt.

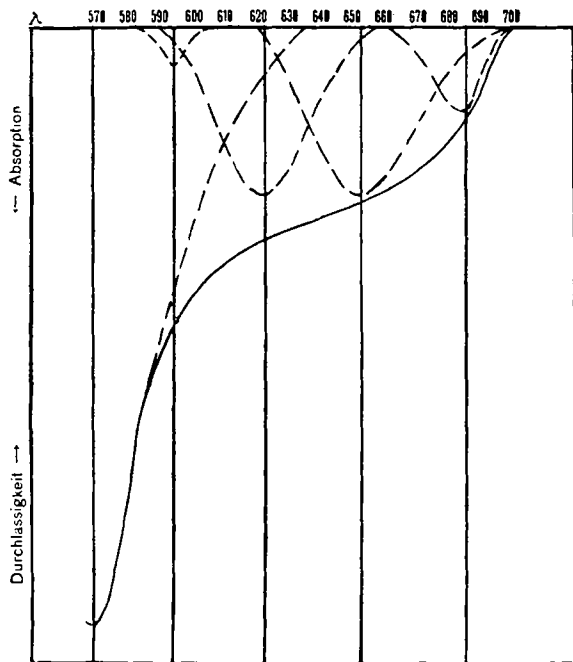


Fig. 3.

Nach dieser Auffassung hat das Kaliumpermanganat zwölf Banden, acht, welche einzeln nachweisbar sind und vier hypothetische, die in eine zusammenfließen. Bezeichnet man die Banden mit den Ordnungszahlen 1 bis 12, so lassen sich alle darstellen durch die Gleichung

$$\nu = \nu_0 + nb$$

wobei $\nu_0 = 1382,5$ und $b = 74,71$ ist.

Die folgende Tabelle III gibt den Vergleich der beobachteten und der berechneten Werte. Die Fig. 4 ist die graphische Bestätigung.

Tabelle III.

Ordnungs- zahl	Schwingungs- zahl	Wellenlänge berechnet	Wellenlänge beobachtet (Formànek 1905)
1	1457	6862	6370
2	1532	6528	
3	1607	6264	
4	1681	5949	
5	1756	5695	5707
6	1831	5461	5470
7	1905	5249	5252
8	1980	5050	5054
9	2055	4866	4865
10	2130	4695	4701
11	2204	4537	4540
12	2279	4388	4395

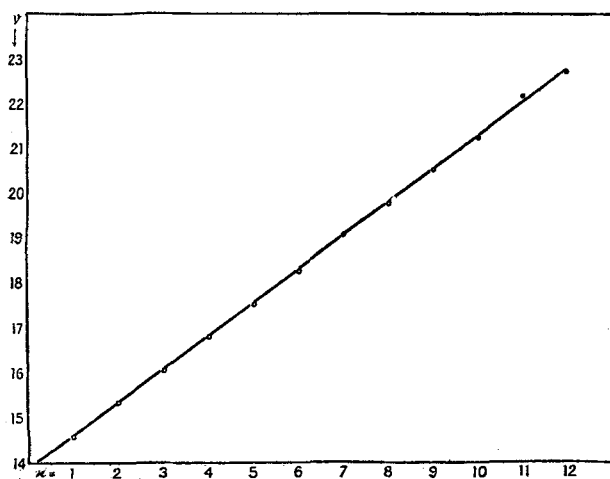


Fig. 4.

Ein gleiches Gesetz für die Absorptionsbanden in den Dämpfen von Benzol ist von *Grebe*¹⁾, zuerst allerdings irrtümlicherweise für die Wellenlängen statt für die Schwingungszahlen aufgestellt, gefunden worden. Nachher konnte es von *Grebe*, *Kemp*²⁾, *Pretz*³⁾, *Strasser*⁴⁾, *Witte*⁵⁾, *Purvis*⁶⁾, *Koch*⁷⁾ auf Benzolderivate (Halogenderivate), Toluol, Anilin, Phenol u. a. m., alle in Dampfform, übertragen werden. *J. von Kowalski* und *Bonasinski*⁸⁾ fanden auch bei Lösungen von Benzol in Pentan, Toluol in Alkohol, ortho- und meta-Xylol in Alkohol u. a. bei niedriger Temperatur die nämliche Verbindung der Banden. Von anorganischen Salzen liefert uns unseres Wissens das Kaliumpermanganat in wässriger Lösung das erste Beispiel so einfacher Gesetzmässigkeit eines selektiven Bandenspektrums.

Hier ist beizufügen, dass *Fr. Vlès*⁹⁾ die Absorptionsbanden von Kaliumpermanganat nach den Daten von *Formànek* auch durch eine Formel zusammenfasst. Er gibt aber ausdrücklich an, dass ihm dies für die Schwingungszahlen nicht gelungen sei. Für die Wellenlängen findet er

$$\lambda = \lambda_0 + An + Bn^2 + Cn^3$$

wo $A = -24,65$, $B = 1,00$, $C = -0,22$, $\lambda_0 = 571,0 \mu\mu$, $n = 0$ bis 7 für die Banden im sichtbaren und $n = 19$ für die von *Soret* angegebene Bande im Ultraviolett.

Die Abweichungen gehen bis $0,7 \mu\mu$, *Vlès* hat dabei die früheren Zahlen von *Formànek* benützt, die von den neueren bis $0,6 \mu\mu$ abweichen. Man sieht auch schon daraus wieder, dass die Genauigkeit solcher unscharfen Banden eine recht mässige ist. Wir haben unser Gesetz an den späteren Zahlen *Formàneks* (2. Auflage 1905) geprüft. Die Übereinstimmung ist fast ebensogut. Dabei genügt eine einzige Konstante, während *Vlès* drei gebraucht.

Die Intensität der zwölf Banden entsprechend unserer Analyse folgt keinem einfachen Gesetz. Es sind offenbar zwei Gruppen, die erste von acht, die zweite von vier Banden.

¹⁾ *L. Grebe*, Ztschr. wiss. Phot. **9**, 130 (1911); **3**, 376 (1905).

²⁾ *M. Kemp*, Diss. Bonn 1916.

³⁾ *K. Pretz*, Diss., Bonn 1915.

⁴⁾ *Christine Strasser*, Ztschr. wiss. Phot. **14**, 281 (1915).

⁵⁾ *R. Witte*, Ztschr. wiss. Phot. **14**, 347 (1915).

⁶⁾ *J. E. Purvis*, Soc. **107**, 496, 643, 680, 966 (1915).

⁷⁾ *H. Koch*, Ztschr. wiss. Phot. **9**, 401 (1911).

⁸⁾ *J. von Kowalski* und *Bonasinski*, Arch. Gen. [4] **33**, 264 (1912); **34**, 216 (1912).

⁹⁾ *Fr. Vlès*, C. R. **168**, 1044 (1919).

Prüfung des Beer-Lambert'schen Gesetzes.

Die Abhängigkeit von Konzentration und Schichtdicke ist nach *Beer* durch die Gleichung gegeben

$$J_1 = J a^{dc}$$

Wobei J_1 die durchgegangene, J die einfallende Lichtmenge, a den Absorptionskoeffizient für die Konzentration 1 bedeuten und d die Schichtdicke und c die Konzentration ist.

Führen wir die dekadische Absorptionskonstante α ein, definiert durch

$$a = 10^{-\alpha}$$

so lautet das Gesetz $J_1 = J \cdot 10^{-adc}$

Für die gleiche Schichtdicke d würde für zwei Konzentrationen resultieren

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

Zwei aufeinanderfolgende Konzentrationen verhalten sich bei unserer Untersuchung immer wie 2:1. Es müsste also sein

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{a_2}{a_3} = \dots = \frac{a_{n-1}}{a_n} = 2$$

Da im *Kayser'schen* Handbuch über die Gültigkeit und Berechtigung dieses Gesetzes umfangreich diskutiert ist, möge hier folgendes Resultat mitgeteilt sein.

Aus 140 Quotienten, die aus der Tabelle II so gerechnet sind, dass in jeder Farbe zwei aufeinanderfolgende Konzentrationen gewählt sind, wurde der Mittelwert gebildet und ergab

$$\frac{a_{i-1}}{a_i} = 2,111$$

statt wie nach *Beer* erwartet 2. Der Wert ist also etwa 5% zu hoch. Der wahrscheinliche Fehler beträgt dafür $\pm 0,0151$.

Deshalb aber zu behaupten, dass das *Beer'sche* Gesetz nicht stimmt, möchten wir nicht wagen. Möglich ist es; doch ist folgendes zu beachten: Die Absorptionskonstanten a variieren zwischen null und unendlich. Nach der vollständigen Absorption gehen sie nach unendlich und nach vollständiger Durchlässigkeit nach null. Wir können aber weder mit den Werten unendlich im Zähler, noch mit den Werten null

im Nenner rechnen, denn in beiden Fällen würden die Quotienten unendlich statt 2. In der Tat findet man in der Gegend der geringen Absorption die Werte zu gross und wir haben deshalb schon bei der Mittelwertberechnung die Randwerte, die grösser als 3 waren, weggelassen. Die Überlegung zeigt, dass die Quotienten leichter nach den grossen Werten, also über 2, als unter 2 abweichen. Beide Enden der Messung drücken nach oben.

Man darf also wohl vermuten, dass die 5 % Abweichung gegen den nach dem Beer'schen Gesetz zu erwartenden Wert darauf zurückzuführen ist.

Immerhin ist auch noch eine andere Möglichkeit für die Abweichung denkbar. Die Konzentrationsänderungen sind volumenometrisch durchgeführt worden, indem jedesmal die Lösung in einer graduierten Röhre von 40 auf 80 cm³ gebracht wurde. Infolge der Kapillarerscheinungen (Meniskus) wäre denkbar, dass hier ein Fehler immer im gleichen Sinn unterlaufen wäre.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wird die quantitative spektralphotometrische Ausmessung des Absorptionsspektrums einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung an 61 Stellen des sichtbaren Spektrums und von zwölf Konzentrationen in Zahlen und Abbildung gegeben. Das Bild ist gegenüber den früheren, qualitativen und halbquantitativen Messungen entsprechenden Darstellungen sehr verschieden.

2. Die Absorptionskurven lassen sich in zwölf selektive Banden zerlegen, von denen in einer ersten Gruppe acht einzelne Banden sichtbar sind, während in einer zweiten Gruppe eine breite Absorptionsbande durch vier Einzelbanden ersetzt werden, die sich aber so überlagern, dass an keiner Stelle eine derselben hervortritt. Diese Ansicht wird gestützt durch das folgende Gesetz.

3. Alle zwölf Banden folgen dem einfachen Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenzen, ein Gesetz, das hier zum erstenmal bei einem anorganischen Salz gefunden wurde.

4. Das Beer-Lambert'sche Gesetz wird bis auf 5 % bestätigt.

Basel, Physikalische Anstalt im Bernoullianum.

Über proteinogene Amino-Alkohole und Choline II

von

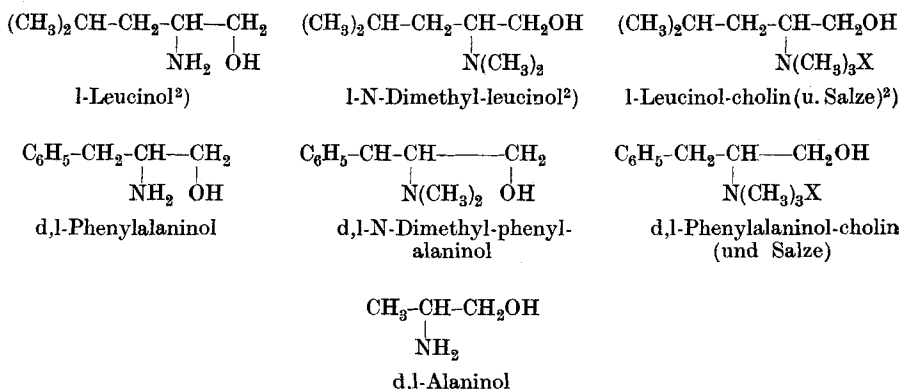
P. Karrer

in Gemeinschaft mit

M. Gisler, E. Horlacher, F. Locher, W. Mäder und H. Thomann.

(17. V. 22.)

In einer Abhandlung „Gewinnung von Amino-alkoholen und Cholin aus natürlichen Aminosäuren“ hat *P. Karrer* mit mehreren Mitarbeitern vor einem Jahr über neue Amino-alkohole und Choline berichtet¹⁾, die aus den aktiven oder inaktiven Formen der natürlich vorkommenden Aminosäuren gewonnen werden können. Damals wurden u. a. beschrieben:



Die Amino-alkohole und N-Dimethylamino-alkohole sind durch Reduktion der Aminosäure-ester bzw. N-Dimethylaminosäure-ester mit Natrium und Alkohol hergestellt worden, die zugehörigen Choline durch Alkylierung der eben genannten Verbindungstypen. Seiner Zeit wurde erwähnt, dass schon *Gault* Aminosäure-ester mit sekundären und tertiären Aminogruppen reduzieren konnte³⁾; später haben auch *M. Tiffeneau* und *E. Fourneau*, worauf uns Hr. *Fourneau* freundlichst

¹⁾ Helv. **4**, 76 (1921).

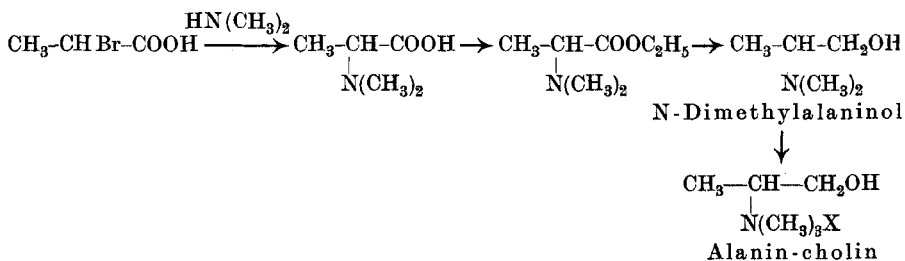
²⁾ Wahrscheinlich stark racemisiert.

³⁾ C. R. **145**, 126 (1907); Bl. [4] **3**, 366 (1908).

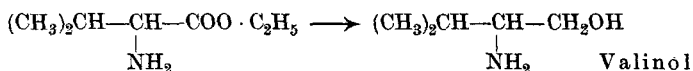
aufmerksam machte, auf ähnlichem Wege das Phenyl-dimethylamino-äthanol erhalten¹⁾ und es durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert. Schliesslich ist auf anderem Wege von *G. A. Menge*²⁾ ein Cholin dargestellt worden, das als Alanin-cholin von *Menge* angesprochen wird, das aber von unserem, unten beschriebenen Alanin-cholin verschieden zu sein scheint.

Unsere früher entwickelte Ansicht, dass sich Amino-alkohole und Choline, die sich von natürlichen Aminosäuren ableiten, wahrscheinlich auch im Pflanzen- bzw. Tierorganismus bilden können, und die an mehreren Beispielen aufgefundene Tatsache, dass diese Choline in kristallographischer, chemischer und physiologischer Beziehung eine eigentümlich weitgehende Übereinstimmung aufweisen, veranlassten uns, die ganze Gruppe weiter auszubauen. Wir nennen diese, mit den natürlichen Aminosäuren und Proteinen in nächster Verwandtschaft stehenden Substanzen proteinogene Amino-alkohole und Choline. In den meisten Fällen haben wir vorerst die racemischen Formen untersucht.

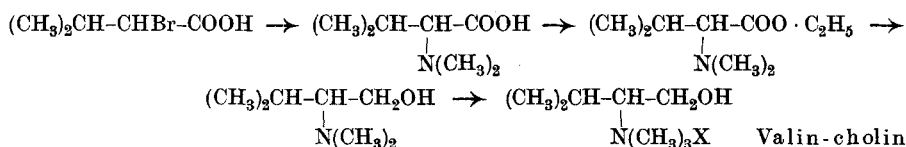
Das d,l-Alanin-cholin wurde in nachstehender Reaktionsfolge erhalten:



d,l-Valinol gewannen wir durch Reduktion von d,l-Valinester mit Natrium und Alkohol.



d,l-Valin-cholin bildet sich aus α -Bromisovaleriansäure in folgender Weise:



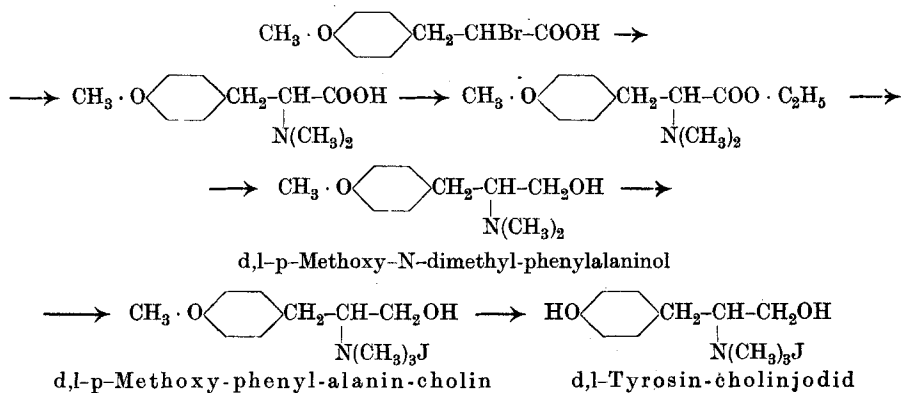
Hierbei ist aber zu bemerken, dass beim Umsatz von α -Bromisovaleriansäure mit Dimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur eine ausser-

¹⁾ Bl. [4] 13, 971 (1913).

²⁾ Journ. Biol. Chem. 1911, 399; C. 1912, I. 404; Journ. Biol. Chem. 1912, 97.

ordentlich schlechte Ausbeute an N-Dimethyl-valin zu erzielen ist¹⁾; sie hält sich weit unter dem, was in analogen Fällen, aus anderen α -bromierten Säuren erhalten werden kann. Wir glauben nicht fehlzugehen, wenn wir hierfür die am α -ständigen C-Atom der α -Bromisovaleriansäure befindliche Isopropylgruppe verantwortlich machen. Die bekannten Beispiele sind zahlreich, in denen Isopropylreste reaktionshemmend wirken. *E. Fischer* und *H. Scheibler* fanden seinerzeit²⁾, dass wässriges Ammoniak auf α -Bromisovaleriansäure viel langsamer als auf α -Bromisocapronsäure einwirkt und sie stellten eine Reihe anderer Fälle zusammen, in denen sich die störende Wirkung der Isopropylgruppe bemerkbar macht.

N-Acetyl-l-tyrosin-ester und O-Methyl-N-acetyl-l-tyrosin-ester, die wir in diesem Zusammenhang synthetisierten, konnten wir bisher in die zugehörigen Amino-alkohole nicht überführen; möglicherweise scheiterten die Versuche an der Schwierigkeit der Isolierung der Reduktionsprodukte. Dagegen gelang es uns, d,l-Tyrosin-cholin und seinen im phenolischen Hydroxyl methylierten Äther (d,l-p-Methoxy-phenyl-alanin-cholin) auf die folgende Art leicht herzustellen:



Die Überführung des Methoxy-phenylalanin-cholin-jodids in das interessante d,l-Tyrosin-cholinjodid (Entmethylierung) geschah durch Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid bei 70°.

In der Tabelle Seite 472 stellen wir einige charakteristische Daten der bisher bekannten proteinogenen Choline tabellarisch zusammen.

Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass die Schmelzpunkte der Jodide vom gewöhnlichen Cholin zum Alanin-cholin, Valin-cholin und Leucin-cholin fallen (die Choline mit aromatischen Kernen sind mit den rein aliphatischen in dieser Beziehung weniger vergleichbar.)

¹⁾ Der Umsatz wird daher zweckmässiger bei höherer Temperatur ausgeführt.

²⁾ B. 41, 889 (1908).

	Smp. des Jodids	Smp. d. Gold- chlorid- doppelsalzes	Smp. d. Platin- chlorid- doppelsalzes	Alloxan- reaktion
Gewöhnliches Cholin . .	sehr hoch	243—244 250; 267 etc.	213—216 225; 240 etc.	positiv "
d,l-Alanin-cholin . . .	296	247	226—228	"
d,l-Valin-cholin . . .	191—195	224—225	209—211	"
l-Leucin-cholin . . .	141—142 ¹⁾	98—100	211—213	"
d,l-Phenylalanin-cholin .	203 ²⁾	114,5	217	"
d,l-Methoxy-phenyl- alanin-cholin . . .	137—138 ⁰	112 ⁰ unscharf	203 ⁰	"
d,l-Tyrosin-cholin . . .	176 ⁰	?	?	"

In den Schmelzpunkten der Golddoppelsalze bestehen ausgesprochene Regelmässigkeiten nicht. Die Schmelzpunkte der Platinsalze halten sich dagegen bei allen untersuchten Cholinen ungefähr auf derselben Höhe.

Auch die krystallographischen Eigenschaften der Platinchlorid-doppelsalze sind weitgehend ähnliche. Für Cholin-platin-chlorid, Leucin-platinchlorid und Phenylalanin-cholin-platinchlorid ist dies schon in unserer ersten Mitteilung gezeigt worden; für Alanin-cholin-platinchlorid haben es die Herren Prof. *P. Niggli* und *E. Widmer* neuerdings festgestellt. Der krystallographische Bericht, den wir auch an dieser Stelle bestens verdanken, lautet:

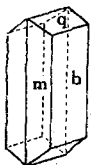


Fig. 1.

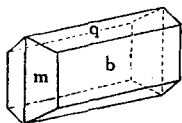


Fig. 2.

Alanin-cholin-platinchlorid krystallisiert rhombisch mit einem Achsenverhältnis von $a : b : c = 0,7072 : 1 : 0,5689$. Die Krystalle sind entweder tafelig nach $\{010\}$ (Fig. 1) mit dem Prisma $m \{110\}$ und $q \{011\}$, oder, sie sind nach der a -Achse gestreckt (Fig. 2). Spez. Gew. bei $20^\circ = 1,863$.

In der I. Mitteilung³⁾ ist eine vergleichende Zusammenstellung der Fällungsreaktionen 1-proz. und $1/100$ -proz. Lösungen von Cholin, Leucin-cholin und Phenylalanin-cholin mit einer Reihe von Fällungsreagenzien gegeben. Sie zeigte, wie ausserordentlich ähnlich sich alle drei Choline in dieser Beziehung verhalten. Beim Alanin-cholin, das wir in gleicher Weise prüften, fallen die Reaktionen in ganz entsprechender Art aus:

¹⁾ Der früher angegebene Smp. (138⁰) liess sich durch häufiges Umkrystallisieren der Substanz auf 141—142⁰ bringen.

²⁾ Nach sehr häufigem Umkrystallisieren des Phenylalanin-cholinjodid stieg der früher zu 200⁰ angegebene Smp. bis auf 203⁰.

³⁾ Helv. 4, 83 (1921).

Reagenz	Cholinlösung		Alanin-cholinlösung	
	1%	$\frac{1}{100}\%$	1%	$\frac{1}{100}\%$
Phosphor-molybdänsäure	hellgelber, käsiger Niederschlag	die Trübung tritt eben noch auf	grünlich gelber, käsiger Niederschlag	grünlich-gelbe Trübung
Phosphor-wolframsäure	weisser, pulv. Niederschlag aus verdünnter Lösg. krystallin	eben noch schwache Niederschlagsbildung	weisser, pulveriger Niederschlag	weisse Trübung
Kalium-zinkjodid	kein Niederschlag	kein Niederschlag	beim Reiben mit Glasstab weisser, flockiger Niederschlag	keine Reaktion
Kalium-cadmiumjodid	kein Niederschl., erst in 4% Lösung	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag
Kalium-quecksilberjodid	gelber, krystallinischer Niederschlag	kein Niederschlag	gelbe Krystalle	gelbe Trübung
Jod-kalium-jodid	dunkelbraune, kryst. Fällung	dunkelbraune Kryställchen	dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag, mit grünem Oberflächenglanz	
Mercurichlorid	weisser, krystallinischer Niederschlag	keine Fällung	rotbrauner Niederschlag	kein Niederschlag
Platinchlorid	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag, nur in konzentrierter Lösung	kein Niederschlag nur in konzentrierter Lösung
Goldchlorid	gelbe Krystalle	kein Niederschlag	gelbe Krystalle	kein Niederschlag
Gerbsäure	amorphe Fällung		weisser, käsiger Niederschlag	kein Niederschlag
Pikrinsäure	kein Niederschlag	kein Niederschlag	orangefarbene Krystalle	kein Niederschlag

Wegen ihres pharmakologisch interessanten Verhaltens stellten wir aus den proteinogenen Cholin- die Acetylverbindungen her; einige von ihnen wurden in krystallisiertem Zustand erhalten, so die Acetylverbindungen des p-Methoxy-phenylalanin-cholins und des Tyrosin-cholins.

Fourneau und *Le Page* haben vor einigen Jahren gezeigt¹⁾, dass Stearyl- und Palmitylester des Cholins hämolytische Eigenschaften besitzen, und sich in dieser Beziehung ähnlich den aus Lecithinen durch partielle Hydrolyse zugänglichen Lysocithinen verhalten. Die Palmitin-, Stearin- und Ölsäure-ester unserer neuen proteinogenen Choline sind ebenfalls leicht zugänglich; wir stellten sie aus den Cholin-chloriden und -jodiden durch Einwirkung der Säurechloride her. Bisher sind die folgenden Ester in gut krystallisiertem Zustand erhalten worden:

l-Leucin-cholinjodid-palmitinsäure-ester ²⁾	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$
l-Leucin-cholinchlorid-palmitinsäure-ester ²⁾	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$
l-Leucin-cholinjodid-stearinsäure-ester ²⁾	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$
l-Leucin-cholinchlorid-stearinsäure-ester ²⁾	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$
d,l-Phenylalanin-cholinjodid-palmitinsäure-ester	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$
d,l-Phenylalanin-cholinchlorid-palmitinsäure-ester	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$
d,l-Phenylalanin-cholinjodid-stearinsäure-ester	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$
d,l-Phenylalanin-cholinchlorid-stearinsäure-ester	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$

Alle diese Ester sind unlöslich in Äther, löslich in kaltem, gut in heissem Wasser; in Alkohol lösen sie sich leicht auf, besonders in der Wärme.

Die wässerigen Lösungen schäumen ähnlich wie Seifenlösungen, die konzentrierten sind sehr viscos. Fügt man in der Kälte zu den

¹⁾ Bl. [4] 15, 544 (1914).

²⁾ Wahrscheinlich stark racemisiert.

wässerigen Lösungen Silbernitrat, so fällt zunächst Halogensilber nicht aus, man beobachtet nur eine schwache Trübung; das Halogensilber wird durch den als Schutzkolloid wirkenden Cholin-fettsäure-ester in kolloidaler Lösung gehalten.

Goldchlorid, Platinchlorid, Pikrinsäure und ähnliche Reagenzien, die mit den Cholin schwer lösliche Doppelverbindungen geben, erzeugen auch in den Lösungen unserer Cholin-fettsäure-ester schwer lösliche Niederschläge.

In bezug auf die Schmelzpunkte der neuen Fettsäure-ester höherer Choline machten wir ähnliche Beobachtungen wie *Fourneau* und *Le Page* an den Fettsäure-estern des einfachen Cholins. Mehrere unserer Verbindungen sintern und schmelzen bei einer bestimmten Temperatur, die Tropfen bleiben aber zunächst an den Wandungen des Schmelzpunktröhrchens hängen, und fließen erst bei höherer Temperatur ab, indem hierbei dann gleichzeitig Gasentwicklung auftritt. Auch in dieser Hinsicht erinnern die Cholin-fettsäure-ester an die gewöhnlichen Fette mit ihren doppelten Schmelzpunkten.

Herr Prof. *Silberschmidt* (Zürich) hat die Stearinsäure-ester und Palmitinsäure-ester des Leucin-cholinjodids und den Palmitinsäure-ester des Phenylalanin-cholinjodids auf ihre hämolytische Wirkung geprüft. Alle drei Substanzen wirken in halbprozentiger bis halbpromilliger Lösung innerhalb einer Stunde stark haemolytisch, in grösseren Verdünnungen ($\frac{5}{100000}$) ist die Wirkung nach zwölf Stunden ebenfalls noch wahrnehmbar.

Die pharmakologische Prüfung der oben beschriebenen Choline und ihrer Acetylderivate, die wir Herrn Priv.-Doz. Dr. *E. Lenz* in Bern verdanken, ergaben folgende Resultate:

1. Acetylalanin-cholin: Dasselbe gibt am isolierten Froschherz die typische, parasymphatisch erregende, durch Atropin reversible Depressionswirkung wie Acetylcholin. Die Wirkung beginnt eben deutlich zu werden bei einer Konzentration von 1:100000; gewöhnliches Acetylcholin zeigt den Beginn der Depression bei einer Verdünnung von 1:1 Milliarde, gelegentlich erst bei 1:100 Millionen.

Am isolierten Kaninchendarm wirkt Acetylalanin-cholin ebenfalls parasymphatisch erregend. Beginn der Tonussteigerung bei 1:200000, manchmal bei 1:500,000.

Gewöhnliches Acetylcholin zeigt den Beginn derselben Wirkung in einer Verdünnung von 1:10 Milliarden, starke Wirkung bei 1:1 Milliarde.

Am isolierten Froschmuskelpreparat mit Nerv hat Acetylalanin-cholin die typische Acetylcholin-ähnliche Wirkung, nämlich eine Muskelkontraktur mit Angriffspunkt der Wirkung an der motorischen Nervenendplatte, und die Kontraktur ist schwächer als beim Acetylcholin; Acetylalanin-cholin 1:50000 = Acetylcholin 1:100000.

2. Acetyllecucin-cholin: Die Wirkung ist qualitativ identisch mit derjenigen des Acetylalanin-cholins.
 3. Acetyltyrosin-cholin: Zeigt deutlich die vagotrope Cholinwirkung, wirkt etwa halb so stark wie Acetylalanin-cholin.
 4. Acetylmethyltyrosin-cholin: Wirkt wieder stärker parasymphatisch erregend und zwar etwa wie Acetylalanin-cholin.
-

Bei intravenöser Injektion am lebenden Kaninchen zeigen unsere acetylierten Cholinpräparate auf Blutdruck und Atmung in Dosen bis zu 25 mgr pro Kilo keine Wirkung, ebenso wenig auf die Speichelsekretion. Die beim Acetylcholin deutliche Blutdrucksenkung konnte bei den neuen acetylierten Cholinen unter den angegebenen Versuchsbedingungen somit nicht konstatiert werden.

Die Wirkung der nicht acetylierten Cholinpräparate am Froschherzen ist folgende:

Cholin wirkt in Verdünnung 1:10 000 durch Vaguserregung deprimierend, keines der anderen Cholinpräparate zeigte dieselbe Wirkung. Phenylalanin-cholin wirkte bei 1:1000 einmal erregend, Herzamplitude vergrößert. p-Methoxy-phenylalanin-cholin wirkte in der Verdünnung 1:2000 ebenfalls Amplituden-steigernd, in der Verdünnung 1:1000 aber schon deprimierend durch Muskelschädigung. Tyrosincholin wirkt in Verdünnungen 1:1000 und 1:5000 gelegentlich erregend; der Angriffspunkt dieser allerdings nur schwachen Wirkung scheint das Sympathicusende zu sein. Die sympathikotrope Cholin Komponente wird also hier zur alleinigen Wirkung. Sie ist beim Tyrosin-cholin am leichtesten zu erhalten.

Experimenteller Teil.

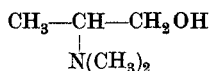
Darstellung von N-Dimethyl-alanin-äthylester.

30 gr α -Brompropionsäure wurden mit 200 gr 33-proz. wässriger Dimethylaminlösung unter Kühlung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann sechs Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Hierauf wurde das Ganze bei ungefähr 50° im Vakuum eingeengt. Man erhält einen gelatinösen Rückstand, welcher wieder mit ca. 100 cm³ absolutem Alkohol verdünnt wurde, worauf man den Alkohol wieder abdestilliert. Zur Gewinnung des N-Dimethyl-alanin-äthylesters kann der Rückstand direkt der Veresterung unterworfen werden. Man suspendiert ihn in absolutem Alkohol (7-fache Menge) und leitet so lange trockenes Salzsäuregas ein, bis alles in Lösung gegangen ist. Jetzt erhitzt man noch 1—2 Stunden am Rückflusskühler und leitet fortwährend trockenes Salzsäuregas ein. Den Alkohol entfernt man schliesslich im Vakuum vollständig bei 34—36°. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser, macht unter guter Kühlung mit Natronlauge alkalisch und schüttelt sofort mit Äther aus. Dabei geht N-Dimethyl-alanin-äthylester in den Ätherextrakt über. Den Ätherauszug

trocknet man zwölf Stunden über geschmolzenem Natriumsulfat. Nach dem Abdunsten des Äthers und Destillation des Rückstandes bei gewöhnlichem Druck erhält man den Ester als ein schwach gelbes Öl vom Siedepunkt 154° (740 mm). Ausbeute ca. 40 %.

N-Dimethyl-alaninol.



11 gr N-Dimethylalanin-äthylester löst man in 50 cm³ absolutem Alkohol und lässt die Lösung durch einen Rückflusskühler auf 14 gr Natriumstücke tropfen. Der Kolben steht im Ölbad. Ist alle Lösung zugetropft, so erhitzt man noch 2—3 Stunden und gibt so viel absoluten Alkohol hinzu, bis alles Natrium in Lösung geht. Dann versetzt man mit 40—50 cm³ Wasser und destilliert den Alkohol im Vakuum ab. Den Rückstand engt man ein, und schüttelt mit je 300 cm³ Äther fünfmal aus. Die Ätherauszüge werden filtriert und 24 Stunden mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nun wird der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand bei gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Sdp. $140\text{—}141^{\circ}$ (738 mm), schwach gelbes Öl.

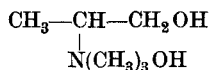
Ausbeute an N-Dimethyl-alaninol 4 gr.

0,00952 gr Subst. gaben 0,02049 gr CO₂ und 0,01031 gr H₂O

0,00637 gr Subst. gaben 0,73 cm³ N₂ (16°, 738 mm)

C ₅ H ₁₃ ON	Ber. C 58,25	H 12,62	N 13,59 %
Gef. „	58,72	„ 12,12	„ 12,97 %

Alanin-cholin und dessen Salze.



Das N-Dimethylalaninol lässt sich durch Anlagerung von Methyljodid sehr leicht in Alanin-cholinjodid verwandeln. Zu diesem Zweck löst man es in der fünffachen Menge absoluten Alkohol, gibt einen Überschuss von Methyljodid hinzu, worauf unter schwacher Erwärmung die Reaktion schnell eintritt. Nach Zusatz von etwas absolutem Äther beginnt das Alanin-cholinjodid auszukristallisieren. Man nutsch die weissen Krystalle ab, wäscht sie mit Äther gut aus und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Das so erhaltene Alanin-cholin-

jodid ist spielend löslich in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol. Smp. 296°.

0,00550 gr Subst.	gaben	0,00599 gr CO ₂		
0,00866 gr Subst.	gaben	0,00916 gr CO ₂ und	0,00517 gr H ₂ O	
0,00565 gr Subst.	gaben	0,272 gr N ₂ (15°, 730 mm)		
C ₆ H ₁₆ ONJ	Ber. C	29,39	H 6,52	N 5,71 %
	Gef. „	29,71; 28,86	„ 6,68	„ 5,48 %

Zur Herstellung des Alanin-cholinchlorids wurden 2 gr Alanin-cholinjodid in Wasser gelöst; diese Lösung wurde zwei Stunden mit frisch gefälltem Silberchlorid geschüttelt. Die von den Silberverbindungen abgetrennte klare Lösung hinterliess nach dem Eindampfen das Alanin-cholinchlorid. Schön krystallisierte, weisse, sehr hygroskopische Substanz.

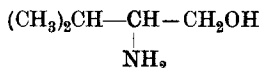
Die aus dem Alanin-cholinjodid mit Silberoxyd frei gemachte Alanin-cholinbase hat ähnliche Eigenschaften wie die Base des gewöhnlichen Cholins. Äusserst hygroskopisch.

Aus einer nicht zu verdünnten Lösung von Alanin-cholinchlorid krystallisiert nach dem Zusatz von Aurichlorid das Alanin-cholinchloridaurichlorid-doppelsalz C₆H₁₆ONCl · AuCl₃. Es ist in Wasser ziemlich löslich. Smp. 247°.

Die Doppelverbindung aus Alanin-cholinchlorid und Platinchlorid scheidet sich nach der Vereinigung der Lösungen der beiden Komponenten in derben Krystallen aus (Krystallographische Ausmessung siehe oben). Diese Verbindung, (C₆H₁₆ON)₂PtCl₆, schmilzt bei 228°.

Vereinigt man eine stark konzentrierte, wässrige Lösung der Alanin-cholinbase mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung, so scheiden sich, besonders beim Reiben der Glaswände, goldgelbe Krystalle des Pikrates aus. Smp. 265°.

d, l-Valinol.



44 gr d,l-Valin-äthylester werden in 160 gr absolutem Alkohol gelöst; die Lösung wird auf 60 gr metallisches Natrium (in bohnen-grossen Stücken) zutropfen gelassen und der Zufluss so reguliert, dass die Reaktion immer eine äusserst lebhafteste ist. Nachdem aller Ester zugegeben ist, wird das Ganze noch 3—4 Stunden im Ölbad erhitzt und so viel Alkohol nachgegossen, dass alles Natrium in Lösung geht. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse löst man in 500 cm³ Wasser

und destilliert hierauf den Alkohol bei gewöhnlichem Druck ab. Den Rückstand ziehen wir sehr häufig mit je 500 cm³ Äther aus. Schliesslich wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert. Unter Atmosphärendruck (720 mm) destillierte, zwischen 181—186°, das Valinol als farbloses Öl mit intensivem Amingeruch über; Ausbeute nur 3 gr.

Valinol ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

0,01167 gr Subst. gaben 0,02496 gr CO₂ und 0,01278 gr H₂O

0,00920 gr Subst. gaben 1,098 cm³ N₂ (15°, 718 mm)

0,01204 gr Subst. gaben 1,436 cm³ N₂ (15°, 718 mm)

C₆H₁₃ON Ber. C 58,20 H 12,70 N 13,57 %

Gef. „ 58,35 H 12,25 „ 13,36; 13,36 %

Das d,l-Valinol-chlorhydrat erhielten wir auf folgende Weise: Zu einer Lösung von Valinol in wenig absolutem Alkohol wurde eine absolut alkoholische Salzsäurelösung bis zur sauren Reaktion zugesetzt, worauf das Chlorhydrat des Valinols bald auskrystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol mit etwas Ätherzusatz erhält man es in rein weissen, feinen Nadeln. Es ist äusserst hygroskopisch. Smp. 114°.

Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,00738 gr Subst. gaben 0,01146 gr CO₂ und 0,00642 gr H₂O

0,00750 gr Subst. gaben 0,01189 gr CO₂ und 0,00658 gr H₂O

0,01499 gr Subst. gaben 1,380 cm³ N₂ (20°, 724 mm)

C₅H₁₃ON · HCl Ber. C 42,99 H 10,11 N 10,04 %

Gef. „ 42,36; 43,25 „ 9,73; 9,82 „ 10,20 %

d,l-N-Dimethylvalin und d,l-Dimethylvalin-äthylester.

Die als Ausgangsmaterial benützte α-Bromisovaleriansäure wurde nach Schleicher¹⁾ hergestellt. Ihre Überführung in N-Dimethylvalinester geschah in folgender Art:

50 gr α-Bromisovaleriansäure übergiesst man unter Kühlung mit 200 gr 33-proz. Dimethylaminlösung und lässt dann bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 Wochen stehen. Dann wurde im Vakuum soweit wie möglich eingedampft, der Rückstand mit 400 cm³ absolutem Alkohol aufgenommen, und diese Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach ca. 24 Stunden entfernt man den Alkohol durch Abdampfen im

¹⁾ A. 267, 116 (1892).

Vakuum, übergiesst den Rückstand mit wenig Wasser, macht mit Natronlauge unter guter Kühlung alkalisch und schüttelt mit Äther sehr oft aus. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt nur sehr wenig Rückstand, aus dem N-Dimethylvalin-äthylester bei der Fraktionierung gewonnen werden konnte. Sdp. ungefähr 160° (wegen zu geringen Substanzmengen nicht genau festgestellt).

0,00556 gr Subst. gaben 0,384 cm³ N₂ (17°, 723 mm)

0,00706 gr Subst. gaben 0,500 cm³ N₂ (17°, 722 mm)

C₉H₁₉O₂N Ber. N 8,09 Gef. N 7,73; 7,92 %

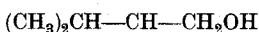
Das d,l-N-Dimethylvalin liess sich aus dem Ester bereiten. Letzterer wurde mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, nicht verseifter Ester abgetrennt, und die wässrige Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Dabei blieb ein fein krystalliner, sehr hygroskopischer Rückstand, der nach Analyse und Eigenschaften d,l-N-Dimethylvalin ist.

0,00851 gr Subst. gaben 0,752 cm³ N₂ (17°, 722 mm)

0,00847 gr Subst. gaben 0,759 cm³ N₂ (17°, 722 mm)

C₇H₁₅O₂N Ber. N 9,65 Gef. N 9,88; 10,0 %

d,l-N-Dimethylvalinol (1-Isopropyl-1-dimethylaminoäthanol-2)



2 gr N-Dimethylvalinester wurden mit 20 cm³ absolutem Alkohol vermischt und auf 1,5 gr metallisches Natrium tropfen gelassen. Nach völliger Lösung des Natriums (erhitzen!) und Zersetzung des gebildeten Alkoholates durch Wasser wurde der Alkohol im Vakuum völlig abgedampft, die wässrige Lösung sechsmal mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdampfen des Äthers destilliert. Der Kochpunkt des N-Dimethylvalinols konnte der geringen Menge wegen nicht genau festgestellt werden.

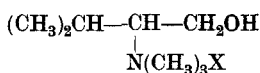
Durch Versetzen eines Teils des N-Dimethylvalinols mit etwas absolut-alkoholischer Salzsäure, Abdampfen zur Trockene und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, wurde das Chlorhydrat als weisse, sehr hygroskopische Nadelchen erhalten.

0,00740 gr Subst. gaben 0,01361 gr CO₂ und 0,0728 gr H₂O

0,00610 gr Subst. gaben 0,0466 cm³ N₂ (21°, 728 mm)

C₇H₁₈ONCl Ber. C 50,15 H 10,88 N 8,36 %

Gef. „ 50,16 „ 11,01 „ 8,49 %

d,l-Valin-cholin.

Die Anlagerung von Methyljodid an das mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohol verdünnte N-Dimethylvalinol vollzog sich sehr glatt; man gewann nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ein gut krystallisiertes Jodmethylat, das nach vorherigem Weichwerden bei 195° schmolz. Es wurde, da in geringer Menge vorhanden, nicht analysiert, sondern in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid in geringem Überschuss geschüttelt und so in das Chlorid übergeführt.

Die in zwei Teile getrennte Lösung des Chlorids wurde einerseits mit Goldchlorid, andererseits mit Platinchloridlösung versetzt.

Das Goldsalz fiel sogleich als gelbe, flimmernde Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser den Smp. 225° zeigten.

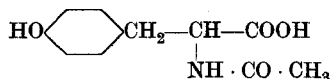
0,01118 gr Subst. gaben 0,322 cm³ N₂ (19°, 726 mm)

C₈H₂₀ONCl₄Au (485,2) Ber. N 2,88 Gef. N 3,22 %

Das Platinsalz krystallisierte beim langsamen Verdunsten der Lösung und bildet braunrote Prismen. Smp. 210—211°.

0,01227 gr Subst. gaben 0,417 cm³ N₂ (21,5°, 728 mm)

C₁₆H₄₀O₂N₂Cl₆Pt. (700,3) Ber. N 4,00 Gef. N 3,77 %

N-Acetyl-l-tyrosin.

Weisse, gut krystallisierte Substanz; in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem leicht löslich. Reagiert sauer. Smp. 165°.

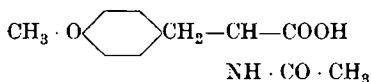
0,00637 gr Subst. gaben 0,01381 gr CO₂ und 0,00345 gr H₂O

0,00783 gr Subst. gaben 0,458 cm³ N₂ (19°, 724 mm)

0,00521 gr Subst. gaben 0,304 cm³ N₂ (20°, 724 mm)

C₁₁H₁₅O₄N Ber. C 59,19 H 5,83 N 6,28 %

Gef. „ 59,15 „ 6,06 „ 6,39; 6,39 %

O-Methyl-N-acetyl-l-tyrosin.

50 gr N-Acetyl-tyrosin wurden in 92 gr 30-proz. Natronlauge gelöst, und unter Umschütteln 50 gr Dimethylsulfat tropfenweise zugegeben. Nachdem eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt worden war und sich die Lösung wieder abgekühlt hatte, säuerten wir mit verdünnter Schwefelsäure an, worauf das O-Methyl-N-acetyl-l-tyrosin (p-Methoxy-N-acetyl-phenylalanin) auskrystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde es in weissen Nadeln vom Smp. 147—148° gewonnen. Ausbeute 30 gr.

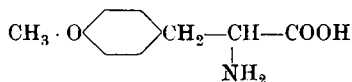
0,00610 gr Subst. gaben 0,01366 gr CO₂ und 0,00340 gr H₂O

0,00762 gr Subst. gaben 0,01697 gr CO₂

0,00604 gr Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (19°, 726 mm)

C₁₂H₁₅O₄N Ber. C 60,76 H 6,32 N 5,90%

Gef. „ 61,09; 60,73 „ 6,32 „ 5,97%

O-Methyläther des l-Tyrosins.

Das O-Methyl-N-acetyl-tyrosin wurde durch Erwärmen mit der fünffachen Menge 10-proz. Schwefelsäure verseift. Die filtrierte Lösung wurde durch Bariumhydroxydzusatz genau von der Schwefelsäure befreit, und die vom Bariumsulfat abgetrennte Flüssigkeit hierauf auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert dann der l-Tyrosin-methyläther in weissen, glänzenden Blättchen aus. Smp., nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, 243°.

0,00796 gr Subst. gaben 0,01807 gr CO₂ und 0,00485 gr H₂O

0,01304 gr Subst. gaben 0,830 cm³ N₂ (25°, 722 mm)

C₁₀H₁₃O₃N Ber. C 61,51 H 6,72 N 7,17%

Gef. „ 61,92 „ 6,81 „ 6,95%

*Dakin*¹⁾ hat vor einigen Jahren den Methyläther des inaktiven Tyrosins auf anderem Wege hergestellt. Er erwähnt für ihn den Smp. 295°, somit 52° höher, als wir beim l-Tyrosin-methyläther finden.

¹⁾ Journ. Biol. Chem. **8**, 11 (1910); C. **1910**, II, 989.

Methyläther des l-Tyrosin-äthylesters.

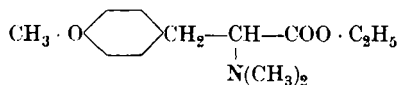
15 gr l-Tyrosin-methyläther wurden in 150 cm³ absolutem Alkohol suspendiert; hierauf wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis klare Lösung eingetreten war. Man fügt jetzt weitere 150 cm³ Alkohol hinzu und erhitzt unter Einleiten von Salzsäuregas die Flüssigkeit 3—4 Stunden auf dem Wasserbad. Beim Erkalten krystallisierte ein Teil des Esterchlorhydrates aus; er wurde abgenutscht, das Filtrat im Vakuum konzentriert, und so eine zweite Krystallisation des l-Tyrosin-methyläther-äthylester-chlorhydrats gewonnen. Es lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Feine, weisse Nadeln.

0,01030 gr Subst. gaben 0,02098 gr CO₂ und 0,00665 gr H₂O

0,01618 gr Subst. gaben 0,843 cm³ N₂ (25°, 722 mm)

C₁₂H₁₈O₃NCl Ber. C 55,48 H 6,99 N 5,40%

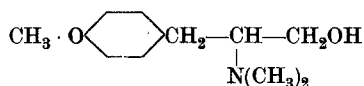
Gef. „ 55,57 „ 7,22 „ 5,70%

d,l-N-Dimethyltyrosin-methyläther-äthylester.

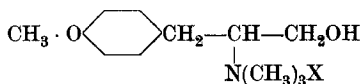
Die nach E. Friedmann und S. Gutmann¹⁾ dargestellte inaktive p-Methoxy-β-phenyl-α-brompropionsäure wurde unter Eiskühlung mit der dreifachen Menge 33-proz. wässriger Dimethylaminlösung versetzt und diese Mischung in einer gut verschlossenen Flasche drei Wochen stehen gelassen. Nachdem hierauf überschüssiges Dimethylamin und vorhandenes Wasser im Vakuum abgedampft worden waren, wurde der Rückstand, eine viskose, bräunliche Masse, mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol versetzt und durch Einleiten von HCl-Gas in bekannter Weise verestert.

Der Alkohol wurde darauf im Vakuum abdestilliert, der den salzsaurer Ester enthaltende Rückstand mit Natronlauge unter Kühlung alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther geht der N-Dimethyltyrosin-methyläther-äthylester, den man nach der Fraktionierung als unangenehm riechendes, unter 4 mm Druck bei 165° siedendes Öl erhält.

¹⁾ Bio. Z. **27**, 490 (1910).

d,l-N-Dimethyltyrosinol-methyläther.

Dasselbe Reduktionsverfahren, das in den oben stehenden Beispielen beschrieben worden ist, diente auch zur Überführung des N-Dimethyltyrosin-methyläther-äthylesters in d,l-N-Dimethyltyrosinol-methyläther. Ausbeute ca. 40 % der Theorie. Der neue Amino-alkohol ist ein kaum gefärbtes Öl von aminartigem Geruch, siedet unter 4 mm Druck bei 133°, ist mit Alkohol und Wasser mischbar.

d,l-Tyrosin-cholin-methyläther.

d,l-Dimethyltyrosinol-methyläther wird mit dem gleichen Volumen absolutem Alkohol verdünnt, hierauf ein Überschuss von Methyljodid zugesetzt. Sehr bald, besonders nach dem Kratzen der Glaswand, beginnt das gebildete d,l-Tyrosin-cholin-methylätherjodid auszukristallisieren. Man nutsch ab und gewinnt durch Ätherzusatz zu dem Filtrat weitere Mengen des Salzes.

Das Methyläther-tyrosin-cholinjodid schmilzt zwischen 137 und 139°.

0,00689 gr Subst. gaben 0,29 cm³ N₂ (23°, 724 mm)

0,02220 gr Subst. gaben 0,01501 gr AgJ

C₁₃H₂₂O₂NJ Ber. N 3,97 J 36,17%

Gef. „ 4,14 „ 36,55%

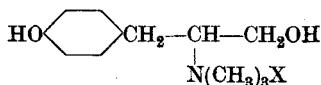
Das d,l-Methyläther-tyrosin-cholinchlorid erhält man aus dem Jodid, indem man dessen wässrige Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid schüttelt. Aus der filtrierten Flüssigkeit wird durch Eindampfen das Chlorid als weisse, hygroskopische Krystallmasse isoliert.

Das Methyläther-tyrosin-cholinchlorid-Goldchloriddoppelsalz erhält man am besten aus einer konzentrierten wässrigen Lösung des Methyläther-tyrosin-cholinchlorids mit einer 25-proz. wässrigen Goldchloridlösung. Es krystallisiert in grossen, plattenförmigen Blättern oder in zu Rosetten vereinigten gelben Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Smp. nach vorherigem Sintern bei 112—115°.

Das Methyläther-tyrosin-cholinchlorid-Platinchloriddoppelsalz entsteht in analoger Weise aus den ziemlich konzentrierten Lösungen der Komponenten. Es bildet lanzettförmige, orangegelbe Blättchen und schmilzt scharf bei 204°. Es ist in Wasser leicht löslich.

d,l-Tyrosin-cholin.



Das Jodid des Tyrosin-cholins erhält man durch Entmethylierung des Methyläther-tyrosin-cholinjodids mit rauchender Jodwasserstoffsäure. 2 gr Methyläther-tyrosin-cholinjodid wurden im Rohr mit 19 cm³ Jodwasserstoffsäure ($d = 1,96$) und 1,5 gr Phosphoniumjodid zwei Stunden auf 70° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann mit absolutem Äther verdünnt, die Lösung von allfällig überschüssigem Phosphoniumjodid abgetrennt, im Vakuum zur Trockene gebracht und der krystalline Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält das Tyrosin-cholinjodid in Form kleiner, strahlig angeordneter weisser Nadeln, die bei 176° schmelzen. Es ist in absolutem Alkohol in der Hitze leicht löslich, ebenso löst es sich gut im Wasser.

0,00589 gr Subst. gaben 0,00913 gr CO₂ und 0,00333 gr H₂O

0,00543 gr Subst. gaben 0,228 cm³ N₂ (14°, 727 mm)

0,03167 gr Subst. gaben 0,02224 gr AgJ

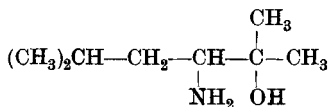
C₁₂H₂₀O₂NJ Ber. C 42,73 H 5,98 N 4,25 J 37,69%

Gef. „ 42,29 „ 6,32 „ 4,56 „ 37,96%

Das Tyrosin-cholinchlorid erhält man aus dem Tyrosin-cholinjodid durch Schütteln des letzteren in wässriger Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberchlorid. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbad eingengt.

Tyrosin-cholinchlorid krystallisierte in Form kleiner Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

l-l-Dimethyllleucinol.



95 gr Leucinäthylester wurden in 100 cm³ Äther gelöst und diese Mischung zu einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid

tropfen gelassen. Methylmagnesiumsalz muss im Überschuss vorhanden sein, mindestens 4 bis 5 Mol. auf 1 Mol. Leucinester. Die Reaktion ist lebhaft und muss unter guter Kühlung vorgenommen werden; nachdem aller Ester eingetragen ist, erwärmt man zwei Stunden auf dem Wasserbad, zersetzt hierauf mit Eis, löst die ausgeschiedenen basischen Magnesiumsalze durch Zusatz von Salzsäure und schüttelt mit Äther die saure Lösung zur Entfernung nicht basischer Anteile aus. Die salzsaure Lösung wird jetzt mit Ammoniak übersättigt, Natronlauge zugefügt und wieder ausgeschüttelt. Die basischen organischen Verbindungen gehen hierbei in den Äther. Man destilliert letzteren ab, nimmt das zurückbleibende Öl nochmals in wenig verdünnter Salzsäure auf, schüttelt sauer aus, macht die saure wässrige Lösung mit Natronlauge wieder stark alkalisch und extrahiert nun wieder mit Äther. Diesen letzten Ätherauszug trocknen wir mit Natriumsulfat und rektifizieren hernach. Durch zwei- bis dreimalige Fraktionierung lässt sich das 1-1-Dimethyleucinol als farbloses, unter 720 mm Druck bei 187—190° siedendes Öl gewinnen. Es hat einen unangenehmen Geruch, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich.

0,011024 gr Subst. gaben 0,026861 gr CO₂ und 0,013093 gr H₂O

0,009818 gr Subst. gaben 0,849 cm³ N₂ (15°, 719 mm)

C₈H₁₉ON Ber. C 66,14 H 13,19 N 9,65 %

Gef. „ 66,47 „ 13,29 „ 9,70 %

Das 1-1-Dimethyleucinol-chlorhydrat gewinnt man auf folgende Art: Die Base wird in dem fünffachen Volumen absoluten Alkohol gelöst und hierauf alkoholische Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt. Beim Zufügen von Äther scheidet sich dann das Chlorhydrat in Form feiner, weisser Nadeln ab. Es wird rasch abgenußt, mit etwas alkoholhaltigem Äther gewaschen, über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Smp. 166°. Äusserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

0,008203 gr Subst. gaben 0,589 cm³ N₂ (16°, 709 mm)

0,011067 gr Subst. gaben 0,008549 gr AgCl

C₈H₂₀ONCl Ber. N 7,72 Cl 19,51 %

Gef. „ 7,91 „ 19,11 %

Das 1-1-Dimethyleucinol-sulfat entsteht, wenn man die Base in absolutem Alkohol löst und mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure auf 5 Vol. Alkohol) bis zur sauren Reaktion zusetzt. Sofort krystallisiert es in weissen Nadeln aus. Durch Äther-zusatz wird die Krystallisation vervollkommnet. Das Sulfat wird

abgenutscht, mit alkoholhaltigem Äther gewaschen. Es ist hygroskopisch. Smp. 237°.

0,015341 gr Subst. gaben 1,008 cm³ N₂ (16°, 708 mm)

0,10846 gr Subst. gaben 0,06444 gr Ba SO₄

(C₈H₂₀ON)₂SO₄ Ber. N 7,21 SO₄ 24,73 %

Gef. „ 7,23 „ 24,45 %

l-Leucin-cholinjodid-stearinsäure-ester.

3 gr Leucin-cholinjodid¹⁾ werden mit 3 gr Stearinsäurechlorid drei Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkel gewordene Reaktionsmasse wird jetzt zur Lösung von Stearinsäurechlorid und Stearinsäure mit 100 cm³ absolutem Äther ausgekocht. Dabei bleibt der Leucin-cholinjodid-stearinsäure-ester ungelöst. Er wird abgenutscht und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Er scheidet sich in blumenkohlartigen, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallaggregaten ab. In Wasser und Alkohol ist er in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Sintert oberhalb 105°, zeigt bei 108—110° Tropfenbildung, fließt erst bei 138—140° zusammen.

0,00505 gr Subst. gaben 0,01076 gr CO₂ und 0,00461 gr H₂O

0,02890 gr Subst. gaben 0,01238 gr AgJ

C₂₇H₅₆O₂NJ Ber. C 58,55 H 10,27 J 22,93 %

Gef. „ 58,13 „ 10,23 „ 23,15 %

l-Leucin-cholinchlorid-stearinsäure-ester.

1 gr Leucin-cholinjodid-stearinsäure-ester wird in 50 cm³ heissem Alkohol gelöst und diese Lösung mit 2,5 gr Silberchlorid geschüttelt. Nach dem Umsatz wurde filtriert, die alkoholische Lösung eingengt, worauf beim Erkalten der Leucin-cholinchlorid-stearinsäure-ester in feinen weissen Nadeln krystallisierte. Er ist hygroskopisch. Wird um 100° herum allmählich weich und flüssig, tropft erst um 120° herum ab.

0,0549 gr Subst. gaben 0,01408 gr CO₂ und 0,00602 gr H₂O

0,02356 gr Subst. gaben 0,00737 gr AgCl

C₂₇H₃₆O₂NCl Ber. C 70,16 H 12,22 Cl 7,67 %

Gef. „ 69,96 „ 12,27 „ 7,73 %

l-Leucin-cholinjodid-palmitinsäure-ester.

Die Verbindung wird ganz analog dem Leucin-cholinjodid-stearinsäure-ester bereitet. Ausgangsmaterial: 3 gr Leucin-cholinjodid und

¹⁾ Helv. 4, 76 u. ff. (1921).

3 gr Palmitylchlorid. Die Eigenschaften des Leucin-cholinjodid-palmitinsäure-esters sind ähnlich denjenigen des Stearinsäure-esters. Sintert von 105° ab, fließt bei $113\text{--}115^{\circ}$ zusammen.

0,00498 gr Subst. gaben 0,01043 gr CO_2 und 0,00445 gr H_2O

0,01594 gr Subst. gaben 0,00710 gr AgJ

$\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{NJ}$ Ber. C 57,17 H 9,98 J 24,17 %

Gef. „ 57,14 „ 9,99 „ 24,08 %

l-Leucin-cholinchlorid-palmitinsäure-ester.

Aus dem l-Leucin-cholinjodid-palmitinsäure-ester und Silberchlorid in Alkohol. Das Filtrat gibt nach dem Einengen weisse Nadeln der gesuchten Verbindung. Wird um 100° herum weich und flüssig, fließt erst um 110° herum ab.

0,00643 gr Subst. gaben 0,01624 gr CO_2 und 0,00702 gr H_2O

0,02401 gr Subst. gaben 0,00792 gr AgCl

$\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{NCl}$ Ber. C 69,17 H 12,08 Cl 8,17 %

Gef. „ 68,87 „ 12,23 „ 8,16 %

d,l-Phenylalanin-cholinjodid-stearinsäure-ester.

3 gr Phenylalanin-cholinjodid und 3 gr Stearinsäurechlorid werden unter Feuchtigkeitsabschluss drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten extrahiert man die Masse mit absolutem Äther und krystallisiert den ungelösten Anteil aus heissem Alkohol um. Man gewinnt so den Phenylalanin-cholinjodid-stearinsäure-ester in fast weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Smp. $124\text{--}125^{\circ}$. Löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, weniger in der Kälte.

0,00395 gr Subst. gaben 0,00891 gr CO_2 und 0,00319 gr H_2O

0,01943 gr Subst. gaben 0,00779 gr AgJ

$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{NJ}$ Ber. C 61,28 H 9,27 J 21,61 %

Gef. „ 61,54 „ 9,03 „ 21,67 %

d,l-Phenylalanin-cholinchlorid-stearinsäure-ester.

Aus dem Phenylalanin-cholinjodid-stearinsäure-ester (1 gr) durch Umsatz mit Silberchlorid (2,5 gr) in alkoholischer Lösung. Nach dem Einengen krystallisiert der Phenylalanin-cholinchlorid-stearinsäure-ester in weissen, blumenkohlartigen Krystallaggregaten. Schwer löslich in

kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in der Hitze. Smp. unscharf; bei ca. 147° fängt die Substanz an zu sintern und zu schmelzen, erst bei 172° fließt die Schmelze zusammen.

0,00608 gr Subst. gaben 0,01620 gr CO₂ und 0,00597 gr H₂O

0,01650 gr Subst. gaben 0,00482 gr AgCl

C₃₀H₅₄O₂NCl Ber. C 72,61 H 10,97 Cl 7,14 %

Gef. „ 72,69 „ 10,97 „ 7,23 %

d,l-Phenylalanin-cholinjodid-palmitinsäure-ester.

Die Verbindung wird analog den oben beschriebenen aus Phenylalanin-cholinjodid und Palmitinsäurechlorid erhalten. Smp. 125°.

0,00737 gr Subst. gaben 0,01623 gr CO₂ und 0,00588 gr H₂O

0,02253 gr Subst. gaben 0,55 cm³ N₂ (16°, 726 mm)

0,01867 gr Subst. gaben 0,00781 gr AgJ

C₂₈H₅₀O₂NJ Ber. C 60,12 H 9,01 N 2,50 J 22,70 %

Gef. „ 60,08 „ 8,92 „ 2,79 „ 22,61 %

d,l-Phenylalanin-cholinchlorid-palmitinsäure-ester.

Aus dem entsprechenden Jodid und Silberchlorid. Weisse Krystallnadelbüschel. Sintert und schmilzt bei 147°, bei 172° fließt die Schmelze unter Gasentwicklung zusammen.

0,00608 gr Subst. gaben 0,01607 gr CO₂ und 0,00590 gr H₂O

0,01920 gr Subst. gaben 0,00577 gr AgCl

C₂₈H₅₀O₂NCl Ber. C 71,88 H 10,78 Cl 7,58 %

Gef. „ 72,10 „ 10,85 „ 7,43 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Nickels

von

V. Kohlschütter und H. Schödl.

(23. V. 22.)

I. Einleitung.

Die elektrolytischen Niederschläge der Metalle der Eisengruppe besitzen in ihrem Innern Spannungen, die besonders beim Nickel häufig deutlich durch ein Abblättern zutage treten, und ihre Bildung ist ausserdem gekennzeichnet durch ein abnorm hohes Abscheidungs-potential, wobei eine Änderung der Bedingungen die beiden besonderen Erscheinungen mitunter gleichzeitig zum Verschwinden bringt. Ausgehend von diesen Tatsachen und der Vermutung, dass zwischen ihnen ein ursächlicher Zusammenhang bestehe, haben *Kohlschütter* und *Vuilleumier*¹⁾ den Abscheidungsvorgang des Nickels in seinen Anfangsstadien untersucht, indem sie die inneren Spannungen des abgeschiedenen Metalls auf eine biegsame Kathode übertrugen und die mechanischen Veränderungen des Niederschlags während seiner Bildung mit Hilfe eines „Kontraktometers“ verfolgten. Es zeigte sich, dass der Nickelniederschlag vom ersten Augenblick seiner Entstehung an eine Kontraktion erfährt, woraus sie schlossen, dass zwei Vorgänge unmittelbar aufeinander folgen: die Fixierung einer dispersen Metallhaut auf der Kathode und ihre nachträgliche Zusammenziehung. Im übrigen hängen Verlauf und Gesamtwert der Kontraktion ausser von den speziellen elektrochemischen und physikalischen Bedingungen in charakteristischer Weise von der Beschaffenheit des Elektrolyten ab. Die Gesamtheit der Erscheinungen wurde in folgender Weise gedeutet: An der Kathode bildet sich als Vorstufe der Gasentwicklung, die in solchen Nickellösungen mindestens zu Beginn der Elektrolyse die Metallabscheidung begleitet, eine Gashaut, in der sich, als in einem u. U. stark viscosen Medium, das Nickel in hochdisperser Form niederschlägt, während es hernach eine Strukturänderung erfährt, die als

¹⁾ Z. El. Ch. 24, 300 (1918).

„Sammelkrystallisation“ angesehen werden kann¹⁾ und zu einer Kontraktion der Schicht führen muss; da nun der elektrolytische Lösungsdruck der ersten hochdispersen Form grösser sein muss als derjenige des dichten Metalls, ist zugleich auch eine Ursache für die anormale Polarisierung bei der Nickelabscheidung gegeben.

Stäger²⁾ fand dann, dass durch Einwirkung von Depolarisatoren und Temperaturerhöhung, die ebenfalls das Abscheidungspotential herabsetzt, eine deutliche Strukturänderung und starke Verminderung der Kontraktionsfähigkeit erreicht wird. Als besonders günstiges Beeinflussungsmittel erwies sich Wechselstrom, der, der Kathode überlagert, an Stelle eines braunstichigen, glatten, stark schrumpfenden Überzuges ohne erkennbare Struktur einen metallisch glänzenden, schuppigen Niederschlag entstehen liess. Der Effekt liess sich als Folge einer Verminderung der Wasserstoffbelastung der Elektrode verstehen und wurde vorläufig als solcher angesprochen.

Es war zu erwarten, dass durch eine eingehendere Untersuchung erstens der strukturellen Verhältnisse in den unter verschiedenen Bedingungen abgeschiedenen Niederschlägen und zweitens der unter denselben Bedingungen auftretenden Polarisierungen ein weiterer Aufschluss über den vermuteten Zusammenhang zwischen der Abscheidungsform, die sich vor allem in der Kontraktionsfähigkeit äussert, und dem Abscheidungspotential zu gewinnen sei. Diese Gegenstände berühren einerseits die Rolle, die der an der Kathode gleichzeitig zur Entladung kommende Wasserstoff für das Verhalten und die Eigenschaften des Elektrolytnickels spielt, und anderseits die Ursachen der mechanischen Veränderungen, die sich in den Nickelschichten bemerkbar machen, sowie schliesslich die Frage nach der Natur der Überspannung.

Die Polarisationserscheinungen werden in der nachfolgenden Arbeit behandelt; die vorliegende betrifft die Struktur von Niederschlägen, die — im Sinne der früher entwickelten Vorstellung gesprochen — bei fehlender bzw. in nur schwach ausgebildeter Gashaut gebildet wurden, und solche, die in einer unter relativ hohem Druck stehenden Haut entstanden waren; d. h. experimentell ausgedrückt, es wurden Niederschläge untersucht, die mit und ohne Wechselstromüberlagerung erzeugt waren.

¹⁾ *Kohlschütter*, *Helv.* **3**, 614 (1920).

²⁾ *Helv.* **3**, 584 (1920).

II. Versuche.

A. Verwendete Lösungen.

Für die Auswahl der Elektrolyte waren die bisherigen Erfahrungen über die Veränderungsfähigkeit der aus ihnen entstehenden Niederschläge massgebend; es kamen Lösungen, in denen das erzeugte Nickel einen sehr geringen, und andere, in denen es einen grossen Kontraktometereffekt gibt, zur Verwendung, nämlich:

1. n. Nickelchlorid, 0,01-n. Salzsäure;
2. n. Nickelchlorid, n. Ammoniumchlorid;
3. gesättigte Lösung von Nickel-Ammonium-Sulfat mit Bodenkörper;
4. n. Nickelsulfat, 0,5 % Borsäure;
5. n. Nickelsulfat, 0,5 % Borsäure, 14 gr Natriumacetat im Liter.

Die Lösungen wurden aus sorgfältig bereiteten Stammlösungen grösserer Konzentration hergestellt, in denen weder Cu^{++} , Zn^{++} noch Fe^{+++} nachweisbar waren; die meisten waren frei von Co^{++} , einige enthielten solches in geringer Menge, doch übte dies keinen erkennbaren Einfluss auf die Kontraktion aus.

B. Form der Nickelabscheidungen auf Platinelektroden.

Für die kontraktometrischen Versuche wurde der zuerst von *Vuilleumier* gebrauchte, von *Stüger* vervollkommnete Apparat benutzt, hinsichtlich dessen Einrichtung und Handhabung auf die angeführten Arbeiten verwiesen wird. Da der Kontraktometereffekt durch diese sichergestellt und seine Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen des Metalls genügend bekannt war, wurde jetzt die Aufmerksamkeit vor allem auf die Form, insbesondere auf die mikroskopische Beschaffenheit der bei bestimmten Umständen erzeugten Niederschläge gerichtet, und die Feststellung der Kontraktion mehr als Identifizierungsmittel herangezogen. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt; die freie Oberfläche der Platin-kathode des Kontraktometers betrug 6 cm^2 . Das benutzte Blech wies infolge des langen Gebrauches und der infolgedessen häufig wiederholten mechanischen Vorbehandlung Strichlinien auf, die hernach auch in den Niederschlägen zum Vorschein kamen und das photographische Bild der Oberflächen beeinträchtigten, die Versuche aber selbst nicht

erkennbar störten. Als Gleichstromanode wie als Wechselstromhilfs-elektrode kamen vernickelte Nickeldrähte von 4 mm Durchmesser zur Verwendung; beide lagen symmetrisch der Kathode gegenüber an der Wand der Elektrolysezelle; dafür, dass auf diese Weise eine gleichmässige Verteilung erreicht wurde, sprach das Aussehen der stets einheitlich überzogenen Kathoden. Der Gleichstrom wurde an einem Gefälldraht abgenommen, als Wechselstrom der Strom des städtischen Netzes von 40 Perioden benutzt, dessen Spannung durch einen Stufentransformator herabgesetzt wurde. In beiden Stromkreisen lagen die erforderlichen Präzisionsstrommesser und sonstigen Hilfsinstrumente; das Voltmeter zur Messung der Klemmenspannung lag abschaltbar zwischen der Kathode und der Gleichstromanode.

1. Kontraktion und Struktur des Nickels aus n. Nickelchlorid, 0,01-n. Salzsäurelösung.

In den folgenden Tabellen gibt die erste Spalte jedes Versuches die Zeit nach Beginn der Elektrolyse, die zweite die vom Zeiger des Kontraktometers zurückgelegten Skalenteile, die dritte die Differenz für je zwei Ablesungen, die vierte die Klemmenspannung in Volt. (Tab. I, Vers. 1—4.)

Tabelle I.

Nr. 1				Nr. 2			
$D_K - Gl. = 5 \text{ MA/cm}^2$ Photogr. 1 Fig. 1				$D_K - Gl. = 10 \text{ MA/cm}^2$ Fig. 1			
0'	0	0	0,76	0'	0	0	0,9
5	1,5	1,5	0,79	5	3,5	3,5	0,99
10	1,7	0,2	0,81	10	5,5	2,0	0,98
15	2,2	0,5	0,84	15	6,5	1	1,0
20	3,7	1,5	0,85	22	9,5	3	1,02
25	5	1,3	0,86				
Nr. 3				Nr. 4			
$D_K - Gl. = 18 \text{ MA/cm}^2$				$D_K - Gl. = 5 \text{ MA/cm}^2$ $Gl'strom : W'str. = 1 : 4$			
0'	0	0	1,21	0'	0	0	0,68
5	9,5	9,5	1,39	5	0,2	0,2	0,69
10	11,3	1,8	1,50	10	0	-0,2	0,70
11,5	25,8	13,5	1,51	17	0	0,71	
15	26,8	1,0	1,53				
Schluss der Elektrolyse							
17 4,2 Sprung zurück							

Während der ganzen Versuchsdauer entwickelte sich Wasserstoff, der sich in grossen Blasen von der Elektrode ablöste. Die in den Versuchen 1 und 2 zu beobachtende Unregelmässigkeit im Gange der Kontraktion kann dahin aufgefasst werden, dass es in den wasserstoffentwickelnden Lösungen nicht zur Ausbildung einer stabilen Gas-haut von gleichmässiger Beschaffenheit kommt, sondern die sich an wechselnden Stellen ablösenden Gasblasen gewissermassen Lücken in sie hineinreissen, wodurch die Viscosität gering und die Möglichkeit zur Ausbildung von Stellen weniger kontraktionsfähiger Abscheidungen gegeben wird.

Die Nickelniederschläge sahen für das unbewaffnete Auge hell metallisch glänzend aus und zeigten unter dem Mikroskop bei schwächerer Vergrösserung eine feinschuppige Struktur, wie sie durch Photographie 1 (Tafel I) veranschaulicht wird. Die hier wie bei allen Photos von Niederschlägen auf der Platin-kontraktometerkathode zu beobachtenden hellen Striche rühren von den Glättungsritzern der Unterlage her.

Bei grösserer Stromdichte (Versuch Nr. 3) war die Wasserstoffentwicklung stark und es trat eine sprunghafte Kontraktion zwischen 10 und 11,5' auf. Gleich nach Schluss der Elektrolyse wanderte der Zeiger auf Skalenteil 25 und von hier durch einen Sprung auf 4,2 zurück; beim Wiedereinschalten bewegte er sich abermals vorwärts, sprang wieder auf ca. 26, um beim Abstellen erneut auf 5 zurückzukehren. Dieser ungewohnte Vorgang liess sich beliebig oft hervorrufen; immer trat der Sprung an ungefähr gleicher Stelle auf. Die Ursache der Erscheinung zeigte sich beim Herausnehmen des Kontraktometers: die Elektrode war mit einer zusammenhängenden grünen Haut von Nickelhydroxyd überzogen, von der offenbar in diesem Falle die Kontraktion hauptsächlich ausging; nach dem Abstellen des Stromes wurde durch hinduzudiffundierende H^+ -Ionen der Zusammenhalt der grünen Haut gelöst und beim Wiederfliessen des Stromes von neuem hergestellt. Beim vorsichtigen Ablösen der grünen Haut mit verdünnter Salzsäure kam der Nickelniederschlag zum Vorschein, der unter dem Mikroskop die gleiche Struktur zeigte, die Photographie 1 (Tafel I) veranschaulicht. Auch bei dem Wechselstromversuch Nr. 4 zeigte sich die Elektrode nach dem Herausnehmen mit einer äusserst feinen grünlichen Haut bedeckt; die Struktur des darunterliegenden Nickels glich der bei den vorhergehenden Versuchen erhaltenen. In keinem dieser Versuche hatte das Nickel etwa dunkle Streifen oder dergl., stets sah es vollkommen metallisch aus und bedeckte gleichmässig die Elektrode.

Die beiden Versuche sind aus zwei Gründen von Interesse. Einmal zeigen sie, dass trotz einer gegenüber den folgenden Versuchen höheren H^+ -Konzentration bei verhältnismässig geringer Erhöhung der Gleichstromdichte und ebenso schon bei geringer Wechselstromdichte die Wasserstoffausscheidung derart vermehrt wird, dass es an der Elektrode zur Abscheidung von Hydroxyd kommt; in Elektrolyten, die ärmer an H^+ -Ionen sind (besonders in dem Doppelchlorid), treten erst bei relativ hoher Wechselstromdichte grüne Schichten auf der Elektrode auf. Zum andern geben sie ein Beispiel für die Empfindlichkeit und Sicherheit, mit der das Kontraktometer Vorgänge in Schichten auf der Elektrode zum Vorschein bringt.

2. Kontraktion und Struktur des bei Kohlendioxydbeladung der Kathode niedergeschlagenen Nickels.

Wenn nach der dargelegten Auffassung eine Wasserstoffhaut für die Entstehung kontrahierbarer Metallschichten verantwortlich ist, so war zu erwarten, dass eine andere Gasschicht eine ähnliche Wirkung ausüben würde, da letztere ja nur eine solche des Mediums und nicht der spezifischen chemischen Natur sein soll; es sollte also bei an und für sich schwacher Ausbildung der Wasserstoffschicht oder bei ihrer Unterdrückung durch Depolarisation ein anderes Gas die Funktion jener übernehmen können. Eine Prüfung dieser Folgerung schien am ehesten durch Verwendung von Kohlendioxyd möglich, da von diesem kein schädlicher chemischer Einfluss auf den Elektrolyten und das abzuscheidende Nickel zu befürchten war. Bei den folgenden Versuchen wurden deshalb Lösung und Elektrode durch Einleiten von gereinigtem Kohlendioxyd an diesem gesättigt.

a) Versuche in n. Nickelchlorid, 0,01-n. Salzsäurelösung.

Auch bei diesen Versuchen fand Wasserstoffentwicklung statt, doch war auf keinem Niederschlag auch nur eine Spur von grünen Abscheidungen zu bemerken; beide waren hell und metallisch glänzend.

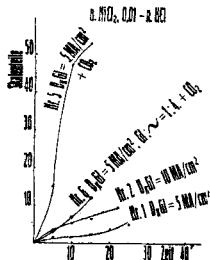


Fig. 1.

Die Zusammenstellung der Versuche in Fig. 1 lässt erkennen, dass das Kohlendioxyd wirklich den erwarteten Einfluss zu haben scheint. Die Photographien 2 und 3 (Tafel I) zeigen ausserdem, dass auch in diesem Falle noch eine schuppige oder fleckweise Bedeckung der Elektrode erfolgt, woraus zu schliessen ist, dass die Kontraktion vielleicht nicht immer mit der Ausbildung einer gleichförmigen Schicht einherzugehen braucht, sobald nur der Zusammenhang der Schicht über die ganze Fläche erhalten bleibt.

b) Versuche in n. Nickelchlorid-n. Ammonchloridlösung.

In diesen Lösungen zeigen sich schon ohne Kohlendioxyd-beladung grössere Unterschiede in der Ausbildungsform der Gleich- und Wechselstromniederschläge. Die ersteren haben bei unmittelbarer Betrachtung einen Stich ins Braune und lassen unter dem Mikroskop bei schwächerer Vergrösserung keine besondere Struktur mehr erkennen, wie die Photographien 4 und 6 (Tafel I) zeigen; sie bilden vielmehr einen glatten Überzug auf dem Kontraktometer, alle seine Unebenheiten vollkommen abbildend, so dass gerade die das Bild beeinträchtigenden Ritzungen der Unterlage die Feinheit der Niederschlagsstruktur erkennen lassen.

Während mit Gleichstrom allein nur in den ersten Minuten sichtbare Gasentwicklung zu erkennen war, fand eine solche bei Überlagerung von Wechselstrom mit steigender Stromdichte in zunehmendem Masse statt und zwar während der ganzen Dauer der Elektrolyse. Die Wechselstromniederschläge sahen durchweg hell metallisch glänzend aus und waren nie mit grünlichen Abscheidungen überzogen. Unter dem Mikroskop zeigten sie bei schwächerer Vergrösserung alle eine schuppige Struktur (siehe Photographien 5 und 7, Tafel I), nicht unähnlich derjenigen der Niederschläge aus Wasserstoff entwickelnden Lösungen ohne Beeinflussung durch Kohlendioxyd. Die zugehörigen Kontraktionen sind in den Figuren 2 und 3 zusammengefasst; der Einfluss des überlagerten Wechselstromes zeigt sich auch hier deutlich.

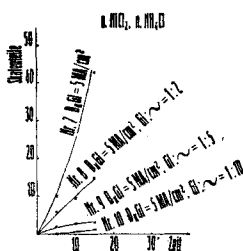


Fig. 2.

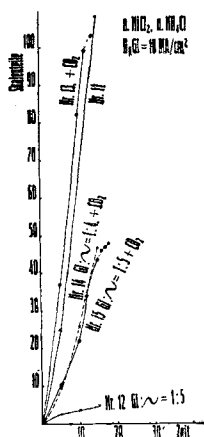
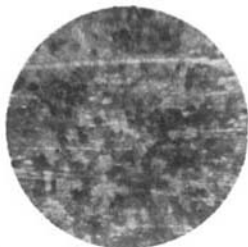


Fig. 3.

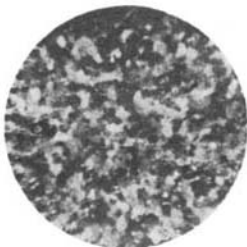
$\text{NiCl}_2, \text{HCl}$

$\text{NiCl}_2, \text{HCl}; -\text{CO}_2\text{-beladung}$

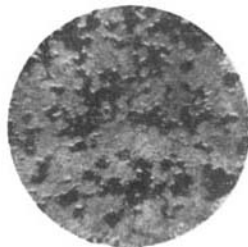
$\text{NiCl}_2, \text{HCl}; -\text{CO}_2\text{-beladung}$



1. Gl: 5 MA/cm²



2. Gl: 5 MA/cm²

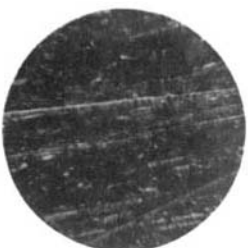


3. Gl: 5 MA/cm² Gl: W = 1: 4

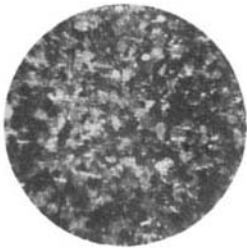
$\text{NiCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{NiCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$

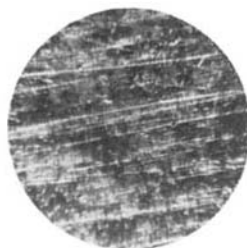
$\text{NiCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$



4. Gl: 5 MA/cm²



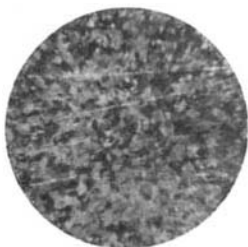
5. Gl: 5 MA/cm² Gl: W = 1: 2



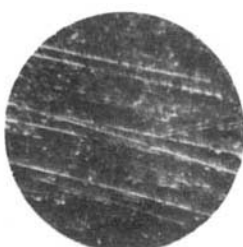
6. Gl: 10 MA/cm²

$\text{NiCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$

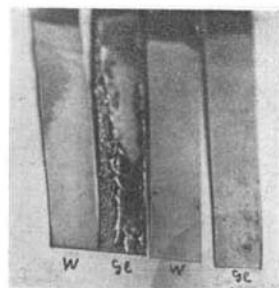
$\text{NiCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CO}_2\text{-beladung}$



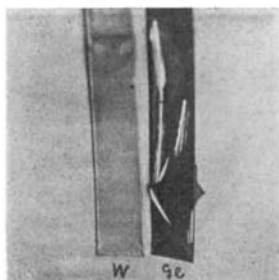
7. Gl: 10 MA/cm²
Gl: W = 1: 5



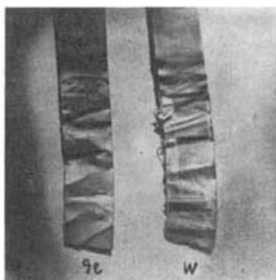
8. Gl: 10 MA/cm²
Gl: W = 1: 4



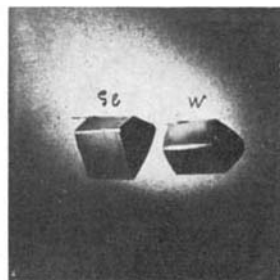
9. Gl: 10 MA/cm² Gl: 5 MA/cm²
Gl: W = 1: 6 Gl: W = 1: 3



10. Gl: 10 MA/cm²
Gl: W = 1: 2



11. Gl: 10 MA/cm²
Gl: W = 1: 2



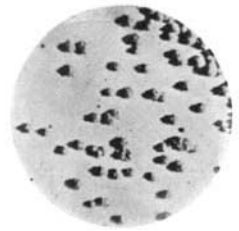
12. Gl: 10 MA/cm²
Gl: W = 1: 7



13. Gl: 2,5 MA/cm²; 10'



14. Gl: 2,5 MA/cm²;
Gl: W = 1: 6; 10'



15. Gl: 7,5 MA/cm²

Rand einer Rührfigur nach
innen und aussen



16. Gl: 2,5 MA/cm²; 20'



17. Gl: 2,5 MA/cm²;
Gl: W = 1: 2; 20'

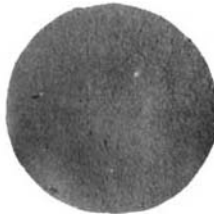


18. Gl: 7,5 MA/cm²
Gl: W = 1: 3

Inneres einer Rührfigur



19. Gl: 5 MA/cm²



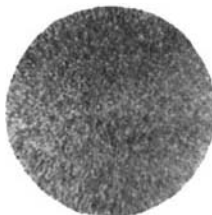
20. Gl: 5 MA/cm²;
Gl: W = 1: 1



21. Gl: 10 MA/cm²;
Gl: W = 1: 5



22. Gl: 5 MA cm²



23. Gl: 5 MA/cm²; Gl: W = 1: 5



24. Gl: 7,5 MA/cm²

Tafel II zu

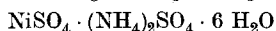
V. Kohlschütter und H. Schödl: Über die Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Nickels.

Bei Versuch 13 war die Elektrode und Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt; aus seiner Kurve in Fig. 3 ist ersichtlich, dass auch hier die Kontraktion verstärkt ist. Bei den Versuchen 14 und 15 wurde ausserdem Wechselstrom überlagert; beide Niederschläge waren, von blossem Auge betrachtet, braunstichig und bei schwächerer mikroskopischer Vergrösserung nicht auflösbar; sie sahen in allem vollkommen gleich aus, wie die in der gleichen Lösung erhaltenen Gleichstromniederschläge, was auch ein Vergleich von Photographie 8, Tafel I (Vers. 14) mit Photographie 6, Tafel I (Versuch 11) zeigt. Die Kontraktion war bedeutend verstärkt, obwohl Gasentwicklung stattfand; bei Versuch 15 ging die Kontraktion nach Schluss der Elektrolyse sogar noch weiter, was bei Wechselstromüberlagerung ohne Kohlendioxyd sonst nie eintrat. Bei stärkerer mikroskopischer Vergrösserung — ca. 300mal — erwies es sich, dass die schuppenartigen Gebilde, wie sie aus Wasserstoff entwickelnden Lösungen und in anderen bei Überlagerung von Wechselstrom sich bilden, aus Teilchen aufgebaut sind, deren Grösse von derjenigen der kleinsten erkennbaren Teilchen der Gleichstromniederschläge mit grosser Kontraktion nicht erheblich abweichen. Es hat den Anschein, als ob in den beiden verschiedenen Typen von Abscheidungsformen die kleinsten — in den Wechselstromniederschlägen vielleicht ein wenig grösseren — Teilchen nur in verschiedener Weise abgelagert sind, und zwar so, dass bei den Gleichstromniederschlägen ohne merkliche Wasserstoffentwicklung die Lagerung regelmässiger ist. Die Teilchen treten daher auch bei Beleuchtung mit zerstreutem Tageslicht nicht so deutlich hervor; erst bei Sonnen- oder Bogenlichtbeleuchtung lassen sie sich deutlich erkennen, während sie bei den Niederschlägen des andern Typus im zerstreuten Licht bei genügender Vergrösserung leicht erkennbar sind. —

Die Klemmenspannungen waren bei Wechselstromüberlagerung mit und ohne Kohlendioxydbeladung stets um ungefähr 0,15—0,2 Volt niedriger, als bei den entsprechenden Versuchen mit Gleichstrom allein. Da der Wechselstrom nicht über die Anode, sondern vermittels einer Hilfselektrode zugeführt wurde und deshalb den Anodenvorgang ja nicht beeinflusst, kann angenommen werden, dass die Erniedrigung von einer Herabsetzung der kathodischen Polarisation herrührt. Hieraus und aus der Kontrahierbarkeit bei Kohlendioxydbeladung wäre dann zu folgern, dass die Kontraktion in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Polarisation steht, sondern der Wasserstoff allein oder in Kombination mit dem Nickel — in welcher Weise bleibe zunächst dahingestellt — die Polarisation bedingt.

Bei den Versuchen 13 und 15 ging die Kontraktion der Niederschläge auch nach Schluss der Elektrolyse während 2—3 Minuten noch einige Skalenteile weiter; in anderen Elektrolyten aber erreicht sie, wie die folgenden Versuche zeigen, nach Schluss der Elektrolyse noch erheblich grössere Beträge und ist erst nach 5–10 Minuten beendet.

3. Nickelabscheidung aus gesättigter Lösung von



Die Verhältnisse sind in diesem Elektrolyten denen im vorhergehenden ähnlich. Nur in den ersten 3—4 Minuten ist eine geringe Wasserstoffentwicklung zu beobachten; dass diese im Ganzen nicht gross ist, zeigt die bei einigen Versuchen bestimmte Stromausbeute, die ca. 90 % betrug. Die Gleichstrom- und Wechselstromniederschläge sehen, was sowohl die makroskopische als auch die mikroskopische Ausbildungsform betrifft, genau gleich aus wie die entsprechenden aus der Nickelchlorid-Ammoniumchloridlösung.

Um eine Vorstellung über die Dicke der Nickelschichten, die eine oft beträchtliche Durchbiegung des Kontraktometerbleches bewirken, zu bekommen, wurde mit den Daten von Versuch 18 die folgende Überschlagsrechnung durchgeführt. In 20 Minuten wurden hier bei einer Gleichstromdichte von 10 MA/cm² auf der Platinoberfläche von 6 cm² 0,0210 gr Nickel niedergeschlagen, also, bei Voraussetzung gleichmässiger Ablagerung, auf 1 cm² 3,5 mgr Nickel. Nimmt man die mittlere Dichte bei gewöhnlicher Temperatur zu 8,8 an, besitzt mit andern Worten ein Würfel von 1 cm Kantenlänge das Gewicht von 8,8 gr, so folgt für die durchschnittliche Dicke dieser Nickelschicht $\frac{3,5 \times 10}{8800} = 0,0039$ mm, also rund 0,004 mm.

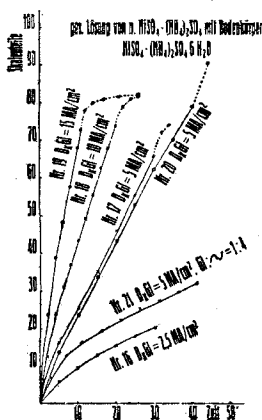


Fig. 4.

Eine Abscheidung von grünen Produkten trat nicht ein. Wie die graphische Darstellung der Versuche in Fig. 4 und ihr Vergleich mit den früheren in Fig. 2 und 3 zeigt, erreicht die Gesamtkontraktion innerhalb gleicher Zeiten und bei vergleichbaren Stromdichten in der Nickelammonsulfatlösung nicht den Betrag derjenigen der entsprechenden Niederschläge in der Nickel-Ammoniumchloridlösung, obgleich ihre Kontraktion nach Abstellen des Stromes bedeutend weiter fortschreitet.

Dieses Weitergehen der Kontraktion nach Schluss der Elektrolyse spricht für die

Auffassung, dass zwei verschiedene Vorgänge sich unmittelbar folgen: die Fixierung einer Haut auf der Kathode und deren nachträgliche Zusammenziehung. Dass die dieser Vorstellung zugrunde liegenden Tatsachen auch bei anderen elektrolytischen Bildungsvorgängen bestehen, zeigt die Untersuchung des Glanzkupfers von *Grube* und *V. Reuss*¹⁾. Dasselbe entsteht bekanntlich durch Elektrolyse gelatinehaltiger schwach saurer Kupfersulfatlösung. Der metallographische Befund beweist, dass bei der Abscheidung immer abwechselnd Schichten von Kupfer und Gelatine auf der Elektrode abgelagert werden. Aus der Beobachtung, dass die Schichten von Gelatine und Kupfer in ruhendem Elektrolyten unter sich und zu der Elektrodenoberfläche parallel angeordnet sind, dagegen beim Rühren des Elektrolyten, also beim Auftreten von Flüssigkeitsströmungen, Verwerfungen der Schichten, die aber in sich parallel bleiben, auftreten, ziehen die genannten Forscher mit Recht den Schluss, dass die Abscheidung in zwei zeitlich getrennten Vorgängen stattfindet. Während des ersten Stadiums wird eine dehnbare Haut gebildet, bestehend aus dem dispersen System Kupfer-Gelatine, in dem die Gelatine als Dispersionsmittel das entladene Kupfer längere Zeit in dispersem Zustande erhält. Der zweite Vorgang besteht in der Verfestigung des Niederschlags, wobei das Kupfer sich zu größeren Teilchen zusammenschliesst und Kupfer und Gelatine sich in Schichten übereinander ablagern.

4. Verhalten von dickeren Nickelschichten auf Platin aus n. Nickelsulfat — 0,5% Borsäurelösung.

Die benutzte Apparatur war die, welche unten bei den langdauernden Elektrolysen, in denen das Nickel auf Kupferelektroden niedergeschlagen wurde, beschrieben ist. Es waren zwei gleiche Zellen hintereinandergeschaltet; die in den Elektrolyten tauchende Fläche der beiden Platinbleche betrug 7 cm². Die Rückseiten waren mit Vaseline bedeckt; die Lösungen wurden gerührt.

Die Gleichstromkathoden waren nach Schluss des Versuches stark gegen die Anode zu verbogen, die mit Wechselstrom überlagerten nicht. Die Gleichstromniederschläge besaßen ein glänzendes Aussehen, die Wechselstromniederschläge sahen mattgrau-metallisch aus wie die unten beschriebenen auf Kupfer. Sie hatten wie diese trotz Rührens an dem unteren Ende der Elektrode eine Zone, in der wenig Nickel,

¹⁾ Z. El. Ch. **27**, 45 (1921).

dafür aber eine geringe Menge grünes Nickelhydroxyd, abgeschieden war. Die Oberfläche der Wechselstromniederschläge war deutlich grobkörnig, doch besaßen die kleinsten unter dem Mikroskop beobachteten individuellen Teilchen fast die gleiche Grösse wie diejenigen der Gleichstromabscheidungen. Die Schuppenstruktur, die bei kürzerer Elektrolysendauer sichtbar war, findet sich hier nicht mehr vor.

C. Abscheidungsformen des Nickels auf Kupferelektroden.

Um eine Vorstellung über den räumlichen Aufbau der unter verschiedenen Bildungsbedingungen entstehenden Nickelschichten zu gewinnen, schien es notwendig, a) die Struktur derselben parallel zur Elektrodenoberfläche, und b) die Struktur senkrecht zur Elektrodenoberfläche, also im Querschnitt, kennen zu lernen. Dies erforderte die Herstellung dickerer Nickelschichten durch längere Elektrolyse und deren Untersuchung nach den Methoden der Metallographie, und dazu war es aus naheliegenden Gründen notwendig, das Nickel auf einem anderen Metall als Platin niederzuschlagen; am geeignetsten erschien Kupfer. Nun ändert sich bekanntlich die Überspannung des Wasserstoffs mit der chemischen Natur des Metalls. Sie besitzt an reinen Kupferflächen grössere Werte als an reinen Nickel- und Platinflächen; — es werden somit Wasserstoffschichten von verschieden starker Ausbildung entstehen können. Wenn nun dieser Haut als dem Bildungsmedium eine Rolle für die Abscheidungsform zuzuschreiben ist, kann die chemische Natur des Elektrodenmaterials eine indirekte Wirkung auf jene ausüben. Es mussten daher zunächst die Nickelniederschläge auf Kupfer mit solchen, die unter gleichen Bedingungen auf Platin hergestellt waren, auf ihre Strukturen verglichen werden. Dass strukturelle Unterschiede durch das Elektrodenmetall auftreten können, beweisen schon Versuche von *Kohlschütter* und *Nägel*¹⁾ über die katalytische Wirksamkeit von Nickelniederschlägen auf die Kohlenoxydspaltung, nach denen Menge und Form des an Nickel gebildeten Kohlenstoffes verschieden ausfällt, je nachdem jenes auf Kupfer oder Platin niedergeschlagen wird.

1. Beschaffenheit dünner Nickelniederschläge auf Kupfer aus n. NiCl_2 -n. NH_4Cl -Lösung und n. NiSO_4 -0,5% H_3BO_3 -Lösung.

Als Elektroden dienten ca. 0,2 mm dicke Kupferblechstreifen von 1 cm Breite und 9 cm Länge, die vor jedem Versuch mit Methyl-

¹⁾ Helv. 4, 45 (1921).

alkohol reduziert und im Vakuum getrocknet wurden; sie tauchten, in 1 cm Entfernung von der Zellenwand, 5 cm tief in den Elektrolyten. Die Abscheidung fand auf beiden Seiten statt; die Stromdichte wurde auf die gesamte in die Lösung tauchende Elektrodenoberfläche berechnet. Zum Vergleiche der Strukturen wurde die der Anode zugewandte Seite benützt, doch erwiesen sich die Abscheidungsformen auf den beiden Seiten nicht merklich voneinander verschieden.

Die Versuche mit der Sulfatlösung wurden in der gleichen Anordnung wie die Kontraktometerversuche ausgeführt; bei den Elektrolysen in den Chloridlösungen waren zwei Zellen hintereinander geschaltet und in der einen über die Kathode Wechselstrom gelagert. Die dazu gebrauchte apparative Einrichtung findet sich bei den länger dauernden Elektrolysen beschrieben. Es wurden viele Niederschläge in den angegebenen Elektrolyten hergestellt und auf ihr Verhalten hin untersucht; die Elektrolysendauer variierte von ca. 5 Sekunden bis 30 Minuten. Die Klemmenspannung war bei Wechselstromüberlagerung stets kleiner als ohne diese bei sonst entsprechenden Bedingungen. Die Gleichstromniederschläge zeigten oft Neigung zum Blättern, die bei Wechselstromüberlagerung gewonnenen dagegen nie. Bei Abscheidungen, die mit $2,5 \text{ MA/cm}^2$ in ca. 10 Sekunden hergestellt wurden, war mit unbewaffnetem Auge nur ein Hauch von Nickel, unter dem das Kupfer hervor schien, wahrzunehmen, und unter dem Mikroskop bei ca. 300-maliger Vergrösserung überhaupt nur noch das Kupfer zu erkennen; das Nickel hatte sich also sehr gleichmässig demselben aufgelagert.

Auf der Oberfläche von Niederschlägen grösserer Dicke, durch welche die Kupferunterlage nicht mehr durchblickte, liess sich mikroskopisch folgendes erkennen: In den Gleichstromniederschlägen hatte sich das Nickel in gleichmässiger Schicht der Unterlage angelegt; die mit Wechselstromüberlagerung dargestellten dagegen wiesen eine feinkörnige Beschaffenheit auf, welche grössere Krystallite vermuten liess; die schuppenartigen Strukturen aber, die bei den Wechselstromniederschlägen auf Platin auftraten, liessen sich hier in keinem Ausbildungsstadium mehr auffinden. Bei stärkerer Vergrösserung zeigte sich jedoch, dass sowohl die Gleich- als auch die Wechselstromprodukte aus Teilchen aufgebaut sind, deren Durchmesser ungefähr $1,5$ bis 2μ beträgt, und zwar schienen bei letzteren Niederschlägen die Teilchen von grösserem Durchmesser häufiger aufzutreten; ein Auszählen war nicht möglich. Es macht daher den Eindruck, dass in den mit Gleichstrom allein erzeugten Abscheidungen infolge der Wirkung der Wasserstoffhaut die kleinsten Teilchen in regelmässiger Schichtung abgesetzt werden,

während durch Vernichtung bzw. Verminderung der Gasbeladung an der Elektrode mit überlagertem Wechselstrom die Teilchen auf ihr zu unregelmässigen Häufchen aufgeschichtet werden.

Für die Unterschiede, wie sie sich bei schwächerer mikroskopischer Vergrösserung an den Gleich- und Wechselstromniederschlägen erkennen lassen, geben die Photographien 13 (Gl.), 14 (W.) und 16 (Gl.), 17 (W) (Tafel II) ein Beispiel.

2. Beschaffenheit von dickeren Niederschlägen auf Kupfer. Herstellung der Niederschläge.

a) Versuchsanordnung.

Bei jedem Versuche wurden zwei gleiche rechteckige Elektrolysiertröge hintereinander in den Gleichstromkreis geschaltet. Die Kathoden bestanden in beiden aus 1 cm breiten Kupferblechstreifen, die 1 cm von der Wand entfernt 5 cm tief eintauchten; als Anoden dienten 2 cm breite Reinnickelplatten, die ca. 7 cm tief eintauchten und der Wand dicht anlagen. In der einen Zelle war neben der Gleichstromanode eine gleich grosse Hilfselektrode zur Wechselstromüberlagerung angebracht. Besondere Versuche ergaben, dass in Wechselstromzellen ohne Rührung die Temperatur im Verlaufe einer Stunde von 18 auf ca. 30 Grad ansteigen konnte, während sie sich in den Gleichstromzellen nur unwesentlich änderte. Da nun aber Temperaturerhöhung allein schon ähnliche Effekte hervorbringt wie überlagerter Wechselstrom, musste bei länger dauernden Versuchen die Badtemperatur konstant gehalten und der Elektrolyt gerührt werden. Infolgedessen wurden beide Zellen zusammen in ein Wasserbad gebracht, wodurch die Temperatur in den Zellen leicht auf 16 Grad zu halten war; das Thermometer befand sich in der Wechselstromzelle. In beiden Zellen liefen gleichgestaltete direkt gekuppelte Rührer mit gleicher Tourenzahl durch einen Elektromotor angetrieben. Im Gleichstromkreis befand sich ausser dem Milliampèremeter und einer Drosselspule zu seinem Schutz vor Wechselstromstössen ein Kupfercoulometer, da es für die Beurteilung der Niederschläge wünschenswert erschien, die Stromausbeuten zu kennen.

Von der Mitteilung der Einzeldaten wird im Interesse der Raumsparnis abgesehen; es sei aber betont, dass alle Untersuchungen sich auf elektrochemisch genau definierte Niederschläge bezogen.

b) Verwendete Lösungen.

Folgende Elektrolyte kamen zur Anwendung:

1. n. NiCl_2 , n. NH_4Cl .

Hierin wurden Niederschläge bei den Gleichstromdichten = 2,5; 7,5; 10 MA/cm² hergestellt. Das Verhältnis von Gleich- zu Wechselstrom wurde variiert von 1 : 1 bis 1 : 10.

2. n. NiSO_4 , 0,5 % Borsäure, 14 gr Natriumacetat im Liter. Angewandte Stromdichte für Gleichstrom = 7,5 MA/cm².

3. n. NiSO_4 , 0,5 % Borsäure. Angewandte Gleichstromdichte = 10 MA/cm².

In den Elektrolyten 2 und 3 wurde das Verhältnis von Gleich- zu Wechselstrom so weit variiert, als es möglich war, ohne dass eine Hydroxydabscheidung auftrat. In den Chloridlösungen kann ebenso wie in einer Nickel-Ammonium-Sulfatlösung die Wechselstromdichte erheblich mehr gesteigert werden, ohne dass Hydroxydabscheidung an der Kathode eintritt, als in Lösungen, die einen grösseren H⁺-Gehalt besitzen, wie die beiden angeführten Sulfatlösungen.

Der Elektrolyt wurde nach jedem Versuch erneuert. In Lösung 1 betrugen die Stromausbeuten für die Gleichstromzelle 92—98 % und stiegen mit zunehmender Stromdichte etwas an; bei Wechselstromüberlagerung waren sie geringer und nahmen mit abnehmendem Verhältnis von Gleich- und Wechselstrom ab; bei $G : W = 1 : 10$ schwankten sie zwischen 80 und 94 %. Die Klemmenspannung der Wechselstromzelle war je nach der Stromdichte 0,1 bis 0,25 Volt niedriger, als die der Gleichstromzelle, ein Betrag, der zweifellos im wesentlichen der Erniedrigung des Kathodenpotentials zufällt. In den Sulfatlösungen 2 und 3 war die Stromausbeute der Wechselstromzelle wesentlich schlechter als in der Gleichstromzelle; sie sank hier bis auf 25 %. Die acetathaltige Lösung 2 gab bei Gleichstrom beträchtlich höhere Ausbeuten als der Elektrolyt 3 ohne diesen Zusatz, da die anodisch gebildete Säure durch das Acetat abgestumpft wird; die Ausbeuten bei Wechselstromüberlagerung unterschieden sich nicht wesentlich voneinander. Bei sehr lang fortgesetzten Elektrolysen (9—10 h.) sank die Ausbeute stark, weil die anodische Auflösung von Nickel nicht mit der kathodischen Abscheidung Schritt hielt und infolgedessen in zunehmendem Masse anodisch gebildete H⁺-Ionen an der Kathode entladen wurden. Im ganzen schwankten die Ausbeuten in diesen Elektrolyten ziemlich unregelmässig, vielleicht infolge der Depolarisationswirkung des anodisch gebildeten und im Elektrolyten gelösten

Sauerstoffs. Die Klemmenspannung war auch hier bei Wechselstromüberlagerung um 0,1 bis 0,25 Volt erniedrigt. Bei höheren Wechselstromdichten schied sich am unteren Rande der Elektroden meist eine geringe Menge grünen Hydroxyds ab; die Lösungen der Gleichstromzelle reagierten nach den Versuchen gegen Indikatoren stärker sauer als diejenige in der Wechselstromzelle.

3. Makroskopisches Aussehen und mechanische Eigenschaften der dickeren Nickelschichten.

Bei den länger dauernden Elektrolysen kam es auch bei den Gleichstromniederschlägen meistens nicht zum Abblättern des Nickels von seiner Kupferunterlage. Mitunter jedoch trat ohne Änderung an den Versuchsbedingungen ein ziemlich starkes Abrollen des Gleichstromniederschlages ein; auch in diesen Fällen aber waren die im gleichen Stromkreis bei demselben Versuch mit Wechselstromüberlagerung abgeschiedenen Niederschläge immer vollkommen gleich beschaffen wie bei den entsprechenden anderen Versuchen, in denen die Gleichstromprodukte kein Abblättern zeigten. Die Unterschiede im Aussehen veranschaulichen die beiden Photographien 9 und 10 (Tafel I).

Die aus der Chloridlösung gewonnenen Gleichstromniederschläge sind im allgemeinen sehr gleichmässig. Die Oberfläche sieht matt hellgrau aus, nur bei den blätternden erhält sie mitunter einen Stich ins Braune, verbunden mit einem schwachen Glanze. An den Rändern und in der Fläche am unteren Ende der Elektrode zeigen sich oft kleine rundliche oder traubige Auswüchse, zwischen welchen die Nickeloberfläche im auffallenden Licht einen schwachen Glanz mit hellgrauer Farbe besitzt. An der Grenze Nickel – Kupfer befindet sich bei vielen Niederschlägen eine ca. 3 mm breite braune Zone, die nach dem Kupfer hin noch mit einem ca. 0,5 mm breiten hell metallisch glänzenden Streifen abschliesst. Die Wechselstromniederschläge unterscheiden sich im Aussehen deutlich von den mit Gleichstrom allein erhaltenen. Sie besitzen vom Verhältnis Gleichstrom : Wechselstrom = 1 : 2 an meistens einen samtartigen Glanz, der in einer körnig rauhen Ausbildung der Oberfläche seine Ursache hat. An der Grenze Nickel – Kupfer schliessen die Wechselstromprodukte nach dem Kupfer hin meistens mit einer glatten, hell metallisch glänzenden Zone von ca. 0,5 mm Breite ab.

Die aus den Sulfatlösungen erhaltenen Produkte sehen gänzlich anders aus, vor allem sind sie nicht von so gleichmässiger Beschaffenheit. Die Gleichstromniederschläge zeigen, wenn auch nicht

an allen Teilen gleich stark, eine glänzende Oberfläche mit einem Stich ins Braune; an den Rändern finden sich kleine rundliche Auswüchse. Die Wechselstromniederschläge sind bei niedriger Wechselstromdichte wenigstens stellenweise oft noch glänzend. Mit abnehmendem Verhältnis von Gleich- zu Wechselstrom macht sich immer mehr eine matte, rauhe Beschaffenheit der Oberfläche geltend, die aber oft ausgedehnte glatte Stellen von brauner bis grauer Farbe enthält. Bei allen Niederschlägen treten mehr oder weniger ähnlich gestaltete Rührfiguren auf, in deren Innerem sich die glatten Stellen befinden, während ausserhalb die rauhen liegen. Bei den Abscheidungen mit höherer Wechselstromdichte bildet sich am untern Ende der Elektrode eine Zone aus, in der weniger, zum Teil gar kein Nickel, dafür aber etwas grünes Hydroxyd und schwarzbraunes Oxyd sich abgesetzt hat. Diese Figuren und Zonen mit geringer Nickelabscheidung fanden sich bei den in Chloridlösung hergestellten Niederschlägen nie vor, obwohl die apparative Anordnung genau die gleiche war; die Ursache für ihre Entstehung muss offenbar im Elektrolyten selbst liegen. An den Rändern der Wechselstromniederschläge treten oft längliche, birnenförmige Bildungen auf; an der Grenze Ni-Cu befindet sich eine glatte, bräunliche Zone.

Sehr auffallend unterscheiden sich die Gleich- und Wechselstromniederschläge beim Biegen auf ihrer Kupferunterlage oder nach der Loslösung von letzterer.

Die Gleichstromniederschläge aus der Chloridlösung brechen schon bei geringer Biegung, während die Wechselstromniederschläge dieses erst bei mehrmaligem Hin- und Herbiegen tun. Photographie 12 (Tafel I) zeigt das Verhalten eines Gleich- und eines Wechselstromniederschlags bei gleich starker Durchbiegung derselben auf ihrer Unterlage. Man sieht deutlich, wie der Wechselstromniederschlag (rechts) ohne Bruch mit dem Kupfer gebogen, der Gleichstromniederschlag (links) in scharfen Kanten gebrochen ist; beim Schneiden mit der Schere zersplittern die Gleichstromprodukte leicht, während die mit Wechselstromüberlagerung gewonnenen sich glatt abschneiden lassen.

Die aus Sulfatlösung niedergeschlagenen Gleichstromprodukte sind etwas weniger spröde als die entsprechenden aus der Chloridlösung; doch brechen auch sie meistens schon bei ein- bis zweimaligem Umbiegen. Die etwas geringere Sprödigkeit dieser Niederschläge wird vielleicht bewirkt durch den depolarisierenden Einfluss des anodisch im Elektrolyten entwickelten Sauerstoffs. Als ausserordentlich biege-

sam erweisen sich die Wechselstromniederschläge und zwar auch an den glatten, weniger körnigen Stellen. Ein beim Verhältnis von Gleichstrom : Wechselstrom = 1 : 2 hergestellter glänzender Nickelniederschlag liess sich, von der Unterlage abgetrennt, wiederholt zusammenfalten wie Papier, ohne zu brechen. Es hat nicht den Anschein, als ob Sprödigkeit und Biegsamkeit in direktem Zusammenhang stehen mit der äusserlich sichtbaren Abscheidungsform, sondern dass ein anderer Faktor hinzutritt, der vielleicht im Wasserstoffgehalt zu suchen ist. Auf die Tatsache, dass trotz Wechselstromüberlagerung glänzende Niederschläge entstehen können, wird bei der Schilderung der mikroskopischen Oberflächenbeschaffenheit noch zurückzukommen sein.

Die Photographie 11 (Tafel I) zeigt links einen Gleichstromniederschlag, der an mehreren Stellen auf sein Verhalten beim Biegen geprüft wurde. Stets brach er beim ersten oder höchstens zweimaligen Zusammenbiegen. Der Wechselstromniederschlag (rechts) liess sich an beliebigen Stellen wiederholt hin und her biegen, ohne zu brechen, wie deutlich zu erkennen ist.

4. Mikroskopische Beschaffenheit der Oberflächen dickerer Nickelschichten.

a) Niederschläge aus der Chlorldösung. -- Bei schwächerer mikroskopischer Vergrösserung zeigen die Gleichstromschichten eine mehr oder weniger feinkörnige Oberfläche. Mit zunehmender Wechselstromüberlagerung tritt eine Vergröberung des Kornes ein, doch nicht in der regelmässigen Weise, dass von zwei Wechselstromniederschlägen immer derjenige das gröbere Metallkorn besitzt, der bei grösserer Wechselstromdichte erzeugt wurde, wenn es auch oft der Fall ist. Die Photographien 19, 20 und 22, 23 (Tafel II) geben eine Vorstellung von den Verhältnissen. Die am Rande und an den untern Enden der Gleichstromniederschläge oft in mehr oder weniger starker Ausbildung auftretenden traubigen Bildungen zeigt die Photographie 15 (Tafel II).

Bei stärkerer mikroskopischer Vergrösserung, bei der sich infolge der Unebenheit keine Aufnahmen der Oberflächenstruktur herstellen liessen, lassen sich kleinste, selbständige Strukturteilchen erkennen, die fast alle gleich gross sind; ihr Durchmesser beträgt im Mittel 1,5 bis 2,2 μ . Ebenso bestehen die traubenförmigen Gebilde oberflächlich aus Teilchen von derselben Grössenordnung.

Die Zone an der Grenze Nickel - Kupferoberfläche, die im Elektrolyten also der Grenzfläche Lösung - Luft entspricht, lässt bei direkter Beleuchtung mit Bogenlicht kleinste Strukturelemente erkennen,

deren Durchmesser ca. 1,5 bis 1,8 μ beträgt, und die offenbar gleichmässiger gelagert sind als in den unter der Lösung entstandenen Teilen des Niederschlages.

Auch bei den Wechselstromniederschlägen sind die einzeln erkennbaren Strukturelemente fast gleich gross, im Mittel 1,8 bis 2,2 μ . Sie sind zu unregelmässig geformten Häufchen aufgeschichtet, die bei schwächerer Vergrösserung den Eindruck von grösseren einheitlichen Krystalliten erwecken. In der Zone des Niederschlages, die an der Grenzfläche Elektrolyt – Luft entstanden ist, scheinen die Teilchen im Mittel etwas kleiner (ca. 1,5 μ) zu sein. Da sie gleichmässiger gelagert sind, als an anderen Stellen der Nickelschicht, reflektieren sie das Licht vollständiger und lassen sich daher ohne Anwendung intensiver Beleuchtung nicht so leicht erkennen.

Dass an der Grenze Lösung – Luft die Nickelschichten eine andere Beschaffenheit aufweisen, als die unter der Lösung gebildeten Anteile, hat offenbar seine Ursache darin, dass die Grenzzonen überhaupt sich in einem anderen Zustand befinden als die inneren Teile der Lösung; wahrscheinlich findet eine Anreicherung kolloider Produkte in ihr statt, welche eine bestimmte regelmässige Kernverteilung verursacht.

b) Niederschläge aus den Sulfatlösungen. — In den Gleichstromniederschlägen lassen sich bei schwächerer Vergrösserung keine Einzelheiten erkennen. Manchmal ist eine feine Körnung der Oberfläche sichtbar und es finden sich in ihr zerstreut kleine rundliche Erhöhungen und halbkugelförmige Vertiefungen an Stellen, wo eine Gasblase gesessen hat. Bei stärkerer Vergrösserung treten auch hier bei Bogenlichtbeleuchtung deutlich kleinste Strukturelemente von 1,4 bis 2 μ Durchmesser hervor, die fast alle gleich gross sind und enger aneinander zu liegen scheinen. Die spärlich auftretenden traubigen Auswüchse sind von gleicher Beschaffenheit wie die der entsprechenden Chloridniederschläge. Dass die kleinsten erkennbaren Strukturteilchen nicht bloss durch die grelle Beleuchtung vorgetäuscht werden, zeigt sich darin, dass sie beim Übergang von der Beobachtung im zerstreuten Tageslicht zur Bogenlichtbeleuchtung ohne Änderung der Einstellung unverändert, aber bedeutend deutlicher hervortreten. Die glänzende Oberfläche der Niederschläge wird jedenfalls durch die gleichmässige, vielleicht engere Lagerung der kleinsten Teilchen bedingt, infolge deren sie das Tageslicht vollkommener zurückwerfen; an einer rauhen, körnigen Oberfläche kommt hingegen nur ungleichgerichtete Reflexion zustande. Am Rande der Gleichstromniederschläge finden sich kugelige Gebilde, die ebenfalls, zum mindesten

in der Oberfläche, aus Teilchen von $1,4$ bis $2\ \mu$ zu bestehen scheinen. — Die Wechselstromniederschläge zeigen Stellen von ähnlicher glatter Beschaffenheit wie sie auf den Gleichstromniederschlägen auftreten, neben rauen und deutlich grobkörnigeren (siehe Photographien 18, 21, 24 (Tafel II); erstere befinden sich im Innern der oben erwähnten Rührfiguren, letztere ausserhalb derselben. Die kleinsten erkennbaren Teilchen der glatten Stellen haben die gleiche Grösse wie die der Gleichstromprodukte. Die bei schwächerer Vergrösserung gröber krystallin erscheinenden Stellen enthalten Strukturelemente von $1,5$ bis $2,2\ \mu$; letztere scheinen häufiger aufzutreten. Die Teilchen der birnenförmigen Bildungen am Rande sind ungefähr ebenso gross; die glatte Zone an der Grenzfläche Lösung – Luft scheint etwas kleinere Teilchen von $1,4$ bis $1,8\ \mu$ zu enthalten, die mehr eben nebeneinander liegen. Da in den Sulfatlösungen bei höheren Wechselstromdichten stellenweise sichtbare Hydroxydabscheidung eintritt, ist zu vermuten, dass kolloidale Zersetzungsprodukte von der Elektrode adsorbiert werden, die ähnlich wie eine Gashaut die glattere Ausbildung der Oberfläche des Niederschlags bewirken. Hierdurch lassen sich die bei Wechselstromüberlagerung in Sulfatlösung zu beobachtende ungleichmässige Ausbildung und die gelegentlich sich einstellenden glänzenden Niederschläge erklären.

5. *Metallographische Untersuchung der dickeren Niederschläge auf Kupfer aus Nickelammoniumchlorid und Nickelsulfat (0,5% Borsäure).*

Die Untersuchung bezog sich auf die Struktur a) parallel und b) senkrecht zur Elektrodenfläche, also im Querschnitt; ferner wurde versucht, auch die Struktur der verschieden geformten Randbildungen zu ermitteln. Hierzu wurden von den Elektroden kleinere Teile mit der Schere abgetrennt. Auch bei sehr vorsichtigem Operieren war dabei nicht zu verhindern, dass die abgeschnittenen Stücke sich etwas verbogen; um eine mechanische Deformation der Niederschläge zu vermeiden, die ihre innere Struktur hätte verändern können, wurde unterlassen, sie wieder ganz gerade zu biegen, sondern die Stücke wurden, wie sie abfielen, in Schellack, der sich in Messinghülsen befand, durch schwaches Aufdrücken eines erwärmten Objektträgers eingebettet. Infolgedessen kamen die zur Elektrodenfläche parallelen Schichten nicht immer genau in die Schliffebene; es wurden mit andern Worten Stellen verschiedener Schichthöhe beobachtet.

Zur Herstellung von Querschliffen erwies es sich als zweckmässiger, das Nickel erst von der Kupferunterlage abzulösen, was

leicht gelang, wenn man die Ränder der Niederschläge abschnitt. Als Ätzflüssigkeit eignete sich am besten verdünnte (ca. 4-n.) Salpetersäure.

Die Schiffe zeigten nach dem Ätzen bei mikroskopischer Betrachtung sowohl bei den Niederschlägen, die mit Gleichstrom allein, wie bei denen, welche mit Wechselstromüberlagerung in Chlorid- oder Sulfatlösung erzeugt wurden, im wesentlichen die gleichen Bilder. *Die Unterschiede in der Aggregation der kleinsten Teilchen, die sich in den Oberflächen erkennen liessen, treten hier nicht mehr hervor.* Charakteristische Photographien herzustellen gelang leider nicht. Von Auge aber liessen sich bei allen Schliffen parallel und senkrecht zur Oberfläche, ebenso wie bei den trauben- und birnenförmigen Randgebilden deutlich die kleinsten individuellen Teilchen wahrnehmen. Ihr Durchmesser betrug ca. 1,4 bis 2,2 μ . Die grösseren Teilchen traten bei den Wechselstromniederschlägen etwas häufiger auf als bei den Gleichstromniederschlägen; in ihrer räumlichen Lage machten sich keine auffälligen Unterschiede bemerkbar; nur an Orten, die glatten und glänzenden Stellen der Oberflächen entsprachen, schienen sie einander etwas näher, und im Querschnitt ebener aufeinander zu liegen. — Hieraus kann geschlossen werden, dass wirklich individuelle Teilchen vorliegen und die in den Schliffen parallel zur Oberfläche und in ihr selbst auftretenden Teilchen nicht etwa bloss die galvanoplastischen Abbildungen derjenigen der Kupferunterlage sind, woran man denken könnte, da die Oberfläche der letzteren Rauheiten von derselben Korngrösse erkennen liess. Im Hinblick auf die Deutung des Kontraktionsvorganges sei noch besonders hervorgehoben, dass in den Querschliffen sich weder bei den Gleichstrom- noch bei den Wechselstromniederschlägen eine Schichtung erkennen liess. *Strukturunterschiede, die den sehr verschiedenen mechanischen Eigenschaften parallel gehen, liessen sich also metallographisch nicht erkennen.*

Bei der grossen Zahl der Teilchen in solchen Nickelschichten können aber feine Unterschiede in der Grösse und besonders in den gegenseitigen Abständen für das Auge unbemerkt werden, während sie in ihrer Gesamtheit doch zu Bedeutung gelangen, weil sie sich summieren. Darauf weist auch die schon erwähnte Beobachtung von Nügeli¹⁾ hin, dass Nickelschichten in ihrem Innern die Kohlenoxydspaltung katalysieren, wenn sie ursprünglich schrumpfungsfähig waren wie die Gleichstromniederschläge, während in Niederschlägen, in denen durch Wechselstromüberlagerung die Schrumpfungsfähigkeit aufgehoben wurde, keine Kohlenoxydspaltung eintritt.

¹⁾ loc. cit.

III. Zusammenfassung der Beobachtungen über die mechanischen und strukturellen Eigenschaften der Nickelniederschläge.

Über die bei den beschriebenen Bedingungen erzeugten Nickelniederschläge kann nunmehr zusammenfassend folgendes ausgesagt werden:

A. Struktur und Kontraktion.

1. Die Kontraktionsfähigkeit der Nickelschichten ist in Wasserstoff-entwickelnden Lösungen gering, doch kann sie durch Erzeugung von Kohlendioxyd-adsorptionsschichten an der Elektrode erhöht werden; in beiden Fällen zeigt sich unter dem Mikroskop eine schuppenartige Bedeckung der Fläche, während diese für das Auge hell metallisch glänzend ist.

2. In Lösungen, die nicht merklich Wasserstoff entwickeln, ist die Kontraktion bedeutend grösser und kann sogar nach Beendigung der Elektrolyse noch etwas weiter gehen. Die Niederschläge sind braunstichig und lassen bei schwächerer mikroskopischer Vergrößerung keine besondere Struktur erkennen. Wechselstromüberlagerung hebt die Kontraktionsfähigkeit nahezu auf; durch Adsorption von Kohlendioxyd wird sie, wenn auch in etwas schwächerer Masse, zurückgegeben. Das makroskopische und mikroskopische Aussehen ist dann dasjenige der Gleichstromprodukte.

3. Die metallographische Untersuchung zeigt, dass die Nickelschichten sämtlich aus kleinsten Teilchen von 1,4–2,2 μ aufgebaut sind, wobei die grösseren bei den Wechselstromniederschlägen häufiger aufzutreten scheinen. Wahrscheinlich liegen jedoch die Teilchen in den Gleichstromschichten auch nach ihrer Kontraktion noch etwas weiter auseinander als bei den Wechselstromprodukten, was sich besonders auch aus den Versuchen von Naegeli¹⁾ über die Kohlenoxydspaltung folgern lässt.

4. Aus diesen Tatsachen kann mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass für die spontane Strukturänderung der Nickelschichten das unmittelbare Bildungsmedium an der Kathode eine ausschlaggebende Rolle spielt. Wenn nämlich eine spezifische Beziehung des Wasserstoffs zum Nickel, etwa die Fähigkeit zur Legierungsbildung, massgebend wäre, sollte starke Kontraktion auch in Lösungen mit grösserem H⁺-Gehalt, in denen Wasserstoff entwickelt wird und das Bildungspotential relativ hoch ist, auftreten. Dass in

¹⁾ loc. cit.

einem anderen Bildungsmedium, z. B. einer Kohlendioxydschicht, die Kontraktion nicht den gleichen Betrag erreicht wie in einer Wasserstoffhaut, lässt sich leicht daraus erklären, dass letztere zufolge der Überspannung unter erhöhtem Druck steht und daher eine grössere Viscosität besitzt als eine blossе Adsorptionshaut.

5. Die besonderen Ausbildungsformen der Schichtoberflächen würden hiernach durch den Zustand ihres Bildungsortes verursacht. Man kann annehmen, dass die Gashaut eine gleichmässige Kernverteilung bewirkt und es so zur Ausbildung glatter, mehr oder weniger spiegelnder Schichten kommt; das Fehlen der Gashaut begünstigt dagegen die Entstehung grösserer regelmässiger Aggregationen, wie sie an der Oberfläche der gröber körnigen Wechselstromniederschläge am deutlichsten zum Vorschein kommen.

6. Da nun einerseits im Innern der dickeren Schichten sich keine wesentlichen strukturellen Unterschiede zwischen den Gleichstrom- und Wechselstromniederschlägen erkennen lassen, während sie an den Oberflächen charakteristisch hervortreten, und da andererseits die Kontraktion vom Beginne der Nickelabscheidung an eintritt, darf gefolgert werden, *dass die kontraktometrisch verfolgbare Strukturänderung sich hauptsächlich in sehr dünnen Oberflächenschichten abspielt* und dass in diesem Sinne die sich dabei betätigenden Kräfte Oberflächenkräfte sind. Weiter wird hierdurch wahrscheinlich gemacht, dass die beobachtbaren Unterschiede in den Oberflächenstrukturen mit der Kontraktion in Zusammenhang stehen. Durch die fortschreitende Nickelabscheidung werden diese aber eingeebnet, so dass sie im Innern dickerer Schichten nicht mehr in gleicher Ausprägung bestehen, jedenfalls im Schliff nicht mehr sichtbar sind.

Die Gesamtheit der zu beobachtenden morphologischen Erscheinungen in Verbindung mit der Kontraktion findet somit ihre Deutung in der Vorstellung, dass sich bei den kontraktionsfähigen Niederschlägen im ersten Stadium zuerst kleinere Teilchen in hochdispenser Form bilden, die im zweiten Stadium des Vorganges sich zu grösseren Aggregaten vereinigen, während bei den nicht kontrahierbaren Niederschlägen infolge des besonderen Zustandes ihres Bildungsortes schon primär grössere Teilchen entstehen, bezw. die primären gleich von vornherein nebeneinander gebildet werden.

B. Biegsamkeit und Sprödigkeit.

Die Gleichstromniederschläge sind spröde und brüchig, und zwar die aus Sulfatlösung gewonnenen etwas weniger als die aus den Chlorid-

lösungen; die Wechselstromniederschläge sind bei gleicher Dicke sehr biegsam, und dies gilt auch für solche, die eine stark glänzende Oberfläche und damit oft parallel gehend eine gewisse Kontraktionsfähigkeit zeigen. *Biegsamkeit und Brüchigkeit scheinen hiernach nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Kontraktionsfähigkeit zu stehen*, die im wesentlichen auf die Teilchengrösse und -anordnung zurückzuführen ist. Dagegen ist wahrscheinlich, dass Wasserstoff, der unter den Bedingungen der reinen Gleichstromelektrolyse reichlicher als bei Wechselstromüberlagerung in die Niederschläge übergeht, die Sprödigkeit verursacht.

In welcher Weise der Wasserstoff aufgenommen wird, kann nach den vorliegenden Beobachtungen nicht entschieden werden. Nach sonstigen Erfahrungen ist möglich, dass er in das Raumgitter des Nickels eintritt und die so veränderten Kryställchen im Sinne der *Tammann'schen* Theorie nicht mehr die Fähigkeit besitzen, sich bei mechanischer Beanspruchung längs Gleitebenen zu verschieben, die den reinen Krystallen zukommt. Andererseits ist bekannt, dass Einschlüsse, die in einem Krystallitgefüge sicher nur die Rolle von Zwischen-substanzen spielen, wie z. B. die Gelatine im Glanzkupfer¹⁾, ebenfalls Brüchigkeit hervorrufen, so dass man daran denken kann, dem im Niederschlag zwischen den Krystalliten eingeschlossenen Wasserstoff oder oberflächlich legierten Krystallschichten die gleiche Rolle zuzuschreiben. Nach Bestimmungen des Wasserstoffgehaltes im Elektrolytnickel²⁾ brauchen die Mengen, die den Effekt hervorrufen können, nur klein zu sein.

Jedenfalls scheint sich zu ergeben, dass für die Eigenschaften der Nickelniederschläge zwei verschiedene Faktoren in ihrem Bildungsprozess massgebend sind, die aber beide auf die Wirkung des Wasserstoffs zurückgehen, so dass die schon früher von *Foerster*³⁾ angegebenen, rein tatsächlichen Zusammenhänge sich durchaus bestätigen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ *Grube und Reuss*, loc. cit.

²⁾ *Römmeler*, Diss. Dresden 1908.

³⁾ *Foerster*, Elektrochemie wässr. Lösungen (1. und 2. Aufl.).

Recherches sur les propriétés physiques du trioxyde de soufre

par

A. Berthoud.

(30. V. 22.)

Ces recherches ont été entreprises il y a déjà plusieurs années en vue de déterminer certaines propriétés du trioxyde de soufre, au sujet desquelles on ne trouve dans la bibliographie que des données incomplètes et souvent peu concordantes. Elles étaient commencées lorsque j'ai eu connaissance des travaux de *Lichty*¹⁾ qui a utilisé, dans son étude, une technique plus perfectionnée que ses devanciers. Elles ont été cependant continuées, car les recherches de *Lichty* ne portent que sur un nombre restreint de propriétés.

Les formes α et β du trioxyde de soufre.

C'est *Marignac*²⁾ qui le premier a émis l'opinion que le trioxyde de soufre existe sous deux formes: la modification α , liquide à la température ordinaire et qui se solidifie vers 17° en cristaux transparents, et la modification β , d'aspect soyeux, qui ne fond pas sous la pression atmosphérique, mais se vaporise à une température suffisamment élevée, en donnant la forme α par condensation des vapeurs.

Cette opinion, appuyée par *Schultz-Sellack*³⁾, fut contredite déjà en 1876, par *Weber*⁴⁾ qui constata qu'en l'absence d'humidité, la modification α se conserve indéfiniment et fut aussi amené à penser que la variété soyeuse est en réalité un produit d'hydratation. Ces observations furent confirmées par *Rebs*, mais non par *Marignac* qui répéta sans succès les expériences de *Weber* et maintint son point de vue. L'existence de la forme β a été affirmée plus récemment par *Oddo*⁵⁾ qui prétend avoir observé sa formation à partir du trioxyde de soufre complètement exempt d'eau.

¹⁾ Am. Soc. **34**, 1441 (1912).

²⁾ Arch. Gen. **22**, 225 (1853); [2] **52**, 236 (1875).

³⁾ Bl. [2] **14**, 154 (1870); B. **3**, 215 (1870).

⁴⁾ Pogg. Ann. **159**, 313 (1876); B. **19**, 3187 (1886).

⁵⁾ G. **31**, II. 158 (1901).

Oddo a exécuté aussi des déterminations du poids moléculaire des deux modifications du trioxyde de soufre, dissous dans l'oxychlorure de phosphore. Il est arrivé à la conclusion que la modification α correspond à la formule SO_3 , tandis que la modification β est le polymère S_2O_6 . Ce résultat qui a passé dans tous les traités de chimie, m'a toujours paru des plus invraisemblables et il était dans mon programme initial de répéter ces mesures. Les travaux de *Lichty* qui tranchent la question m'y ont fait renoncer; ils ont montré que les conclusions d'*Oddo* sont effectivement erronées. En solution dans l'oxychlorure de phosphore, les deux formes ont le même poids moléculaire et s'identifient.

Malgré les observations de *Weber* et de *Rebs* et bien que, en telle matière, ce soient les résultats positifs qui importent surtout, il est généralement admis aujourd'hui que le trioxyde de soufre existe sous deux aspects, sans qu'il y ait différence de composition, que la forme β n'est qu'une modification stable dont la formation est favorisée par la présence d'humidité. Au cours de ces recherches, des observations ont été faites qui sont en contradiction flagrante avec cette manière de voir.

Depuis quatre ans, je conserve des tubes qui contiennent les deux formes α et β en contact. La formation de la seconde s'est faite au début en quelques jours. Suivant la température de la salle, la substance α est solide ou fondue, mais la proportion des deux formes reste invariable.

Ce fait me paraît exclure absolument l'hypothèse que la substance d'aspect soyeux n'est qu'une variété du trioxyde de soufre, dont la formation exige un simple amorçage. On ne comprendrait pas, s'il en était ainsi, que la transformation s'arrête totalement bien que les deux formes soient en présence. La supposition la plus vraisemblable est que ce qu'on appelle la forme β est bien, conformément à l'idée de *Weber*, un produit d'hydratation. On s'explique ainsi que lorsque la totalité de l'eau contenue dans une préparation est entrée en combinaison, le reste du trioxyde de soufre se conserve indéfiniment sans altération.

Ce qui est remarquable et tout à fait inattendu, c'est la quantité d'eau extrêmement petite qui entre dans la composition de cet hydrate et qui suffit pour entraîner un changement profond des propriétés. Il est naturellement très difficile de formuler des appréciations à ce sujet. Le lecteur pourra se rendre compte, par la description des méthodes de remplissage, des précautions minutieuses qui ont été prises

pour éviter l'humidité. Et cependant, dans aucun cas, je n'ai obtenu un produit complètement exempt de substance β . Je suis enclin à penser qu'elle ne contient pas une molécule d'eau pour un millier de molécules SO_3 , et peut être beaucoup moins.

Il ne me paraît d'ailleurs pas exclu que la nature du verre ait une influence sur la formation des cristaux β . Je crois avoir constaté que leur proportion est particulièrement élevée dans les tubes étroits, où la surface du verre est considérable pour un volume donné. Mais il ne s'agit pas là d'une preuve indiscutable et des expériences de nature à trancher la question n'ont pas été faites.

Il est à remarquer enfin que l'hydrate β n'est pas un composé doué de propriétés bien définies. Voici quelques observations qui justifient cette manière de voir.

Un flacon scellé contenant du trioxyde de soufre, tel qu'il est fourni par *Kahlbaum*, a été chauffé doucement dans un bain d'huile. La fusion commence vers 55° . La température étant ensuite maintenue constante, la quantité de liquide a augmenté pendant 24 heures environ, puis est restée à peu près invariable pendant plusieurs jours. Une élévation de température à 68° a produit la fusion d'une plus grande quantité de substance et un nouvel état d'équilibre s'est établi.

Des observations analogues ont été faites à plusieurs reprises. Pour obtenir une fusion totale, il faut atteindre une température de 80° à 90° .

Dans un de ces essais, une partie de la substance ayant sublimé, il a suffi d'une température de 35° pour fondre ces cristaux. Fréquemment il se forme pendant les distillations, dans les récipients où la vapeur est condensée, des filaments qui fondent également dans le voisinage de 35° . Je ne puis affirmer cependant qu'il s'agit là d'une modification nouvelle bien définie, car j'ai observé aussi des points de fusion plus élevés (par ex. 43°). Tout porte à admettre que la substance présente une série ininterrompue d'états correspondant vraisemblablement à des degrés d'hydratation différents et caractérisés par des points de fusion variables d'une manière continue.

Les phénomènes observés dans la vaporisation de la substance β confirment cette opinion.

Pour distiller, sous pression constante, la totalité d'une préparation β , il faut élever la température de plus en plus, à mesure que la quantité de matière diminue. Quelques essais de mesure de la tension des vapeurs ont révélé des difficultés assez grandes, qui tiennent à la nature de la substance, et n'ont pas été poursuivis. Il est très

probable d'ailleurs que différents échantillons de matière fourniraient des résultats peu concordants. Les observations qui ont été faites indiquent toutefois, sans doute possible, que la tension des vapeurs diminue à mesure que la distillation progresse.

Il est donc bien établi que les propriétés de la substance β sont mal définies.

Remplissage des tubes.

Le trioxyde de soufre qui a été utilisé provenait de la maison *Kahlbaum*.

Le remplissage des tubes présente des difficultés particulières, car aucune graisse ne résiste à l'action des vapeurs du trioxyde de soufre. Après quelques tâtonnements, un dispositif représenté dans la figure 1 a été adopté. Il permet d'opérer le remplissage proprement dit dans un appareil complètement en verre soudé et dépourvu de robinets. Toutes les parties de l'appareil ont été, avant montage, soigneusement lavées à l'acide azotique concentré, puis à l'eau distillée.

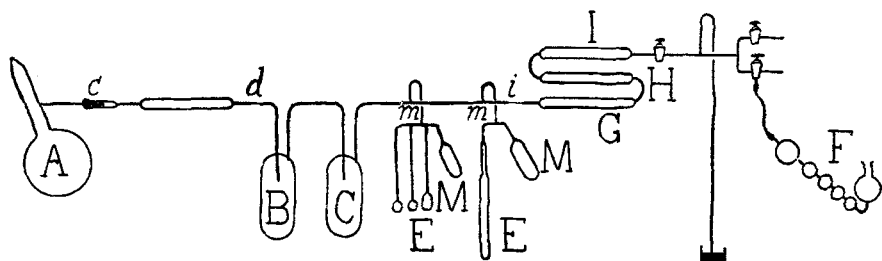


Fig. 1.

Au début des opérations, l'appareil était scellé en *c* et il a été procédé à une dessiccation soignée. Après avoir fait le vide avec une pompe à mercure, toutes les parties de l'appareil ont été chauffées fortement à la flamme. L'air a été ensuite lentement réintroduit après s'être desséché en traversant les tubes contenant de l'acide sulfurique concentré (*F*) et du pentoxyde de phosphore (*G*). Ces opérations ont été répétées à trois reprises. Après avoir laissé rentrer l'air une dernière fois, l'extrémité du tube *c* a été cassée. Le ballon *A* contenant le trioxyde de soufre a été fixé, comme il est indiqué dans la figure, par un tampon d'amiante recouvert extérieurement de cire à cacheter. Un vide partiel a été fait ensuite dans l'appareil, le ballon *A* étant refroidi

dans de la glace (pression quelques centimètres de mercure). Les tubes *H* et *I* contenant, le premier, du carbonate de sodium déshydraté et le second, de l'hydrate de sodium concassé, avaient pour but essentiel d'absorber les vapeurs du trioxyde de soufre et les empêcher d'atteindre la pompe. Toute la partie droite de l'appareil a été alors séparée au moyen du chalumeau, en *i*, où le tube avait été préalablement étiré, puis le trioxyde de soufre a été distillé et ses vapeurs condensées, après avoir traversé le tube à pentoxyde de phosphore, dans le réservoir *B*, maintenu dans l'eau froide. Cette opération finie, la partie gauche de l'appareil a été détachée en *d* au moyen du chalumeau. Une partie du trioxyde de soufre a été ensuite distillée de *B* en *C*, puis de là dans les réservoirs *M*. Enfin les groupes de tubes *E* ont été détachés au chalumeau en *m*. Il suffisait ensuite de faire passer la substance par distillation, du réservoir *M* dans les tubes.

Avant de procéder au remplissage définitif, les tubes ont été soumis à un lavage répété. Après avoir été remplis par distillation, ils étaient inclinés et éventuellement chauffés de manière à déverser leur contenu dans le réservoir *M*. A cette occasion, il a été observé que la présence d'un peu de pentoxyde de phosphore dans les tubes *M* est sans utilité, contrairement à ce que j'avais supposé d'abord. Pour que le lavage soit efficace, le mieux est de laisser, entre chaque opération, l'appareil reposer pendant un jour avec le trioxyde de soufre en *M* et de n'employer pour les lavages que la partie restée liquide. D'ailleurs, même en procédant ainsi et après une dizaine de lavages ou même un plus grand nombre, je n'ai presque jamais obtenu dans les tubes du trioxyde de soufre restant absolument limpide et ne se transformant pas partiellement en composé β . Il a été constaté que celui-ci apparaît assez régulièrement aux mêmes endroits, où doivent se trouver des germes très difficiles à éliminer.

Remarquons enfin qu'il y a avantage à remplir en même temps le plus grand nombre possible de tubes, car l'appareil, dont la construction est laborieuse, ne peut être utilisé qu'une seule fois. La formation de l'acide sulfurique qui accompagne la rentrée de l'air, quand l'opération est terminée, oblige à un démontage complet.

Point de fusion du trioxyde de soufre.

Le point de fusion a été déterminé en chauffant très lentement, dans un grand becher rempli d'eau, la substance enfermée dans un tube scellé. La température, mesurée avec un thermomètre *Baudin*

divisé en $0,1^{\circ}$ et contrôlé, a été maintenue longtemps à $16,83^{\circ}$ sans qu'on observe la fusion, qui se produit très lentement à $16,88^{\circ}$. Le point de fusion est donc compris entre ces deux limites. On peut donc admettre

$$16,85^{\circ} \pm 0,02.$$

On trouve dans la bibliographie des données peu concordantes sur cette constante. Le résultat obtenu coïncide presque exactement avec celui de *Lichty* ($16,79^{\circ}$).

Je n'ai pas constaté une variation du point de fusion après plusieurs fusions et solidifications répétés. Les observations de *Marignac* à ce sujet sont certainement erronées.

Température d'ébullition, tension des vapeurs et pression critique.

La température d'ébullition sous la pression atmosphérique a été déterminée dans un petit appareil complètement en verre soudé, représenté dans la figure 2.

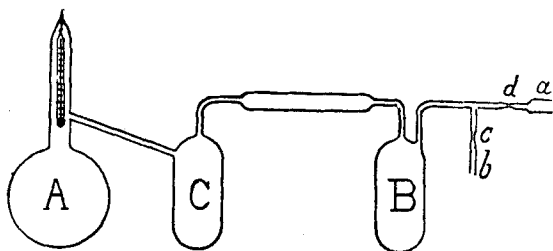


Fig. 2.

Pour introduire la substance dans le ballon *A*, il a été procédé de la manière suivante.

Un récipient contenant du trioxyde de soufre et dont le col se continuait par un tube de verre, fut réuni au tube *a* par un joint d'amiante et de cire à cacheter, puis l'appareil fut relié à la pompe par le tube *b*, pour effectuer un vide partiel. Le tube *b* fut ensuite scellé en *c*, le trioxyde de soufre amené par distillation dans le récipient *B* et l'appareil scellé en *d*. Après avoir laissé le trioxyde de soufre se solidifier et prendre la forme β , il fut distillé de *B* en *C* à travers le tube à pentoxyde de phosphore, en laissant en *B* un résidu moins volatil. Le passage de la substance de *C* en *A* fut effectuée de la même manière. L'air fut ensuite lentement réintroduit dans l'appareil en cassant le tube *b* préalablement étiré en capillaire.

La plus grande partie du trioxyde de soufre ainsi amené dans le ballon *A* restait liquide et a conservé cet état pendant les opérations dont il va être question et qui ont duré plusieurs jours.

Pendant la détermination du point d'ébullition, et pour éviter le désagrément des vapeurs du trioxyde de soufre, le tube *a* était réuni à un flacon contenant de l'acide sulfurique. Le ballon *A* était chauffé dans un bain d'huile et la température était lue à un petit thermomètre de *Geissler* (divisé en $\frac{1}{5}$ de degré), suspendu par un fil de platine scellé dans le verre.

Tout le trioxyde de soufre liquide a distillé à une température remarquablement constante, égale à 43,84° pour une pression de 733,2 mm de mercure.

Le même dispositif, contenant le même trioxyde de soufre, a été employé pour déterminer la courbe des tensions de vapeurs entre les températures de 24° et 48°. Le liquide était ramené de *C* en *A* en inclinant l'appareil qui était ensuite relié au dispositif généralement utilisé pour déterminer un point d'ébullition sous pression différente de celle de l'air extérieur. La pression était mesurée par un simple manomètre à air libre, avec échelle de bois, divisée en millimètres.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

Tableau I

Tension des vapeurs du SO₂ liquide.

Température	Pression	Température	Pression
°	mm	°	mm
24,0	240,5	29,8	592,0
25,0	253,5	41,4	643,7
27,8	302,0	42,2	678
30,45	352,0	43,68	726,5
33,4	421,0	45,4	793,8
34,8	454,0	45,6	796,3
36,6	500,0	47,8	887,2
37,8	534,7		

Par interpolation, on trouve comme température d'ébullition sous pression de 760 mm:

$$t_{eb} = 44,52^{\circ}$$

La courbe des tensions établie d'après les résultats obtenus est tout à fait régulière. Elle est représentée assez exactement par la relation :

$$\log. p = \frac{-2314}{T} + 10,17,$$

dont nous nous servirons plus tard pour calculer la chaleur de vaporisation que nous avons particulièrement en vue dans ces déterminations.

La tension des vapeurs a été mesurée aussi à différentes températures, jusqu'au point critique, par la méthode du thermo-manomètre utilisée par *Pellaton*¹⁾ dans l'étude du chlore et que j'ai appliquée aussi dans mes recherches sur les amines et les chlorures d'alcyles²⁾.

Il suffit de rappeler que dans cette méthode, le manomètre est représenté par un thermomètre suffisamment sensible, placé dans un tube contenant la substance à étudier et dont la partie supérieure est introduite dans un bain porté à la température voulue. La pression agissant sur le réservoir du thermomètre, maintenu à température constante, fait monter le mercure dans le capillaire et peut ainsi être mesurée, si l'instrument a été préalablement étalonné comme manomètre.

Le trioxyde de soufre se solidifiant vers 17°, le réservoir du thermo-manomètre ne pouvait être placé dans de la glace. J'ai utilisé le point de transformation du sulfate de sodium (32°, 383). Le sel était placé dans un récipient de *Dewar*, recouvert d'un tampon d'ouate. On obtient ainsi une température tout à fait constante pendant plusieurs heures, à la condition d'éliminer la majeure partie de l'eau libérée dans la déshydratation du $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, de manière à obtenir une bouillie relativement épaisse.

L'extrémité supérieure du tube était chauffé dans de l'huile, contenue dans un récipient en verre muni d'un agitateur et chauffé électriquement par un courant passant dans un fil enroulé à l'extérieur. L'enveloppe d'amianté était percée de deux ouvertures, permettant, avec un éclairage convenable, d'observer le phénomène critique. La température était déterminée au moyen d'un thermomètre *Baudin* permettant d'apprécier facilement le dixième de degré. Les corrections pour la colonne émergente ont été faites aussi exactement que possible, en tenant compte séparément de la partie du thermomètre située au-dessus du couvercle du bain et entre le couvercle et la surface du liquide.

¹⁾ J. Ch. phys. 13, 426 (1915).

²⁾ J. Ch. phys. 15, 3 (1917).

Les lectures au thermo-manomètre se faisaient à la lunette, pour éviter l'erreur de parallaxe. Le thermo-manomètre a été étalonné au moyen de l'ammoniaque dont la courbe des tensions de vapeur a été soigneusement déterminée par *Keyes et Brownlee*¹⁾, en procédant comme dans les mesures de pression. L'ammoniaque a été préparé par action de la chaux vive sur le chlorure d'ammonium pur de *Kahlbaum*, et le remplissage des tubes a été effectué de la même manière que dans mes recherches sur quelques propriétés de l'ammoniaque.

Dans ces mesures, j'ai rencontré des difficultés résultant de l'impossibilité de se procurer, pendant la guerre, des tubes de bonne qualité. Plusieurs ont sauté, soit pendant les mesures proprement dites, soit pendant l'étalonnage. J'utilisais, au début, des tubes de diamètre uniforme qui doivent naturellement être assez larges pour contenir le thermomètre. Dans ces conditions, la partie du tube contenue dans le bouchon par lequel il pénètre dans le bain, est une région de moindre résistance, en raison de la différence de température entre l'air extérieur et le bain. Pour éviter cet inconvénient, j'ai ensuite scellé au large tube contenant le thermo-manomètre, un autre tube de diamètre plus faible qui seul pénètre dans le bain.

Les résultats de la seule série de mesures qui aient été effectuées dans de bonnes conditions sont données dans le tableau II.

Tableau II
Tension des vapeurs du SO_3 liquide.

Température	Pression	Température	Pression
°	atm.	°	atm.
98,2	9,2	205,4	66,9
134,5	18,7	211,3	73,5
159,1	30,4	216,9	80,4
179,9	43,9	218,2	83,6 app. mén.
192,6	55,2	218,3	84,0 disp. mén.

Le thermo-manomètre employé est un thermomètre *Baudin* divisé en 0,1°. Il a été étalonné par M. *Bellenot*. La ligne obtenue en portant les hauteurs du fil de mercure en abscisses et les pressions correspondantes en ordonnées, n'est pas absolument droite. Elle présente une faible incurvation, indiquant que la compressibilité du réservoir diminue

¹⁾ Am. Soc. **40**, 25 (1918).

quand la pression augmente. Elle a été tracée à une grande échelle et les tensions du trioxyde de soufre ont été déduites de ce graphique. Le coefficient angulaire moyen de la ligne était de 1,021 et variait de 1,00, dans la partie inférieure, à 1,05 vers l'extrémité supérieure. Une division correspondait donc à une atmosphère environ.

La courbe des tensions du trioxyde de soufre que j'ai tracée est très régulière. Presque tous les points ont été déterminés plusieurs fois, en montant et en descendant; les écarts entre les lectures sont généralement inférieurs à 0,3 atm. L'erreur probable d'une lecture isolée ne serait donc pas supérieure à ce chiffre. La précision est un peu diminuée dans le voisinage du point critique où la courbe des tensions est très rapidement ascendante. Nous verrons dans le paragraphe suivant que les erreurs dans la mesure de la température ne doivent pas avoir beaucoup dépassé 0,1°, correspondant à une différence de 0,2 atmosphère.

Une autre série de mesures, faites avec un thermo-manomètre qui a sauté pendant l'étalonnage, a donné des points qui se placent assez bien sur la courbe des tensions obtenue (écart maximum 0,5 atm.), mais il est préférable d'en faire abstraction, car ils sont moins sûrs.

La pression critique a été observée au moment de l'apparition et de la disparition du ménisque, soit à deux températures différentes de 0,1°. La valeur la plus probable est la moyenne:

$$p_c = 83,8 \text{ atm.}$$

Température critique.

La température critique a été déterminée au cours des deux séries de mesures des tensions de vapeurs dont il vient d'être question. Les résultats obtenus sont les suivants:

Disparition du ménisque: I. 218,3°; II. 218,2°.

Apparition du ménisque: I. 218,2°; II. 218,1°.

Les conditions dans lesquelles ces mesures ont été faites exigeaient une correction assez élevée pour la colonne émergente. Il a donc paru utile de les contrôler par des déterminations indépendantes de la température critique.

Des essais ont été faits au moyen d'une étuve à air du type bien connu, avec plusieurs enveloppes concentriques. Les résultats n'ont pas été bons. Indépendamment de l'inertie de l'appareil vis-à-vis des variations de température et de la lenteur avec laquelle le tube de *Naterer* et le thermomètre se mettent en équilibre thermique avec l'air ambiant,

il est très difficile d'obtenir une température uniforme dans l'enceinte interne. Si le thermomètre et le tube ne sont pas en contact, ils ne prennent pas la même température et celle-ci n'est pas uniforme dans tout le tube de *Naterer*, ce qui se manifeste, dans le voisinage du point critique, par des courants de convection très visibles.

Je suis enclin à penser que les données inexactes qu'on trouve dans la bibliographie concernant la température critique tiennent pour une bonne part à l'emploi du bain d'air qui devrait être abandonné toutes les fois que cela est possible.

Finalement j'ai utilisé un simple bain d'huile contenu dans un grand becher et dans lequel plongeait le tube de *Naterer*, fixé à une baguette de verre. Les résultats ont été très concordants et les inconvénients signalés sont supprimés. Le thermomètre employé (*Baudin* divisé en $\frac{1}{5}$ de degré) n'était pas le même que dans les mesures de la tension des vapeurs.

Avec un tube convenablement rempli, la disparition du ménisque se faisait régulièrement à $218,4^{\circ}$ et l'apparition à $218,3^{\circ}$.

Ces résultats concordent assez bien avec ceux donnés plus haut. Ils sont cependant plus sûrs, car la correction de la colonne émergente était beaucoup plus faible. On peut donc admettre :

$$t_c = 218,3^{\circ}$$

La température critique du trioxyde de soufre a déjà été déterminée par *Schenk*¹⁾ qui a trouvé 216° .

Densité.

La densité du trioxyde de soufre a été l'objet de deux séries de mesures.

Dans la première, les densités du trioxyde de soufre liquide ont été déterminées à différentes températures, entre 17° et 55° , au moyen d'un pycnomètre formé d'un réservoir auquel était fixé un tube capillaire portant une division en millimètres. L'instrument a été calibré au mercure. La capacité du réservoir était d'environ 3 cm^3 et le volume moyen d'une division de $0,002233 \text{ cm}^3$. Une erreur de lecture de $\frac{1}{10}$ de division entraînait donc un écart d'un peu moins d'un dix-millième dans le calcul de la densité. Le poids du trioxyde de soufre a été déterminé en pesant l'instrument rempli, puis vide, en prenant les précautions d'usage. Ramené au vide, il était égal à $6,4153 \text{ gr}^2$).

¹⁾ A. 316, 1 (1901).

²⁾ Le verre du pycnomètre, ainsi que les deux tubes utilisés dans la mesure des densités orthobares a été pris dans un lot dont le coefficient de dilatation cubique a été déterminé et trouvé égal à $0,0000239$.

Le tableau III contient les résultats obtenus.

Les chiffres de la 5^{me} colonne ont été obtenus par une interpolation graphique. La 6^{me} contient les coefficients de dilatation pour les intervalles successifs de 5°.

Tableau III.
Densités et coefficients de dilatation du SO₃.

Température	Volumes	Densités	Température	Densités	coeff. de dilatation
0			0		
17	3,3113	1,9372	20	1,9255	0,00223
19,3	3,3269	1,9284	25	1,9040	0,00230
21,6	3,3428	1,9191	30	1,8819	0,00241
23,2	3,3561	1,9115	35	1,8588	0,00263
26,8	3,3828	1,8965	40	1,8335	0,00275
31,05	3,4172	1,8774	45	1,8090	0,00288
36,05	3,4648	1,8514	50	1,7812	0,00280
42,9	3,5256	1,8197	55	1,7552	
50,7	3,6083	1,7780			
55,0	3,6551	1,7552			

Lichty a obtenu des densités d'environ un millième plus faibles, mais ses coefficients de dilatation concordent bien avec ceux qui figurent dans le tableau III.

Dans une autre série de mesures, les densités orthobares du trioxyde de soufre liquide et gazeux ont été déterminées à différentes températures, jusque dans le voisinage du point critique.

La méthode adoptée est celle de *Young*¹⁾, modifiée par *Ter-Gazarian*²⁾. Elle consiste, comme on sait, à remplir d'abord convenablement deux tubes gradués se terminant par une ampoule, dont la capacité est, pour l'un d'eux, égale au tiers environ du volume total et à la moitié, pour l'autre. Connaissant le poids de substance contenu dans chaque tube, il suffit de mesurer à différentes températures le volume occupé, dans chacun d'eux, par le liquide et par la vapeur. Les densités *D* et *d* des deux phases se calculent par les formules:

$$D = \frac{V_1 M_1 - V_2 M_2}{v_2 V_1 - v_1 V_2} \text{ et } d = \frac{v_2 M_1 - v_1 M_2}{v_2 V_1 - v_1 V_2},$$

¹⁾ Soc. 59, 37 (1901).

²⁾ J. Ch. phys. 4, 140 (1906).

où M_1 et M_2 représentent les poids de la substance, V_1 , V_2 , v_1 et v_2 , les volumes du liquide et de la vapeur.

Les tubes employés étaient ceux qui ont déjà servi aux déterminations des densités orthobares de l'ammoniaque¹⁾ et dont l'étalonnage a été effectué soigneusement au mercure. Le dispositif utilisé pour les chauffer était également le même. Des mesures ont été faites à la température d'ébullition de l'eau, du chlorobenzène, du bromobenzène et de l'aniline, sous la pression atmosphérique. Ces liquides ont été préalablement purifiés et passaient à la distillation dans un intervalle de quelques centièmes de degré. Pour les températures les plus élevées, j'ai employé la naphthaline en ébullition sous pressions réduites. Les températures ont été déduites de la courbe des tensions de vapeur déterminée par *J. M. Crafts*²⁾.

Le poids du trioxyde de soufre contenu dans les tubes a été calculé d'après le volume mesuré à 17° et la densité, déterminée au pycnomètre, comme il vient d'être dit. Les résultats ont été contrôlés en pesant les tubes remplis, puis après les avoir vidés. Les poids ainsi trouvés se sont montrés trop faibles d'environ 0,5 mgr pour chaque tube, ce qui correspond à une erreur de lecture d'à peu près une division et d'un peu moins d'un millième pour la densité. N'étant pas absolument sûr de n'avoir perdu aucun fragment du verre en ouvrant les tubes, j'ai admis les poids trouvés par le calcul. ($M_1 = 0,9011$; $M_2 = 0,4002$.)

Les résultats sont consignés dans le tableau IV.

Tableau IV.
Densités orthobares du SO_3 .

Températures		D	d
°	mm		
98,74 Eau	726,5	1,541	0,023
130,5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	728,0	1,421	0,047
154,6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	730,8	1,326	0,071
182,6 Aniline	725,0	1,182	0,148
192,7 Naphtaline	412,0	1,111	0,194
197,2 „	467,1	1,055	0,236
205,3 „	568,5	1,006	0,271
209,6 „	629,5	0,960	0,307
212,1 „	668,2	0,921	0,333
214,3 „	702,2	0,901	0,365

¹⁾ J. Ch. phys. 16, 429 (1918); Helv. 1, 84 (1918).

²⁾ J. Ch. phys. 11, 429 (1913).

Les variations de la densité en fonction de la température présentent des anomalies qui ont d'ailleurs déjà été aperçues en partie par *Schultz-Sellack* et par *Lichty* et auxquelles nous aurons à revenir. Qu'il suffise de remarquer ici que le diamètre de la courbe des densités orthobares, soit la ligne obtenue en portant en abscisses les températures et en ordonnées les moyennes $(D + d) : 2$, de la densité du liquide et de la vapeur, n'est pas rectiligne, comme dans la plupart des substances étudiées jusqu'ici, mais présente une faible courbure. Dans le voisinage du point critique, il devient sensiblement horizontal. Les mesures ayant été faites jusque très près de ce point, la densité critique peut être obtenue par extrapolation avec une exactitude suffisante. On trouve ainsi:

$$d_c = 0,633$$

Tension superficielle.

La tension superficielle a été mesurée par la méthode des ascensions capillaires au moyen du dispositif imaginé par *Ramsay* et *Shields*. Le diamètre du capillaire déterminé micrométriquement et d'après le poids d'un index de mercure de longueur exactement mesurée était égal à 0,03241 cm. Les observations ont été faites à la température du laboratoire et dans les vapeurs du sulfure de carbone et du benzène bouillant sous la pression atmosphérique. Les températures étaient lues sur un thermomètre *Baudin* divisé en 0,1°, et les hauteurs des ascensions capillaires, au moyen d'un cathétomètre permettant d'apprécier le centième de millimètre.

Le tableau V donne les résultats obtenus.

Tableau V.
Tension superficielle.

Temp.	h en cm	$h + \frac{r}{3}$	D liq.	d vap.	γ	$(Mv)^{2/3} \gamma$	K
0							
19,0	1,105	1,116	1,9295	00,008	34,17	409,5	1,52
44,9	1,022	1,033	1,8000	0,0031	29,47	370,2	2,00
78,0	0,872	0,883	1,635	0,009	22,63	303,9	

La 6^{me} colonne contient la tension superficielle en ergs/cm, la 7^{me}, l'énergie superficielle moléculaire et la 8^{me}, la constante d'Eötvös, donnée par la relation:

$$K = \frac{\Delta[(Mv)^{2/3} \gamma]}{\Delta t}$$

Pour l'intervalle de température compris entre 19° et 78° , elle est égale à 1,79.

Discussion des résultats et conclusions.

Chaleur de vaporisation et règle de Trouton. — La courbe de la tension des vapeurs permet de calculer la chaleur de vaporisation. Nous avons vu qu'elle est représentée par la formule:

$$\log p = \frac{-2314}{T} + 10,17$$

On en déduit par différentiation:

$$\frac{dp}{p} = \frac{2314}{0,4343 T^2} dT$$

On a, d'autre part, si les lois des gaz parfaits s'appliquent à la vapeur saturante¹⁾:

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT$$

où L représente la chaleur moléculaire de vaporisation. En identifiant ces deux égalités, on obtient:

$$L = \frac{2314 \cdot 1,985}{0,4343} = 10580 \text{ cal.}$$

La relation:

$$L = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2},$$

appliquée aux intervalles 25° et $34,8^{\circ}$ ou $34,8^{\circ}$ et $43,68^{\circ}$, donne $L = 10400$ cal. et $L = 10300$ cal.

Ces nombres concordent bien. L'abaissement de la chaleur de vaporisation à mesure que la température s'élève est à prévoir.

Le rapport de *Trouton*, pour les liquides normaux, dont le point d'ébullition est voisin de celui du trioxyde de soufre, prend une valeur sensiblement constante et égale à 21. Dans le cas du trioxyde de soufre, si on admet 10300 cal. comme chaleur de vaporisation au point d'ébullition, il est égal à:

$$\frac{L}{T} = \frac{10300}{273 + 44,5} = 32,5$$

¹⁾ Cette supposition est justifiée, car la densité des vapeurs déterminée par *Schultz-Sellack* (loc. cit.) et par *Perman* (Proc. R. Soc., **48**, 57 (1890) à diverses pressions, jusqu'à une atmosphère, correspond bien à la formule SO_3 .

Cette valeur est anormale et l'une des plus élevées qu'on ait jamais observée. On peut en conclure, non seulement que le trioxyde de soufre liquide est associé, mais encore que la chaleur de dissociation des molécules complexes est très élevée et que, par conséquent, d'après le principe de l'équilibre mobile, le degré de dissociation diminue rapidement quand la température s'élève¹⁾.

Cette conclusion est corroborée par les autres propriétés du trioxyde de soufre.

Relation de van der Waals. — D'après *van der Waals*, la tension des vapeurs d'un liquide normal varie avec la température suivant la relation :

$$\log \frac{p_c}{p} = f \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right),$$

où f est une constante voisine de 3. Pour les substances associées, ce coefficient est plus élevé et varie avec la température. Dans le cas du trioxyde de soufre, il prend les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{cccccc} T = 297^{\circ}; & 217,5^{\circ}; & 99,1^{\circ}; & 407,4^{\circ}; & 432^{\circ}; & 453^{\circ}. \\ f = 3,66; & 3,49; & 3,00; & 3,09; & 3,15; & 3,29. \end{array}$$

La relation de *van der Waals* peut être mise sous la forme :

$$\log \frac{p_1}{p_2} = f \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right)$$

Appliquée à l'intervalle de température compris entre 24° et 55° , pour lequel nous avons des données très exactes, cette égalité donne $f = 7,41$, nombre extrêmement élevé indiquant une association décroissant rapidement quand la température s'élève²⁾.

Tension superficielle. — La complexité moléculaire du trioxyde de soufre liquide est aussi mise en évidence par la valeur du coefficient d'*Eötvös*, notablement inférieur au nombre 2,1, qui caractérise les liquides normaux. Le coefficient d'association, calculé par la formule de *Ramsay* et *Shields* :

$$K = \left(\frac{2,12}{K} \right)^{3/2}$$

prend les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ccc} \text{Intervalle: } 19^{\circ}\text{—}44,9^{\circ}; & 44,9^{\circ}\text{—}78,0^{\circ}; & 19^{\circ}\text{—}78^{\circ} \\ k = & 1,65 & 1,10 & 1,28 \end{array}$$

¹⁾ Comparer *A. Berthoud*, J. Ch. phys. **15**, 28 (1917).

²⁾ Voir à ce sujet, *A. Berthoud*, J. Ch. phys. **16**, 258 (1918).

A 78°, le coefficient K est déjà presque normal. Pour l'intervalle compris entre une température donnée T et le point critique, il peut être calculé par la relation empirique:

$$K = \frac{(Mv)^{2/3} \gamma}{(T_c - d) - T},$$

où d est ordinairement voisin de 6°. On obtient ainsi, entre 78° et la température critique, 2,30, soit une valeur supérieure à la moyenne pour les liquides normaux. On sait que le cas n'est pas isolé et il y a là une raison de n'accorder qu'une très faible confiance au calcul du coefficient d'association fondé sur la relation de *Ramsay et Shields*.

Dilatation et règle du diamètre rectiligne de Matthias. Le coefficient de dilatation qui dans les liquides normaux croît régulièrement

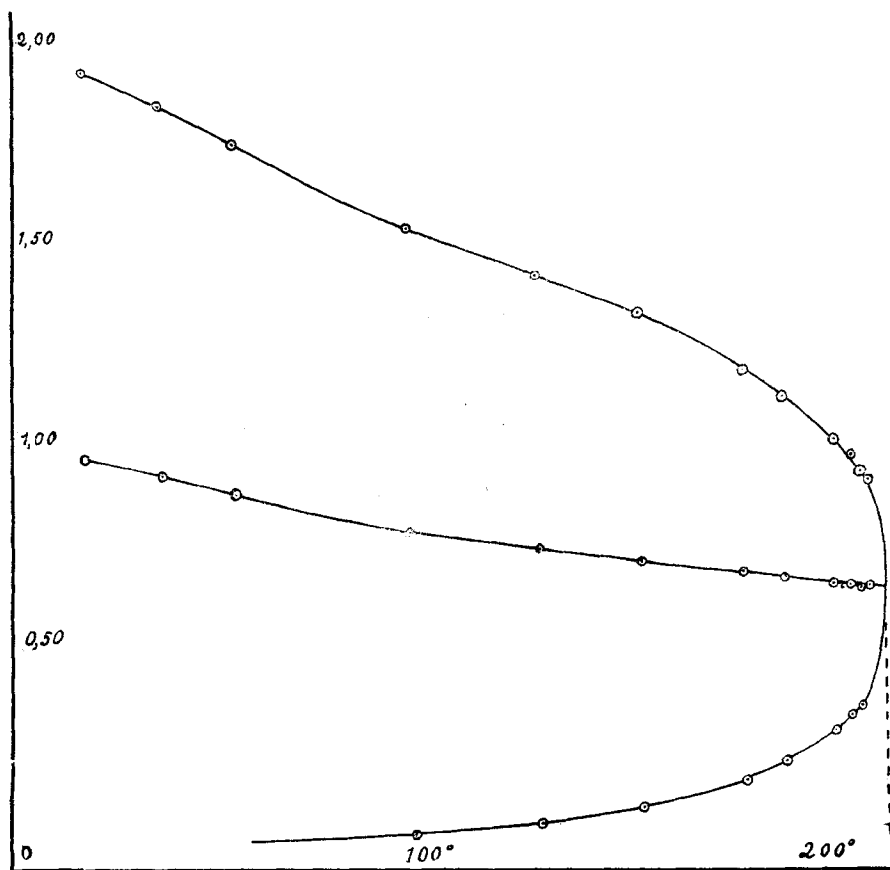


Fig. 3.

avec la température, passe dans le cas du trioxyde de soufre par un maximum vers 50° , où se produit dans la courbe des densités du liquide, une légère inflexion. Il diminue ensuite, passe par un minimum qui se traduit par une seconde inflexion dans la courbe des densités, vers 110° , puis enfin augmente normalement jusqu'au point critique (fig. 3).

Ces observations concordent avec celles de *Lichty* qui ne s'étendent toutefois que jusqu'à 45° , et sont confirmées par celles de *Schultz-Sellack* qui a atteint 100° et observé la première inflexion qui implique nécessairement la seconde.

Ces variations anormales du coefficient de dilatation se manifestent aussi dans l'incurvation du diamètre de la courbe des densités orthobares lequel présente également une inflexion, vers 60° . Le coefficient exprimant son inclinaison

$$\alpha = \Delta \left(\frac{(D + d)}{2} \right) : \Delta t,$$

est égal à 0,0024 vers 20° ; il augmente ensuite régulièrement jusqu'à 60° environ où il atteint son maximum (0,0030), puis diminue, rapidement d'abord, jusque vers 110° où il est égal à 0,0016, plus lentement ensuite. A une dizaine de degrés du point critique, le diamètre devient à peu près horizontal.

On sait que la règle empirique du diamètre rectiligne se vérifie très bien pour certains liquides associés, tels que l'ammoniaque ou les nitriles. Il n'est donc pas invraisemblable que le facteur qui la met en défaut dans le trioxyde de soufre, n'est pas simplement la complexité moléculaire.

Constantes a et b de van der Waals. — Connaissant la température et la pression critiques, on peut calculer les constantes *a* et *b* de la formule de *van der Waals*, d'après les relations:

$$a = \frac{27}{64 \cdot 273^2} \cdot \frac{T_c^2}{p_c} \quad \text{et} \quad b = \frac{1}{8 \cdot 273} \cdot \frac{T_c}{p_c}$$

On trouve ainsi:

$$a = 0,01629 \quad \text{et} \quad b = 0,002684.$$

Relation de Boutaric. — Il résulte de la loi des états correspondants que le rapport $b : V_m$, du co-volume au volume moléculaire d'un liquide normal, est constant. *Boutaric*¹⁾ a montré qu'il est égal (dans le système d'unités adopté ici pour *a* et *b*) à $560 \cdot 10^{-7}$ en moyenne.

¹⁾ A. Ch. [9] 1, 437 (1914).

Pour le trioxyde de soufre, il est de $593 \cdot 10^{-7}$, soit très voisin de la valeur normale, ce qui indique, d'accord avec ce que nous avons vu jusqu'ici, que l'association moléculaire est presque totalement supprimée au point critique.

Règle de Young. — La règle de Young conduit à la même conclusion, La „densité critique théorique“ du trioxyde de soufre, calculée en supposant les lois des gaz parfaits applicables jusqu'au point critique, est égale à 0,166. Le rapport d_c/d_{th} de la densité critique à la densité théorique, prend ainsi la valeur 3,81, qui n'est pas très différente de la moyenne (3,60) obtenue pour les substances normales.

Règle de Guye. — Le rapport $T_{éb}/T_c$ qui, pour les liquides normaux et pour certaines substances associées est sensiblement constant (règle de Guye), est égal pour le trioxyde de soufre à 0,644. Il s'écarte donc très peu de la moyenne (0,625) calculée par *van Laar*¹⁾ pour les composés inorganiques. La substance étant associée au point d'ébullition et presque normale au point critique, il y a là une indication très claire que la complexité moléculaire n'est pas responsable des points d'ébullition anormaux, comme on l'a longtemps admis²⁾.

Additivité des constantes b et \sqrt{a} . — La constante b de *van der Waals* présente généralement un caractère additif qui a été reconnu depuis longtemps; *van Laar*³⁾ a montré qu'il en est de même pour \sqrt{a} . D'après les coefficients donnés par cet auteur, on calcule pour le trioxyde de soufre:

$$b = (125 + 3.70) \cdot 10^{-5} = 335 \cdot 10^{-5} \text{ au lieu de } 268 \cdot 10^{-5}$$

$$\sqrt{a} = (6,3 + 3 \cdot 2,7) \cdot 10^{-2} = 14,4 \cdot 10^{-2} \text{ au lieu de } 12,8 \cdot 10^{-2}$$

La loi d'additivité est donc ici nettement en défaut. L'écart est particulièrement frappant pour la constante b et ne peut s'expliquer par l'association moléculaire qui ferait prévoir une valeur plus élevée encore que celle qui a été calculée.

Résumé.

Des faits ont été observés qui prouvent indubitablement que ce qu'on appelle le trioxyde de soufre β n'est pas une simple modification du SO_3 , mais très probablement un produit d'hydratation. Il ne s'agit pas d'ailleurs d'un composé parfaitement défini. Entre

¹⁾ Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam, **19**, 18.

²⁾ Voir *A. Berthoud*. J. Ch. phys. **16**, 245 (1918).

³⁾ J. Ch. phys. **14**, 3 (1916).

les quantités des substances (SO_3 et H_2O) dont il est formé, il y a une disproportion dont on ne trouve, sans doute, pas d'autre exemple dans toute la chimie.

Plusieurs propriétés physiques du trioxyde de soufre liquide ont été étudiées: point de solidification, tension des vapeurs, densité, tension superficielle, constantes critiques.

La règle du diamètre rectiligne ne se vérifie pas.

Les principales constantes mesurées ou calculées sont les suivantes:

Point de fusion: $16,85^\circ$.

Température d'ébullition sous pression normale: $44,52^\circ$.

Température critique: $218,3^\circ$.

Pression critique: 83,8 atm.

Densité critique: 0,633.

Chaleur moléculaire de vaporisation: 10300 cal.

Constantes de *van der Waals*: $a = 0,01629$, $b = 0,002684$.

Neuchâtel, Laboratoire de chimie physique de l'Université.

Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atm. et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz.

I. Oxygène, hydrogène et anhydride carbonique¹⁾

par

Ph.-A. Guye † et T. Batuecas.

(31. V. 22.)

Des deux facteurs qu'il faut connaître expérimentalement pour déterminer les poids moléculaires rigoureux des gaz par les méthodes physico-chimiques: le poids du litre normal L_0 et l'écart à la loi d'Avogadro

¹⁾ Sur l'initiative de M. le prof. Ph.-A. Guye, notre très regretté maître, des recherches sur les compressibilités des gaz ont été entreprises depuis plusieurs années déjà dans le Laboratoire de Chimie théorique et technique de l'Université de Genève. Le procédé et les appareils, constamment améliorés, ont finalement conduit dernièrement à d'excellents résultats que Ph.-A. Guye put encore enregistrer avec une grande satisfaction quelques jours avant sa mort. Ce travail est le premier d'une série de recherches, effectuées avec le concours de plusieurs collaborateurs; un exposé d'ensemble de ces recherches est destiné à paraître dans le Journal de Chimie physique. (E. B.)

gadro $1 + \lambda$, c'est la détermination de ce dernier qui est toujours la partie la plus délicate et pour laquelle on n'a pas encore atteint la précision de $\frac{1}{10000}$ dans la plupart des cas. Mais si on veut établir d'une façon définitive une table de poids atomiques déterminés physico-chimiquement à la précision de $\frac{1}{10000}$, il faudra connaître non seulement L_0 avec cette précision, — ce qui est le cas pour toute une série de gaz étudiés à Genève, — mais aussi déterminer la valeur de $1 + \lambda$ avec une précision du même ordre.

La question a été traitée à plusieurs reprises¹⁾, mais il ne sera pas inutile de rappeler brièvement l'ensemble des travaux faits à Genève depuis 1905 qui représentent une série de contributions d'une très grande valeur à la résolution du problème qui nous occupe. On a abordé tour à tour et à des époques diverses les deux groupes de méthodes connues pour déterminer l'écart à la loi d'*Avogadro*. Le groupe des méthodes dites indirectes, fondées sur la connaissance des constantes critiques, a fourni des résultats excellents dans de nombreux cas; mais l'extrapolation parfois énorme que représente le passage des conditions critiques aux conditions normales de pression et de température, ainsi que les diverses anomalies qui peuvent se produire à l'état critique, les rendent néanmoins quelque peu incertaines.

Il semble donc que c'est au groupe des méthodes directes fondées sur la détermination du coefficient de compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atm., que l'on doit donner la préférence. Nous rappellerons à ce sujet les résultats d'une grande précision obtenus d'abord par MM. *Jaquerod* et *Scheuer*²⁾ pour plusieurs gaz, et ensuite les nombreuses déterminations de compressibilité faites par *Ph.-A. Guye* en collaboration avec MM. *Bruylants* et *Pamfil* (encore inédites) et finalement les résultats obtenus avec divers gaz, notamment avec l'oxyde de méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, le chlorure de méthyle CH_3Cl , l'acide bromhydrique BrH , le fluorure de méthyle CH_3F , etc. en déterminant la compressibilité par la méthode indirecte du ballon.

Parmi les résultats qui viennent d'être mentionnés, beaucoup atteignent et même surpassent la précision cherchée de $\frac{1}{10000}$; mais l'ensemble des efforts faits au Laboratoire de Chimie physique de Genève a permis non seulement d'obtenir des résultats très satisfai-

¹⁾ *Ph.-A. Guye*, J. Ch. phys. **6**, 769 (1908); *ibid.* **8**, 222 (1910); *ibid.* **17**, 141 (1919).

²⁾ *Jaquerod* et *Scheuer*, Mém. Soc. Phys. Genève **35**, 659 (1908).

sants, mais aussi de fixer la voie à suivre pour arriver à une solution définitive de la question, soit la détermination directe de la compressibilité.

Il semble d'ailleurs que l'heure soit venue de procéder à une révision générale des valeurs de l'écart à la loi d'*Avogadro* pour tous les gaz dont la densité normale a été bien établie. A notre avis, cette révision expérimentale doit, comme pour les déterminations de densités, faire appel à tous les perfectionnements de la technique moderne des gaz: multiplication des mesures, variation des méthodes de préparation de chaque gaz, purification complète par voie chimique et surtout physique. Il convient de plus d'apporter tous les soins possibles dans les mesures, soit de pression, soit de volume, etc.; c'est ainsi, par exemple, que pour les divers calibrages à faire dans l'appareil de compressibilité, calibrages que l'on fait avec le mercure à 0°, il devient nécessaire de connaître la *densité exacte du mercure employé*.

Nous avons commencé par le gaz oxygène, *gaz étalon* et base de notre système des poids atomiques. Pour ce gaz on a, il est vrai, déterminé plus d'une fois et d'une façon très concordante la valeur de l'écart à la loi d'*Avogadro* $1 + \lambda$, mais il nous a paru indiqué aussi de le soumettre à une révision soignée. Après l'oxygène nous avons étudié l'hydrogène et l'anhydride carbonique; les résultats obtenus pour ces trois gaz sont exposés ci-après.

L'appareil employé pour la mesure des compressibilités est du même type que celui utilisé précédemment par MM. *Jaquerod* et *Scheuer*, mais avec quelques variantes, notamment l'emploi de trois ampoules au lieu de deux; cela permet de procéder à des extrapolations paraboliques dans deux intervalles voisins suivant les idées que *Ph.-A. Guye* a développé ailleurs¹). Les autres différences portent sur la forme du baromètre employé, et sur la technique des gaz, constamment améliorée ces dernières années.

Les trois ampoules de notre appareil de compressibilités, établi en verre épais, sont de forme cylindrique et d'une capacité presque identique (177 cm³ environ); elles sont disposées sur une même ligne verticale à l'intérieur d'une cuve en tôle galvanisée, destinée à recevoir la glace pilée assurant le maintien de la masse gazeuse à 0° pendant la durée des expériences. Les ampoules sont reliées entre elles par des tubes capillaires d'un diamètre exactement connu; elles sont reliées aussi par la partie supérieure à la branche courte du baromètre au

¹) *Ph.-A. Guye*, J. Ch. phys. **17**, 141 (1919).

moyen du même tube capillaire long de 60 cm. environ; quatre repères gravés à l'acide fluorhydrique indiquent les volumes exacts des ampoules; un robinet à deux voies soudé à la partie inférieure de celles-ci permet à tout moment les opérations de calibrage et l'entrée du mercure dans l'appareil au cours des expériences. Les calibrages au mercure ont été répétés d'une façon tout à fait concordante, à 0°. La densité de ce mercure, déterminée au préalable à l'aide d'un petit pycnomètre était de 13,59547, valeur pratiquement identique à celle adoptée généralement. Avec cette densité, on a calculé les volumes des ampoules, lesquels, toutes corrections faites, sont de haut en bas:

177,250 cm³

176,368 „

176,483 „

Etant donné que les calibrages ont été faits à la pression atmosphérique, afin de permettre au mercure de s'écouler facilement par la pointe effilée du robinet à double voie, il faut déterminer une petite correction à apporter aux volumes précédents. De ce fait les trois volumes à faire intervenir dans les calculs seront:

177,250 cm³

356,606 „

532,080 „

L'espace nuisible, soit le petit volume de gaz compris entre le repère supérieur et la pointe de la branche courte du baromètre, ne se trouve pas, lors des expériences, à 0°, mais à la température de la chambre; ce volume a été également calibré au mercure; il est de 2,657 cm³. Pour la correction de cet *espace nuisible* à 0°, nous avons tenu compte de ce que le ménisque du mercure ne venait pas en contact avec la pointe de la branche courte du baromètre; il y a donc lieu d'apporter une petite correction variable selon la hauteur du ménisque; pour la réduction même à 0°, nous avons utilisé pour les gaz oxygène et hydrogène le coefficient des gaz parfaits, et pour le gaz carbonique le coefficient 0,003736 à 1 atm. calculé par M. Leduc.

Les mesures de pressions ont été faites à l'aide d'un baromètre du même type que celui utilisé par MM. Jaquerod et Scheuer (sauf quelques différences); il est muni d'une règle en verre divisée en mm. établie par la „Société Genevoise des Instruments de Physique“ et comparée au mètre étalon du Bureau Fédéral des Poids et Mesures à Berne. Une lunette micrométrique placée à 90 cm. environ de distance et donnant le $\frac{1}{120}$ de mm. nous permettait de lire aisément la pression au centième de mm. près.

Après avoir préparé et purifié complètement le gaz à étudier, et après avoir rincé plusieurs fois l'appareil de compressibilité avec du gaz pur, on fait le remplissage à la pression désirée en renfermant le gaz entre le verre et le mercure; on met alors la glace pilée et lavée à l'eau distillée dans l'enceinte métallique, et ensuite on effectue les lectures de pression dans l'ordre suivant: pressions *basse*, *haute* et *intermédiaire*. Une précaution dont nous avons reconnu la nécessité consiste à ne pas faire durer l'expérience au-delà de deux heures, les variations de températures conduisant alors à des résultats discordants.

Quant à la formule à employer pour exprimer l'écart à la loi d'*Avogadro*, *Ph.-A. Guye* a exposé plus d'une fois les raisons pour lesquelles on doit donner la préférence à la notation de Lord *Rayleigh*

$$1 + \lambda \frac{(pv)_0}{(pv)_1};$$

elle a le grand avantage de mettre en évidence le fait que la valeur de $1 + \lambda$ ne peut être obtenue que par une extrapolation.

Pour le calcul de nos expériences, nous avons utilisé la formule $(pv) = a - bp$, qui au besoin peut être complétée par un terme du second degré. C'est là une fonction *réellement* linéaire en p , car comme il a été indiqué¹⁾ plus d'une fois, la formule classique de *Regnault-Berthelot* employée dans les calculs de compressibilité, n'exprime pas en réalité que le produit (pv) , soit une fonction linéaire de p .

La façon de faire le calcul dans le cas des gaz permanents, pour lesquels il n'y a pas lieu de tenir compte d'un terme du second degré, est la suivante: Pour chaque série de mesures, nous avons trois valeurs (1 , $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$ atm. environ) pour la pression, et trois valeurs correspondantes pour le volume. Ces trois paires de valeurs remplacées dans la relation citée plus haut $(pv) = a - bp$, nous donnent trois équations entre les coefficients a et b , d'où l'on déduit (en mettant de côté pour des raisons spéciales l'intervalle $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ atm.) deux valeurs de b et deux autres pour $a = (pv)_0$. Avec les deux couples de valeurs de a et b on calcule deux valeurs pour $(pv)_1$ qui correspondent à celles que prend le produit (pv) pour $p = 1$ atm. Finalement avec ces deux valeurs de $(pv)_0 = a$ et $(pv)_1$, on calcule d'après la formule

$$1 + \lambda = \frac{(pv)_0}{(pv)_1}$$

deux valeurs de l'écart à la loi d'*Avogadro*, dont on prend la moyenne.

¹⁾ Voir notamment *Wourtzet*, J. Ch. phys. **18**, 142 (1920).

Oxygène.

Le gaz oxygène employé a été préparé par trois méthodes différentes; il a été ensuite condensé et fractionné à plusieurs reprises.

Première méthode. — Oxygène préparé en chauffant le permanganate de potassium pur et cristallisé (*Kahlbaum*) dans un tube en verre soudé au reste de l'appareil; le gaz traverse un tube contenant de la laine de verre, un tube à boules contenant du mercure pour enlever les traces d'ozone, ensuite deux laveurs avec une solution saturée de baryte, un autre laveur avec de la potasse concentrée, un double tube contenant la potasse caustique en pastilles, et finalement un double tube à pentoxyde de phosphore. L'oxygène est ensuite condensé et fractionné au moyen d'air liquide récemment préparé et après quoi il est envoyé dans un grand ballon réservoir. On a fait avec ce gaz 5 remplissages dont voici les résultats:

<i>1^{er} remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	<i>1 + λ</i>
780,47	179,832	140353,5	1,00080
394,23	356,153	140406,2	1,00074
263,65	532,635	140429,3	1,00077 Moyenne
<i>2^e remplissage</i>			
745,55	179,825	134068,5	1,00081
376,55	356,184	134121,1	1,00075
251,82	532,657	134133,7	1,00078 Moyenne
<i>3^e remplissage</i>			
775,27	179,829	139416,0	1,00073
391,57	356,175	139467,4	1,00102
261,94	532,612	139512,4	1,00088 Moyenne
<i>4^e remplissage</i>			
816,39	179,821	146804,1	1,00085
412,37	356,161	146870,1	1,00081
275,77	532,649	146888,6	1,00083 Moyenne
<i>5^e remplissage</i>			
733,01	179,780	131780,6	1,00083
370,13	356,180	131832,9	1,00092
247,56	532,631	131858,1	1,00087 Moyenne

Deuxième méthode. — Le gaz oxygène a été obtenu en chauffant dans un tube en verre, soudé à l'appareil, un mélange en parties égales des chlorates de potassium et de sodium; la purification chimique et physique de l'oxygène a été la même que dans la première méthode. On a fait avec ce gaz trois remplissages, dont le dernier, par suite d'un accident, ne comporte que deux valeurs pour la pression.

<i>6^e remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	$1+\lambda$
818,78	179,806	147221,5	1,00075
413,54	356,146	147280,6	1,00086
276,56	532,630	147304,2	1,00081 Moyenne
<i>7^e remplissage</i>			
802,35	179,811	144271,4	1,00078
405,21	356,185	144329,7	1,00094
271,05	532,619	144366,4	1,00086 Moyenne
<i>8^e remplissage</i>			
561,46	179,797	100948,8	1,00090
283,52	356,173	100982,2	1,00090 Moyenne

Troisième méthode. Oxygène électrolytique très pur, provenant de la „Wasserstoff- und Sauerstoff-Fabrik“ de Lucerne. Le cylindre qui le contient, muni d'un détendeur, a été raccordé à notre appareil; l'oxygène a subi la même purification chimique que précédemment et il a été ensuite soumis à toute une série de condensations et de distillations fractionnées. On a fait avec ce gaz les quatre remplissages suivants.

<i>9^e remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	$1+\lambda$
790,50	179,808	142138,2	1,00082
399,25	356,163	142198,1	1,00098
267,03	532,651	142233,8	1,00090 Moyenne
<i>10^e remplissage</i>			
805,16	179,822	144785,5	1,00113
406,74	356,176	144871,0	1,00085
271,99	532,637	144871,9	1,00099 Moyenne

<i>11^e remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	$1 + \lambda$
768,31	179,814	138152,9	1,00092
388,05	356,182	138216,4	1,00086
259,52	532,638	138230,2	1,00089 Moyenne
<i>12^e remplissage</i>			
766,80	179,837	137899,0	1,00071
387,27	356,187	137940,9	1,00080
259,03	532,652	137972,8	1,00075 Moyenne

La moyenne générale des 23 valeurs réparties dans 12 séries est
 $1 + \lambda = 1,00085 \pm 0,00002$.

La plus grande différence entre deux déterminations isolées est de $4,2 \times 10^{-4}$. L'erreur d'une détermination isolée est de 1×10^{-4} et l'erreur moyenne de $0,2 \times 10^{-4}$.

Avec cette valeur de $1 + \lambda$ et au moyen de la formule $1 + \lambda = \frac{1}{1 - A_0^1}$, où A_0^1 est l'écart de compressibilité entre 0 et 1 atm., on obtient pour le coefficient de compressibilité par cm., la valeur $11,3 \times 10^{-6}$.

Avec cette même valeur de $1 + \lambda$, et en admettant pour la densité normale de l'oxygène la valeur $L_0 = 1,42891$, qui, d'après l'étude critique toute récente de M. Moles¹⁾, peut-être considérée comme la moyenne générale de toutes les déterminations modernes, on calcule pour la constante des gaz la valeur

$$R = 22,414.$$

Hydrogène.

Deux méthodes de préparation et six remplissages en tout. Etant donné les difficultés de liquéfaction de l'hydrogène, ce gaz n'a pas été condensé, et on a dû se contenter d'une bonne purification chimique.

Première méthode. Nous avons utilisé la réaction de la potasse concentrée sur l'aluminium pur. Dans un ballon à dégagement soudé au reste de l'appareil, on a mis les fragments d'aluminium, et après avoir fait un bon vide on a laissé couler la solution de potasse. L'hydrogène traverse un laveur d'acide sulfurique concentré, un condenseur plongé dans le mélange carbonique, un double tube avec de la potasse en pastilles, un double tube à pentoxyde de phosphore, et finalement il passe à l'appareil de purification physique où il traverse un barboteur

¹⁾ Moles, J. Ch. phys. **19**, 1000 (1921).

plongé dans l'air liquide. Avec ce gaz on a fait les trois remplissages suivants :

<i>1^{er} remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	<i>1+λ</i>
806,47	179,787	144992,7	0,99934
406,96	356,160	144942,7	0,99942
272,10	532,636	144933,6	0,99938 Moyenne
<i>2^e remplissage</i>			
774,17	179,788	139186,5	0,99934
390,69	356,140	139140,3	0,99931
261,21	532,606	139122,0	0,99933 Moyenne
<i>3^e remplissage</i>			
801,65	179,763	144106,7	0,99928
404,50	356,124	144052,2	0,99942
270,47	532,585	144048,3	0,99935 Moyenne

Deuxième méthode. — Hydrogène électrolytique provenant de la „Wasserstoff- und Sauerstoff-Fabrik“ de Lucerne. L'hydrogène issu du cylindre traverse d'abord une longue colonne de cuivre contenue dans un tube en verre de Bohême placé sur un four à combustion porté au rouge, ensuite un laveur à potasse concentrée, un condenseur plongé dans le mélange carbonique, les tubes à potasse caustique en pastilles et à pentoxyde de phosphore, et finalement il est débarrassé de ses impuretés, par passage dans un tube plongé dans l'air liquide. Il a servi aux trois remplissages suivants :

<i>4^e remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	<i>1+λ</i>
776,95	179,768	139670,8	0,99946
392,08	356,132	139632,3	0,99942
262,13	532,623	139616,4	0,99944 Moyenne
<i>5^e remplissage</i>			
766,03	179,778	137715,3	0,99934
386,59	356,114	137670,1	0,99933
258,45	532,613	137653,8	0,99934 Moyenne
<i>6^e remplissage</i>			
742,88	179,772	133549,0	0,99934
374,89	356,121	133506,2	0,99921
250,62	532,601	133480,5	0,99928 Moyenne

La moyenne générale de 12 valeurs réparties dans les six séries ou remplissages est

$$1 + \lambda = 0,99935 \pm 0,00002.$$

La plus grande différence entre deux valeurs isolées est de $2,5 \times 10^{-4}$ et l'écart maximum par rapport à la moyenne est de $1,4 \times 10^{-4}$. L'erreur d'une mesure isolée est de $0,7 \times 10^{-4}$, et l'erreur moyenne de $0,2 \times 10^{-4}$. Avec cette valeur de l'écart à la loi d'*Avogadro* de l'hydrogène et en prenant pour le poids du litre normal la valeur $L_0 = 0,089858$ calculée par l'un de nous à partir des données de *Taylor*, on calcule pour le poids moléculaire de H_2 : $M = 22,414 \frac{0,089858}{0,99935} = 2,0154$, et pour le poids atomique de l'hydrogène,

$$H = 1,0077$$

valeur identique¹⁾ à la moyenne générale de diverses déterminations physiques et chimiques modernes.

A l'aide de la valeur trouvée pour $1 + \lambda$ on calcule pour le coefficient de compressibilité par cm. du gaz hydrogène la valeur $-8,6 \times 10^{-6}$.

Anhydride carbonique.

Le gaz carbonique employé dans nos mesures a été préparé par M. *Deshusses* au cours de recherches qui seront publiées prochainement. Le gaz carbonique a été obtenu par deux méthodes différentes.

Première méthode. On a utilisé la réaction classique consistant à chauffer du bicarbonate de soude très pur; le sel provenant de *Kahlbaum* a été cristallisé deux fois par précipitation de sa solution avec du gaz carbonique; l'anhydride carbonique dégagé traverse un barboteur refroidi à -20° , un double tube en U garni de perles et contenant de l'acide sulfurique concentré et pur, puis un double tube à pentoxyde de phosphore; il est ensuite condensé dans l'air liquide et sublimé plusieurs fois. L'anhydride carbonique préparé par cette méthode a servi à trois remplissages.

Deuxième méthode. Le gaz carbonique a été préparé par combustion du saccharose dans un tube à combustion renfermant de l'oxyde cuivrique et une spirale de cuivre réduit; l'oxygène employé pour la

¹⁾ *Ph.-A. Guye*, J. Ch. phys. **15**, 208 (1917); *J. J. van Laar*, ibid. **17**, 266 (1919).

<i>1^{er} remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	<i>1+λ</i>
832,55	179,799	149691,7	1,00725
421,97	356,136	150278,7	1,00691
282,44	532,647	150440,8	1,00708 Moyenne
<i>2^e remplissage</i>			
710,38	179,770	127705,0	1,00709
359,75	356,143	128122,4	1,00709
240,83	532,592	128264,1	1,00709 Moyenne
<i>3^e remplissage</i>			
799,72	179,777	143771,3	1,00704
405,16	356,147	144296,5	1,00721
271,29	532,613	144492,6	1,00712 Moyenne

combustion résultait de la calcination de permanganate de potassium (*Kahlbaum*). Le gaz carbonique obtenu a subi le traitement chimique et physique indiqué plus haut; il a servi à trois remplissages.

<i>4^e remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	<i>1+λ</i>
821,30	179,789	147668,9	1,00728
416,28	356,130	148249,8	1,00708
278,68	532,605	148426,4	1,00718 Moyenne
<i>5^e remplissage</i>			
759,03	179,775	136454,6	1,00683
384,47	356,111	136914,0	1,00685
257,37	532,591	137072,9	1,00684 Moyenne
<i>6^e remplissage</i>			
801,14	179,783	144031,3	1,00695
405,90	356,127	144552,0	1,00716
271,78	532,600	144750,0	1,00705 Moyenne

La moyenne générale des 12 valeurs réparties dans 6 séries est

$$1 + \lambda = 1,00706 \pm 0,00004.$$

La plus grande différence entre des valeurs isolées est de $4,5 \times 10^{-4}$; l'écart maximum avec la moyenne est de $2,3 \times 10^{-4}$. L'erreur d'une mesure isolée est de $1,5 \times 10^{-4}$ et l'erreur moyenne de $0,4 \times 10^{-4}$. A l'aide de cette valeur de $1 + \lambda$, et en admettant pour le poids du litre normal la valeur $L_0 = 1,97685$, moyenne de celles trouvées par Lord *Rayleigh* d'une part, et par *Guye* et *Pintza* d'autre part (valeur confirmée par les nouvelles recherches de M. *Deshusses*), on calcule pour le poids moléculaire de CO_2 :

$$M = 22,414 \frac{1,97685}{1,00706} = 43,998$$

d'où on déduit pour le poids atomique du carbone:

$$C = 11,998.$$

Cette valeur est inférieure à celle adoptée par le Comité International $C = 12,005$, mais, par contre, elle est en parfaite concordance avec la valeur plus probable $C = 12,000$, qui représente la moyenne des meilleures déterminations modernes.

A l'aide de la même valeur trouvée pour $1 + \lambda$, on calcule pour le coefficient de compressibilité par cm. du gaz acide carbonique la valeur $92,2 \times 10^{-6}$.

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

Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atm. et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz

II. Ethylène¹⁾

par

T. Batuecas.

(31. V. 22.)

Lors de la publication en 1918²⁾ de nos résultats sur la révision de la densité normale du gaz éthylène, nous avons calculé le poids moléculaire de ce gaz, ainsi que le poids atomique du carbone qui en résulte, au moyen des constantes critiques, c'est-à-dire en nous servant des *méthodes dites indirectes* de la détermination de l'écart à la loi d'Avogadro. Mais il est arrivé, et ce n'est pas un cas unique, que les poids atomiques du carbone calculés par l'une ou l'autre de ces méthodes indirectes, sont différents; ainsi donc, malgré l'excellence et la très grande précision des mesures des constantes critiques faites par *Cardoso* et *Arni*³⁾, la valeur moyenne finale à laquelle nous parvenons semble quelque peu incertaine. Plus tard, *J. J. van Laar*⁴⁾, dans sa très intéressante et remarquable étude sur les „Poids moléculaires et atomiques“, a obtenu aussi, par sa formule du coefficient du viriel, la valeur $C = 12,000$, à partir de notre valeur pour la densité normale.

Pour les raisons développées dans la note précédente relative aux gaz oxygène, hydrogène et anhydride carbonique, il nous a paru tout indiqué de déterminer la valeur de l'écart à la loi d'Avogadro au moyen de la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atm. Nous avons donc entrepris également la révision de $1 + \lambda$ pour le gaz éthylène, à l'aide de la méthode décrite dans la note précédente.

L'éthylène qui a servi à nos expériences a été préparé par deux méthodes différentes, qui ont été exposées en détail lors de nos recherches sur la densité normale de ce gaz; nous en rappelons très sommairement le principe.

¹⁾ Ce travail fait partie d'un ensemble de travaux dont la publication détaillée aura lieu prochainement dans le *J. Ch. phys.*

²⁾ *J. Ch. phys.* **16**, 322 (1918); *Helv.* **1**, 136 (1918).

³⁾ *Cardoso* et *Arni*, *J. Ch. phys.* **10**, 504 (1912).

⁴⁾ *J. J. van Laar*, *J. Ch. phys.* **17**, 266 (1919).

Première méthode.

On a utilisé la réaction bien connue de l'acide sulfurique concentré et pur sur l'alcool éthylique. Le gaz traverse un double laveur à potasse concentrée, un barboteur plongé dans le mélange neige carbonique-alcool, un double tube avec la potasse caustique en pastilles et finalement un double tube à pentoxyde de phosphore. Il est ensuite condensé et distillé par fractionnement au moyen de l'air liquide. Ce gaz a servi à trois remplissages.

<i>1^{er} remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	<i>1+λ</i>
761,27	179,786	136865,5	1,00797
385,84	356,117	137404,2	1,00789
258,31	532,617	137580,3	1,00793 Moyenne
<i>2^e remplissage</i>			
816,95	179,780	146871,3	1,00759
414,09	356,112	147462,4	1,00781
277,29	532,607	147686,6	1,00770 Moyenne
<i>3^e remplissage</i>			
783,23	179,754	140788,7	1,00770
396,87	356,136	141339,7	1,00785
265,75	532,612	141541,6	1,00777 Moyenne

Deuxième méthode.

Le gaz éthylène a été préparé par l'action catalytique de l'alumine calcinée sur les vapeurs d'alcool éthylique; l'alumine pure (*Kahlbaum*) est chauffée à 350° environ dans un tube à combustion parcouru par les vapeurs d'alcool; l'éthylène ainsi obtenu traverse un barboteur plongé dans le mélange neige carbonique-alcool, un double tube à pentoxyde de phosphore; il est ensuite condensé et distillé par fractionnement au moyen de l'air liquide. Le gaz éthylène employé dans les deux derniers remplissages a encore été purifié par barbotage dans l'éthylène liquide.

<i>4^e remplissage</i>			
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>(pv)</i>	$1 + \lambda$
837,42	179,785	150555,6	1,00779
424,55	356,126	151193,3	1,00782
284,27	532,620	151407,9	1,00780 Moyenne
<i>5^e remplissage</i>			
753,02	179,780	135378,0	1,00767
381,55	356,141	135885,6	1,00792
255,50	532,602	136079,8	1,00779 Moyenne
<i>6^e remplissage</i>			
821,55	179,760	147681,9	1,00762
416,37	356,131	148282,2	1,00799
278,86	532,616	148525,3	1,00780 Moyenne

La moyenne générale de 12 mesures réparties dans les 6 séries est

$$1 + \lambda = 1,00780 \pm 0,00004$$

La plus grande différence entre des valeurs isolées est de 4×10^{-4} , et l'écart maximum par rapport à la moyenne est de $2,1 \times 10^{-4}$. L'erreur d'une mesure isolée est de $1,3 \times 10^{-4}$ et l'erreur moyenne de $0,4 \times 10^{-4}$. A l'aide de la valeur trouvée pour $1 + \lambda$, et de celle recalculée pour le poids du litre normal $L_0 = 1,26401$, on obtient pour le poids moléculaire du gaz éthylène $M = 22,414 \frac{1,26041}{1,00780} = 28,032$, d'où en retranchant $4H = 4 \times 1,0077 = 4,031$ on trouve pour le poids atomique du carbone

$$C = 12,000_5$$

en bonne concordance avec la valeur obtenue à partir du gaz carbonique. Ce résultat constitue un nouvel argument en faveur de la valeur $C = 12,000$ et non $C = 12,005$ comme l'admet jusqu'à présent le Comité International.

A l'aide de la même valeur trouvée pour $1 + \lambda$, on calcule pour le coefficient de compressibilité par cm. du gaz éthylène, la valeur 102×10^{-6} .

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

Sur l'aldéhyde 6-aminovératrique et ses dérivés

par

Auguste Rilliet.

(31. V. 22.)

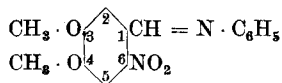
La méthode qui avait permis de préparer le 6-aminopipéronal¹⁾ par réduction du dérivé nitré des anilides du pipéronal au moyen du sulfure de sodium, m'a donné également de bons résultats pour la préparation de l'aldéhyde 6-aminovératrique. Le procédé étant identique, je renvoie à cet article pour les détails théoriques et pratiques de la réaction.

Par contre, malgré de nombreux essais, je ne suis jamais parvenu à obtenir de la même façon l'aldéhyde 2-aminovératrique; le groupe NO₂ a toujours résisté à la réduction lorsqu'il se trouve placé entre les groupes aldéhyde et méthoxyle.

Pour préparer l'aldéhyde vératrique à partir de la vanilline, je me suis servi de la méthode de *Rosenmund*²⁾ et pour obtenir l'aldéhyde 6-nitrovératrique de celle de *Pschorr* et *Sumuleanu*³⁾, en employant un excès d'acide nitrique de densité = 1,445.

A. Condensation de l'aldéhyde 6-nitrovératrique avec les amines.

6-nitrovératrylidène-aniline.



La nitro-aldéhyde est dissoute dans l'aniline; on chauffe 10 à 15 minutes au bain-marie, puis on reprend par l'alcool bouillant. Le corps cristallise en petites paillettes brillantes jaunes qui rougissent à l'air; dans la ligroïne on obtient des aiguilles jaunes. Point de fusion 121°. Il est très soluble à froid dans le benzène, l'éther acétique, l'acétone et le chloroforme, moins dans l'éther et peu dans l'alcool et la ligroïne.

¹⁾ Helv. 4, 588 (1921).

³⁾ B. 32, 3412 (1899).

²⁾ B. 43, 3415 (1910).

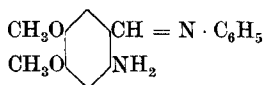
6-nitrovératrylidène-o-toluidine.

On chauffe le mélange équimoléculaire de nitro-aldéhyde et d'o-toluidine au bain d'huile entre 130° et 160° jusqu'à ce que toute la masse soit fondue. Extraite ensuite par l'alcool bouillant, elle forme des aiguilles jaunes brunissant à l'air qui, recristallisées dans la ligroïne, fondent à 123°. Mêmes solubilités que le corps précédent.

On obtient de la même façon la *6-nitrovératrylidène-p-toluidine*, aiguilles jaunes fondant à 131°, et la *6-nitrovératrylidène-p-anisidine*, paillettes brillantes jaune brun qui fondent à 133°. Toutes ces substances sont obtenues avec un rendement quantitatif.

B. Réduction des anilides nitrées.

Dans toutes ces réductions au moyen du sulfure de sodium, la réaction est très vive; la solution alcoolique se colore en brun, puis en rouge, et se met à bouillir. Les rendements ont varié de 70 à 80 %. En présence des acides minéraux, ces corps aminés prennent une vive coloration rouge.

6-aminovératrylidène-aniline.

cristallise dans la ligroïne en paillettes jaunes, fusibles à 119°.

6-aminovératrylidène-o-toluidine, aiguilles jaunes, cristallisées dans la ligroïne, fond à 109°.

6-aminovératrylidène-p-toluidine, longues aiguilles soyeuses jaunes; point de fusion, 115°.

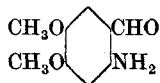
6-aminovératrylidène-p-anisidine, aiguilles jaunes (dans l'alcool) ou paillettes (dans la ligroïne), fusible à 114°.

C. Hydrolyse des amino-anilides.

L'hydrolyse offre plus de difficulté et est plus longue que dans la préparation de l'aminopipéronal. Le rendement est également moins bon, 30 % environ. Il faut noter qu'il vaut mieux introduire peu à peu seulement la substance à hydrolyser dans la solution alcaline bien remuée avec un agitateur mécanique. En hydrolysant quelques minutes en solution légèrement acide (quelques gouttes d'acide sulfurique) puis

en continuant ensuite en solution alcaline, je suis parvenu dans un essai à élever le rendement à 55 %. Mais le peu de substance dont je disposais ne m'a pas permis de poursuivre l'étude de cette question de rendement.

Aldéhyde 6-aminovératrique.



Une fois l'hydrolyse terminée, on concentre la solution. L'aldéhyde aminovératrique cristallise aussi moins facilement que l'aminopipéronal dans la solution refroidie, mais on facilite la chose si on l'amorce par un petit cristal de la substance. Elle se dépose sous la forme de petits bâtonnets jaune pâle. Recristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne, elle s'obtient en longues aiguilles jaunes, fusibles à 86°, solubles dans le benzène, l'alcool, l'eau bouillante, peu dans la ligroïne. Comme l'aminopipéronal, les acides minéraux la colorent instantanément en rouge vif.

0,1226 gr. subst. ont donné 0,2658 gr. CO₂ et 0,0674 gr. H₂O

0,1444 gr. subst. ont donné 10,6 cm³ N₂ (19°, 732 mm.)

Calculé pour C₉H₁₁O₃N C 59,66 H 6,08 N 7,74 %

Trouvé „ 59,13 „ 6,10 „ 8,27 %

On obtient son *dérivé acétylé* en la chauffant avec l'anhydride acétique au bain-marie. La coloration, tout d'abord rouge, passe au jaune puis disparaît lorsque la réaction est terminée. Recristallisé dans l'eau chaude, il forme de belles aiguilles blanches qui fondent à 176°.

Le *dérivé benzoylé* est en aiguilles jaunes, pas très solubles dans l'alcool, même à chaud; point de fusion 170°.

L'*oxime* s'obtient en dissolvant l'aldéhyde dans un peu d'alcool et en ajoutant la quantité calculée de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de sodium. Il se dépose des paillettes incolores que l'on cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne; point de fusion 148°.

La *phénylhydrazone* est préparée en chauffant l'amino-aldéhyde avec la phénylhydrazine. On reprend par de l'acide acétique dilué et sépare le précipité par filtration. On le recristallise dans l'alcool. Corps gris-blanc, fusible à 190°.

D. *Diazotation de l'amino-aldéhyde.*

En opérant comme nous l'avions pratiqué avec l'aminopipéronal, j'ai pu remplacer le groupe amino par les halogènes et préparer :

l'*aldéhyde 6-chlorovératrique*, aiguilles blanches, point de fusion 144°.

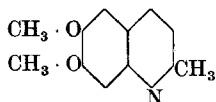
l'*aldéhyde 6-bromovératrique*, petites aiguilles, point de fusion 147°.

l'*aldéhyde 6-iodovératrique*, aiguilles blanches, point de fusion 128°.

E. *Condensation de l'aldéhyde 6-aminovératrique avec les cétones.*

La méthode de préparation est aussi analogue à celle employée avec l'aminopipéronal.

6,7-diméthoxy-quinaldine,



préparée par condensation avec l'acétone. Ce sont de petits cristaux jaunâtres, solubles dans l'eau et que l'on recristallise dans la ligroïne; ils fondent à 103°.

Le *chlorhydrate* est préparé en dirigeant de l'acide chlorhydrique sec dans une solution étherée anhydre de la base. Après cristallisation dans un mélange d'éther et d'alcool, on l'obtient sous la forme de petites aiguilles blanches, fusibles à 232°.

Chloromercurate, petites aiguilles blanches, très peu solubles dans l'eau bouillante, fondant à 250°; *picrate* (en solution alcoolique), aiguilles jaunes, point de fusion 217°; *chloroplatinate*, aiguilles dorées, fusibles à 224°; *iodométhylate*, aiguilles jaunes, point de fusion 241°.

Si l'on remplace l'acétone par la méthyl-éthylcétone, on obtient par condensation la

2,3-diméthyl-6,7-diméthoxyquinoléine $C_{13}H_{15}O_2N$

petits cristaux cubiques, incolores; recristallisés dans la ligroïne, ils fondent à 112°.

Chloromercurate, point de fusion 241°; *picrate* 244°; *chloroplatinate*, aiguilles rouges fondant à 226°; *iodométhylate*, paillettes brunâtres, point de fusion 239°.

Avec l'acétophénone la condensation donne la

2-phényl-6,7-diméthoxyquinoléine $C_{17}H_{15}O_2N$.

On chauffe les deux substances en solution alcoolique. Lorsque la réaction est terminée (une prise d'essai ne donne plus de coloration rouge avec les acides), on ajoute de l'eau jusqu'à ce que la solution se trouble; le corps cristallise peu à peu par refroidissement. Dans la ligroïne, il donne de jolies aiguilles incolores, groupées en houppes, fusibles à 131,5°.

0,1136 gr. subst. ont donné 0,3180 gr CO₂ et 0,0520 gr. H₂O

Calculé pour C₁₇H₁₆O₂N C 76,98 H 5,66 %

Trouvé „ 76,34 „ 5,08 %

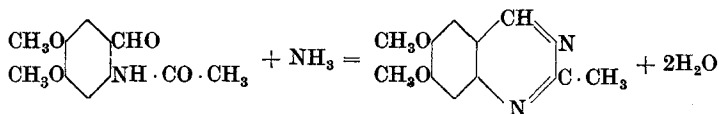
Chlorhydrate, aiguilles incolores fondant à 229°; *chloromercurate*, longues aiguilles blanches soyeuses qui fondent à 231—232°; *chloroplatinate*, cristallisé dans l'acide chlorhydrique dilué en petites aiguilles gris-brun, fond à 208°; *iodométhylate*, corps jaune, point de fusion 214°.

F. Préparation de quinazolines.

A. *Bischler*¹⁾ en chauffant l'acétyl-aminobenzaldéhyde avec de l'ammoniaque en solution alcoolique avait obtenu par condensation la méthyl-quinazoline à laquelle il donna le nom de phène-β-méthylmiazine. J'ai répété l'expérience avec l'aldéhyde 6-aminovératrique acétylée et benzoylée et la condensation se fit dans les mêmes conditions.

6,7-diméthoxy-2-méthyl-quinazoline.

On chauffe le dérivé acétylé pendant 4 à 5 heures à 100° en tube fermé avec un excès d'ammoniaque en solution alcoolique.



On évapore ensuite à sec. Il reste une substance blanche, soluble dans les acides et que les alcalis reprécipitent. Soluble dans l'eau et l'alcool; on la recristallise dans la ligroïne. Elle fond à 165°, elle possède une odeur d'acétamide. Son picrate est en aiguilles jaunes noircissant avant de fondre vers 230°. Son sel de mercure, cristaux blancs, recristallisé dans l'eau fond à 211°.

¹⁾ B. 24, 506 (1891); 28, 280 (1895).

6,7-diméthoxy-2-phényl-quinazoline

est préparée en partant du dérivé benzoyle. Longues aiguilles soyeuses blanches, cristallisées dans l'alcool dilué, fondent à 175°. Ce corps possède les mêmes propriétés que le précédent, mais n'a pas d'odeur. Son sel de mercure est fusible à 214°, son picrate à 190°. La base dissoute dans l'acide chlorhydrique donne avec le chlorure de platine un sel floconneux blanc jaunâtre qui se ramollit avant de fondre à 207°.

0,0364 gr. subst. ont donné 0,0075 gr. Pt.

Calculé pour $(C_{16}H_{15}O_2N_2Cl)_2PtCl_4$ Pt 20,65 %

Trouvé „ 20,60 %

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

**Sur l'entraînement
de l'arsenic et de l'antimoine par l'alcool méthylique**
(note préliminaire)

par

L. Duparc et L. Ramadier.

(5. VI. 22.)

On sait que l'anhydride borique peut être entièrement volatilisé à chaud par l'alcool méthylique saturé d'acide chlorhydrique. D'autre part, l'un de nous¹⁾ a antérieurement montré que, dans les mêmes conditions, mais déjà à froid et par un simple courant d'air entraînant la vapeur saturée d'alcool méthylique, on pouvait volatiliser l'anhydride arsénieux.

Nous avons eu l'occasion de reprendre ces expériences, qui ne sont d'ailleurs point achevées, et la présente note doit donc être considérée comme une communication préliminaire.

Nous avons tout d'abord pensé répéter nos expériences antérieures, et avons dissous de l'anhydride arsénieux dans l'acide chlorhydrique

¹⁾ L. Duparc, H. Cautoni et J. Chautemps, sur l'entraînement de l'arsenic par l'alcool méthylique. Arch. Gen. [4] 19, 506 (1905).

avec les précautions nécessaires. La solution était introduite dans un ballon à distiller avec une quantité déterminée d'alcool méthylique. Dans ce ballon plongeait un thermomètre, puis un entonnoir à robinet; le ballon lui-même était réuni à un réfrigérant muni d'une rallonge qui plongeait dans un Erlenmeyer tubulé, dont la tubulure était reliée avec un absorbeur de *Winkler* terminé par un flacon laveur. L'appareil était parfaitement étanche, et une fois la solution et l'alcool introduits, on dirigeait dans le ballon par aspiration un courant d'air sec ou humide.

L'Erlenmeyer et le Winkler contenaient une solution de soude 0,5-n. Après l'opération, l'arsenic qui avait passé, était dosé dans celle-ci par iodométrie.

Voici tout d'abord les résultats de ces premières expériences.

As ₂ O ₃ pesé	HCl en cm ³	Alcool	Temp.	Durée	As passé en %	Remarques
0,1259	10 cm ³	50 cm ³	18°	6 h. 30'	7,42 %	air humide
0,1272	8 cm ³	50 cm ³	18°	8 h.	15,7 %	air sec

Ces expériences confirment les résultats antérieurs; ces derniers montrent toutefois qu'à la température ordinaire, l'entraînement complet de l'arsenic, s'il est possible, exigerait un temps considérable.

Nous avons alors procédé différemment et traité directement dans le ballon l'anhydride arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique conc. par un volume déterminé d'alcool méthylique préalablement saturé par l'acide chlorhydrique gazeux et sec. Les résultats suivants obtenus pour une température de 40°, montrent que, dans les conditions de l'expérience, l'équilibre semble être atteint au bout de 6 heures.

As ₂ O ₃ pesé	HCl en cm ³	Alcool	Temp.	Durée	As passé en %
0,1041	4 cm ³	40 cm ³	40°	2 h.	15,3 %
0,1041	4 cm ³	40 cm ³	40°	4 h.	20,6 %
0,1041	4 cm ³	40 cm ³	40°	6 h.	20,6 %

Dans une seconde série d'expériences, nous avons opéré à 50° et à 55° et pendant deux et une heure. Dans l'expérience A, on ajouta

tout d'abord 40 cm³ d'alcool, qui passèrent en 1^h 15', puis on rajouta 20 cm³ d'alcool saturé, et marcha encore pendant 45 minutes. Dans l'expérience B, on opéra sur 45 cm³ d'alcool seulement et pendant une heure, mais à 55°.

As ₂ O ₃ pesé	H Cl	Alcool	Temp.	Durée	As passé en %
A. 0,1062	—	60 cm ³	50°	2 h.	96 %
B. 0,1021	—	45 cm ³	55°	1 h.	99,5 %

Il y a donc possibilité de faire passer complètement l'arsenic par l'alcool méthylique saturé d'acide chlorhydrique, à la condition que l'arsenic soit à l'état arsénieux, et en prenant pour la dissolution de l'anhydride arsénieux les précautions nécessaires. De ces expériences résulte, qu'en chiffres ronds, 0,1 gr. de As₂O₃ peut être complètement entraîné à 55°, en une heure, par 45 cm³ d'alcool méthylique.

Il était naturellement intéressant de voir si l'oxyde antimonieux se comportait de la même façon que l'anhydride arsénieux. Nous avons donc répété nos expériences sur l'anhydride antimonieux, qu'on traitait directement par l'alcool méthylique saturé; on vaporisait l'alcool à une température déterminée, toujours dans un courant d'air. La fixation de l'antimoine et l'analyse des solutions alcalines qui l'avaient retenu, se faisaient comme précédemment. On opérait par épreuves successives, en rajoutant chaque fois un volume d'alcool déterminé. Voici les résultats que nous avons obtenus.

Sb ₂ O ₃ pesé	Alcool totalisé	Temp.	Durée totalisée	Sb passé en %
0,1083	30 cm ³	18°	1 h.	nul
0,1085	45 cm ³	55°	40'	13,6 %
0,1085	90 cm ³	55°	1 h. 50'	29,6 %
0,1085	135 cm ³	55°	2 h. 45'	37,11 %
0,1083	45 cm ³	62°	30'	29,7 %
0,1083	90 cm ³	62°	1 h.	58,2 %
0,1083	135 cm ³	62°	1 h. 45'	59,0 %

Dans les conditions énumérées, nous n'avons donc pas pu dépasser 59 % de la totalité de l'antimoine, et il s'est établi incontestablement un état d'équilibre, car on observait après la distillation complète de l'alcool qu'il restait des gouttes d'eau dans le ballon.

Nous avons donc tout naturellement cherché si, en augmentant artificiellement cette quantité d'eau, nous n'arriverions pas à empêcher complètement le passage de l'antimoine. C'est en effet ce qui a lieu, comme on peut le voir par l'examen du tableau suivant.

Sb ₂ O ₃ pesé	HCl conc. en cm ³	H ₂ O ajoutée	Alcool saturé	Temp.	Durée	Sb passé en %
0,1010	5 cm ³	5 cm ³	40 cm ³	63°	1 h.	nul
0,1010	5 cm ³	5 cm ³	80 cm ³	63°	2 h.	nul
0,1010	5 cm ³	5 cm ³	120 cm ³	63°	3 h.	nul

Donc 5 cm³ d'eau ajoutés à la solution alcoolique de l'anhydride antimonieux en présence de 5 cm³ d'acide chlorhydrique conc. empêchent complètement le passage de l'antimoine à la distillation.

Il s'agissait maintenant de voir quelle était, dans les mêmes conditions, la quantité d'eau qui permettait par contre le passage complet de l'arsenic. Celle-ci est donnée dans le tableau ci-dessous.

As ₂ O ₃ pesé	HCl conc. en cm ³	H ₂ O ajoutée	Alcool saturé	Temp.	Durée	As passé en %
0,0996	5 cm ³	5 cm ³	40 cm ³	63°	1 h.	85,7 %
0,0995	5 cm ³	2 cm ³	40 cm ³	63°	1 h.	99,3 %
0,1014	5 cm ³	1 cm ³	40 cm ³	63°	1 h.	100,00 %
0,1010	5 cm ³	1 cm ³	40 cm ³	63°	1 h.	100,00 %

Ainsi, par une adjonction de 2 cm³ d'eau et de 5 cm³ d'acide chlorhydrique conc. on fait passer presque la totalité de l'arsenic, et avec 1 cm³ d'eau il n'en reste aucune trace dans la solution première.

Comme contrôle nous avons opéré sur l'anhydride antimonieux seul dans les mêmes conditions soit :

Sb₂O₃ 0,1012; HCl 5 cm³; H₂O 1 cm³; Alcool 40 cm³; Temp. 63°
Durée 1 heure; Sb en % passé: nul.

Puis nous avons enfin opéré sur un mélange des anhydrides antimonieux et arsénieux toujours dans des conditions identiques; l'arsenic seul a passé, et a pu ainsi être séparé de l'antimoine. Nous montrerons dans la suite que, sous certaines conditions, on peut faire passer à son tour l'antimoine quantitativement, et que cette méthode d'entraînement peut être utilisée comme méthode de séparation de l'arsenic (et éventuellement de l'antimoine) d'avec les métaux de leur groupe.

Genève, Laboratoire de minéralogie et de chimie analytique de
l'Université.

Über den 2,3,2',3'-Naphthindigo

von

Hans Eduard Fierz und Richard Tobler.

(25. IV. 22.)

Obschon der 1,2,1',2'-Naphthindigo und der entsprechende 2,1,2',1'-Naphthindigo bekannt waren, so lagen doch keine näheren Angaben über das 2,3,2',3'-Isomere vor. Einzig in dem deutschen Reichspatent 264 265 wird nebenbei behauptet, dass der 1,1'-Dichlornaphthindigo-2,3,2',3' bei der Reduktion des entsprechenden Naphthisatinchlorides erhalten werde¹⁾. Die Synthese dieses noch unbekannten Naphthindigo ist insofern nicht einfach, als das nötige Ausgangsmaterial, nämlich die 2,3-Naphthalin-amido-carbonsäure bis jetzt nur in unbefriedigender Ausbeute durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf die 2,3-Naphthalin-oxy-carbonsäure erhalten wurde²⁾. Da man zur Erzielung dieser Umsetzung bis auf 280° erhitzen muss, entstehen, wie wir gemessen haben, Drucke von über 100 Atm.³⁾, und zudem konnten wir die von Möhlau erhaltenen Ausbeuten nie erreichen.

Wir haben daher die Reaktionsbedingungen abgeändert und gefunden, dass man die 2,3-Oxynaphthoësäure bei gewöhnlichem Drucke amidieren kann, wenn man sie mit Zinkchlorid-ammoniak und Ammoniumchlorid bei 180—190° im Ammoniakstrom erhitzt. Die Ausbeuten steigen gegen 70 % und das unveränderte Ausgangsmaterial wird dabei zurückgewonnen.

Die Umwandlung in die 2-Naphthylglycin-3-carbonsäure verläuft quantitativ, wogegen die Alkalischemelze zum Naphth-indoxylderivate und Indigo leider ganz unbefriedigende Ausbeuten ergibt. Auch die Kondensation mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat gibt ganz schlechte Ausbeuten.

Der 2,3,2',3'-Naphthindigo färbt aus der Hydrosulfitküpe ein starkes Grünblau, das durch Bromierung nach der Methode von G. Engi in Grün verändert wird. Dabei werden drei Bromatome aufgenommen,

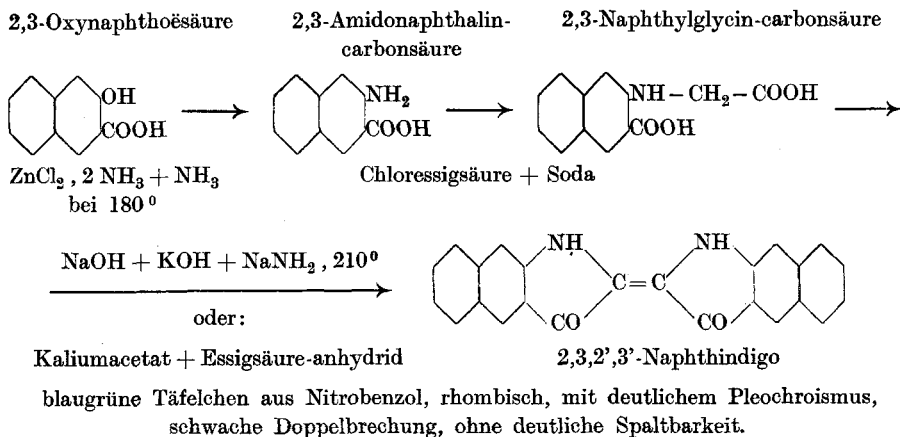
¹⁾ *Frdl.* IX, 283.

²⁾ *Möhlau*, B. 28, 3096 (1895).

³⁾ Siehe die Druckkurve in *Fierz*, *Farbenchemie*, II. Aufl., S. 180.

ohne dass dadurch der Farbstoff chlorecht würde. Die Nuance ist eher reiner als der entsprechende Naphthindigo (Cibagrün G) und auch die Lichtechtheit ist ausgezeichnet.

Formeln:



Experimenteller Teil¹⁾.

I. 2,3-Amido-naphthoësäure.

In einem flachen Kessel mit Rührwerk, das den ganzen Boden bestreicht, werden je 100 gr 2,3-Oxynaphthoësäure, Ammoniumchlorid und Zinkchloridammoniak mittelst eines Ölbadess auf $180\text{--}190^\circ$ erhitzt; über die Mischung wird unter stetem Rühren trockenes Ammoniak geleitet. Nach 36 Stunden sind ca. 68—70 % der Oxysäure in die Amidosäure umgewandelt, worauf man die Reaktion unterbricht. Nach dem Erkalten extrahiert man den Rückstand mit drei Liter 10-proz. Salzsäure, filtriert ab und kocht darauf den Pulverbrei mit einem Liter 35-proz. Salzsäure, wodurch das Chlorhydrat der Amidosäure in Lösung geht, während die unveränderte Oxysäure auf dem Filter zurückbleibt. Beim Erkalten des Filtrates fällt das salzsaure Salz der 2,3-Amido-naphthoësäure aus. Die Ausbeute beträgt je nach der Qualität des verwendeten Zinkchlorids 50—75 gr. Wir haben gefunden, dass Oxychlorid die Ausbeute stark vermindern kann, indem dann Nebenreaktionen eintreten, wobei β -Naphthylamin, Dinaphthakridon und unveränderte Oxy-carbonsäure erhalten werden.

¹⁾ Die näheren Details findet man in der Diss. von Richard Tobler (Zürich 1918).

II. 2,3-Naphthyglycin-carbonsäure.

20 gr 2,3-Amidonaphthoësäure werden in der nötigen Menge Soda gelöst und mit 15 gr Chloressigsäure und ca. 200 cm³ Wasser während 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nun wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ein Tag stehen gelassen. Man erhält auf diese Weise die Glycincarbonensäure in einer Ausbeute von gegen 98 %, entsprechend 25,7 gr trockene gewaschene Substanz.

Die neue Verbindung ist in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und leichtem Petroläther (Sdp. 100°) unlöslich, dagegen leicht in Äthylalkohol, Äther und Aceton. Aus wässrigem Alkohol erhält man die Verbindung in gelben verfilzten Nadeln, die bei 240° schmelzen. Das Natriumsalz ist hygroskopisch und krystallisiert aus konzentrierten Lösungen in gelbbraunen Nadeln.

0,2381 gr gaben 12,3 cm³ N₂ (15,5°, 727 mm)

C₁₃H₁₂O₄N Ber. N 5,71 %

Gef. „ 5,85 %

Titration mit NaOH: Ber. 0,0673 gr

Gef. 0,0664 gr.

2,3,2',3'-Naphthindigo.

In einem kupfernen Schmelzkessel¹⁾ werden 47 gr Kaliumhydroxyd geschmolzen und bei ca. 200°, nachdem die Luft durch Ammoniak verdrängt ist, 5 gr Natriummetall eingetragen. Nachdem alles gemischt ist, trägt man bei 200° in kleinen Portionen 20 gr trockenes Natriumsalz der 2,3-Naphthalinglycin-carbonsäure ein, schmilzt noch 15 Minuten bei 210°, und giesst nach dem Erkalten die Schmelze in drei Liter Eiswasser, worauf man durch Einblasen von Luft den Indigo ausfällt. Das blaue Pulver wird nach dem Abfiltrieren mit Natronlauge und Hydro-sulfit in Lösung gebracht und nach dem Filtrieren wieder mit Luft gefällt. Man erhält so 2,5 gr eines blaugrünen Pulvers, das nach dem Trocknen aus Nitrobenzol in der Form von fast schwarzen Täfelchen erhalten wird (siehe vorne).

0,2653 gr Subst. gaben 17,5 cm³ N₂ (18°, 735 mm)

C₂₄H₁₄O₂N₂ Ber. N 7,73 %

Gef. „ 7,51 %

Die Bromierung erfolgte bei 160° in der zwölffachen Menge trockenen Nitrobenzoles. Trotz eines Überschusses an Brom konnte keine Tetrabromierung erzielt werden, wie aus den Analysen hervorgeht.

¹⁾ Siehe *Fierz*, *Farbenchemie*, II. Aufl., S. 7.

Das Tribromprodukt stellt ein blaugrünes Pulver dar, welches Baumwolle und Wolle aus der Hydrosulfitküpe sehr lichtecht, aber nicht chlorecht anfärbt (siehe vorn).

0,2534 gr Subst. gaben 0,2444 gr AgBr

0,1785 gr Subst. gaben 0,1730 gr AgBr entsprechend im Durchschnitte einem Bromgehalte von 41,15 %.

Das Dibromderivat $C_{24}H_{12}O_2N_2Br_2$ verlangt 30,75 % Br, das Tetrabromderivat $C_{24}H_{10}O_4N_2Br_4$ 47,17 %.

Die Lichtechtheit im Vergleiche zum Cibagrün G ist mindestens ebensogut, dagegen ist das Cibagrün G vollkommen chlorecht, so dass das 2,3-Isomere keinen technischen Wert hat.

Zürich, Org.-Techn. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule,
23. April 1922.

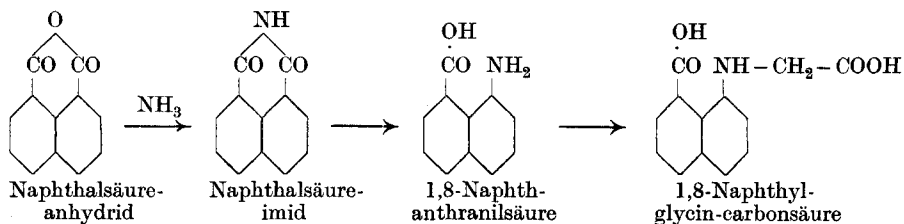
Versuche zur Darstellung des peri-Naphthindigo, und über das Verhalten der Azofarbstoffe aus Naphthylglyceinen

von

Hans Eduard Fierz und Richard Sallmann.

(25. IV. 22.)

Die schöne Nuance des Tribrom-2,3,2',3'-naphthindigos veranlasste uns, auch die Synthese des peri-Derivates (1,8,1',8') zu versuchen, die um so aussichtsreicher erschien, als sich dabei an Stelle der Fünfringe Sechsringe gebildet hätten und zudem der peri-Naphth-thio-indigo bereits beschrieben ist¹⁾. Das nötige Ausgangsmaterial, die Naphthalsäure, bezw. deren Anhydrid, fällt bei der Darstellung des Acenaphthenchinons in grösseren Mengen ab und die gestellte Aufgabe schien leicht erreichbar, wie aus den Formelbildern hervorgeht:



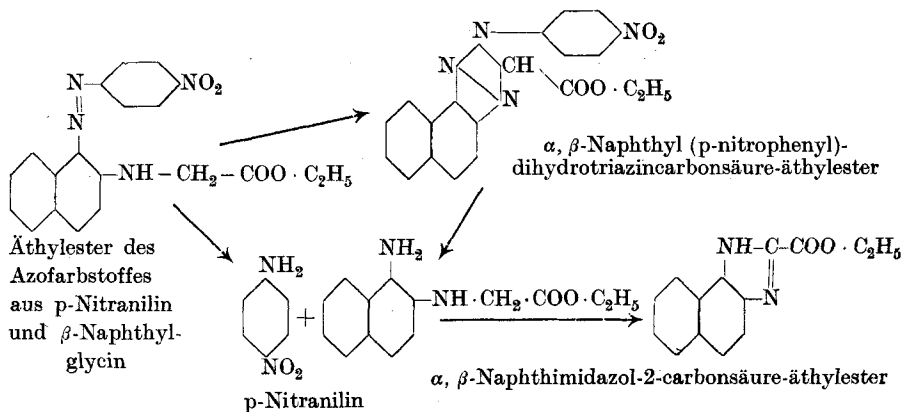
¹⁾ D.R.P. 198 050; *Frdl.* IX, 591.

Die obenstehenden Reaktionen konnten in der Tat leicht verwirklicht werden, obschon sie nicht ganz so glatt verlaufen, wie man aus den Mitteilungen der Literatur annehmen sollte. Besonders die Überführung des Naphthalsäure-imides in das Anhydrid der 1,8-Naphth-anthranilsäure, das Naphthostyryl, gibt Ausbeuten, die nur 50 % der Theorie erreichten, ein Ergebnis, das mit den Versuchen *Ullmann's*¹⁾ gut übereinstimmt, wogegen wir niemals unter über 50 Versuchen die fast quantitativen Ausbeuten *Pisovschi's*²⁾ erreichten, sodass wir glauben, dass ein Irrtum vorliege.

Alle Versuche, die angestellt wurden, um die 1,8-Naphthyl-glycincarbonsäure in den peri-Naphthindigo überzuführen, verliefen resultatlos. Dieses unerwartete Ergebnis veranlasste uns dann, die Glycine des Naphthalins näher zu untersuchen, wobei wir fanden, dass diese Körper wenig beständig sind, indem die Azofarbstoffe, die daraus leicht erhalten werden, schon beim Kochen zerstört werden. Wir haben z. B. bemerkt, dass die Azofarbstoffe des Glycins der 1,8-Naphthylaminsulfosäure (*Erdmann'sche Säure*) sich schon nach wenigen Minuten auf dem Wasserbade vollständig verfärben, und es ist uns gelungen, zu zeigen, dass diese Reaktion der Bildung von Triazin- resp. Naphthimidazolderivaten zuzuschreiben ist, eine Reaktion, die schon oft beobachtet wurde³⁾.

Die Zersetzung ist in dem vorliegenden Falle allerdings etwas komplizierter, wie man aus den Formeln sofort erkennt. Immerhin ist es uns gelungen, alle Glieder dieses bemerkenswerten Zerfalles zu isolieren, sodass er als sicher bewiesen erscheint.

Wir haben besonders die Zersetzung des Azofarbstoffes aus p-Nitranilin mit dem Äthylester des Glycins des β -Naphthylamins untersucht, die nach folgendem Schema verläuft:



¹⁾ B. 43, 439 (1910).

²⁾ Bl. [4] 9, 87 (1911).

³⁾ Z. B. Bildung von Naphthophenazin, siehe B. 20, 571 (1887).

Experimenteller Teil¹⁾.

Rohe Naphthalsäure, die uns die *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel zur Verfügung stellte, wurde zuerst in Soda gelöst, von einem roten Nebenprodukte²⁾ abfiltriert und die Naphthalsäure mit Salzsäure ausgefällt. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von ca. 259°, war also noch unrein. Das Produkt wurde nun in einer Retorte auf 180° erhitzt und darauf mit konzentriertem Ammoniak in das Naphthalimid übergeführt. Das Roh-imid wurde darauf zuerst mit Sodalösung ausgekocht, um es von unveränderter Naphthalsäure zu befreien, worauf das Imid bei 300° mittelst eines Luftstromes aus einer Retorte sublimiert wurde. Man erhält es in bis 5 cm langen prachtvollen Nadeln, die nicht ganz rein sind, aber zur Weiterverarbeitung dienen können.

Oxydation des Naphthalimides zum Naphthostyryl.

67 gr Naphthalimid werden in einer Lösung von 100 cm³ 32,5-proz. Natronlauge verrieben und darauf mit Wasser auf 1,6 Liter gestellt. Beim Erwärmen tritt fast vollkommene Lösung ein.

Man filtriert von einigen Flocken ab und versetzt bei 25—30° in Portionen nach und nach mit 425 cm³ Natriumhypochloritlösung, welche 55 gr aktives Chlor im Liter enthält. Nach drei Stunden bei 25° erwärmt man auf 70° und neutralisiert das überschüssige Chlor mit ca. 185 cm³ technischer Bisulfitlösung (30 gr SO₂ im Liter).

Man filtriert nun vom Ungelösten und versetzt das klare Filtrat mit 250 cm³ Eisessig. Beim Kochen scheidet sich das Naphthostyryl in braungrünen feinen Nadelchen aus, welche zwecks Entfernung von mitgerissener Naphthalsäure mit Soda ausgekocht werden.

Es wurden durchschnittlich erhalten:

aus 67 gr Imid	{	Naphthostyryl . .	24,0 gr
		Naphthalimid . .	18,5 „
		Naphthalsäure . .	7,5 „

Das Styryl schmilzt immer einige Grade zu tief, was einer kleinen Verunreinigung zuzuschreiben ist.

In keinem Falle wurden die Ausbeuten *Pisovschí's* auch nur annähernd erreicht.

¹⁾ Eine genaue Beschreibung aller Versuche findet man in der Diss. von *Richard Sallmann*: Über Derivate der α - und β -Naphthylamido-essigsäure, Zürich 1920.

²⁾ Dieses rote Nebenprodukt ist jedenfalls identisch mit dem Küpenfarbstoff, der schon von *Gräbe* (B. 25, 657 (1892)) beschrieben ist.

Darstellung des Dinatriumsalzes der 1-Naphthylglycin-8-carbonsäure.

17 gr Naphthostyryl, entsprechend einer zehntel Molekel, werden mit 120 cm³ 10-proz. Natronlauge (3 Mol.) gekocht, bis vollständige Lösung eintritt. Die Lösung wurde nun erkalten gelassen und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, worauf 21 gr kalziierte Soda und 10 gr Chloressigsäure zugegeben wurden. Nun wurde drei Stunden gekocht und erkalten gelassen. Es schieden sich 2,7 gr Naphthostyryl aus und die filtrierte Lösung gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure 12,6 gr reine Naphthostyrylessigsäure vom Smp. 256°.

Überführung in das Dinatriumsalz der 1,8-Naphthylglycin-carbonsäure¹⁾.

107 gr Naphthostyrylessigsäure wurden mit 4 Mol. Natriumalkoholat 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich das Dinatriumsalz der Glycincarbonsäure als weisses Pulver absetzte.

Schmelzversuche. Alle Versuche, den peri-Naphthindigo zu erhalten, verliefen negativ, indem immer nur braune Zersetzungsprodukte entstanden. Es wurden Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Natriumamid in Gemischen versucht und auch die 1,8-Naphthylglycinsulfosäure mit Kaliumcyanid verschmolzen, sowie die Kondensation mit Essigsäure-anhydrid und Kaliumacetat probiert, immer mit dem gleichen Resultate. Wir sind der *Gesellschaft für Chemische Industrie* auch für eine Reihe von Versuchen zu Dank verpflichtet, die in ihrem technischen Laboratorium unternommen wurden, die leider nur unsern Misserfolg bestätigen konnten.

Darstellung der 1,8-Naphthylglycin-sulfosäure.

12,2 gr 1,8-Naphthylaminsulfosäure (91,5-proz.) wurden mit 10 gr Soda in 400 cm³ Wasser mit 5 gr Chloressigsäure unter Rückfluss gekocht. Nach 20 Stunden wurde mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag mit verdünnter kalter Sodalösung ausgezogen, wodurch das leichtlösliche Natriumsalz der Glycinsulfosäure gelöst wurde. Der alkalische Extrakt wurde wieder mineralsauer gemacht und die Substanz aus warmem Wasser zweimal umkrystallisiert. Man erhält die Naphthylglycin-sulfosäure 1,8 in der Form farbloser Nadeln, die eine Mol. Krystallwasser enthalten. Ausbeute 70 % der Theorie.

¹⁾ B. 35, 4218 (1902).

Zur Abkürzung seien nur die Resultate der Analysen angegeben.

Für $C_{12}H_{11}O_5NS$ Ber. C 51,21 H 3,91 N 4,98 %

Gef. „ 51,31 „ 4,03 „ 4,54 %

Durch Trocknen bei 120° im Vakuum wurde ein Verlust von 6,13 % gefunden, berechnet für eine Molekel Wasser 6,03 %.

Die 1,4-Naphthylglycin-sulfosäure wurde analog erhalten. Ausbeute 43 % der Theorie. Die 1,4-Glycinsulfosäure ist in Wasser von 40° leicht löslich und ist im Gegensatz zu dem 1,8-Isomeren gelb, und die alkalische Lösung fluoresziert stark blau.

Die Substanz krystallisiert ebenfalls mit einer Mol. Wasser.

Berechneter Verlust der lufttrockenen Substanz, getrocknet bei 120° im Vakuum: 6,03 % H_2O , gef. 5,78 % H_2O

Ber. siehe unter 1,8-Derivat.

Gef. C 51,07 H 4,15 %

Die 1,5-Naphthylglycin-sulfosäure ist farblos, und ihre alkalische Lösung fluoresziert stark grün. Sie krystallisiert wasserfrei in Blättchen oder auch Nadeln.

Ber. siehe unter 1,8-Derivat

Gef. C 51,30 H 4,22 %

Die 2,1-Naphthylglycin-sulfosäure ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisiert mit 2 Mol. Wasser in farblosen fächerförmig angeordneten Nadeln, die einer wiederholten Reinigung über das in Alkohol schwerlösliche Natriumsalz bedürfen.

Für $C_{12}H_{11}O_5NS + 2 H_2O$ Ber. C 45,40 H 4,76 %

Gef. „ 45,54 „ 4,98 %

Die Azofarbstoffe aus diesen Glycinsulfosäuren werden alle beim Kochen in Wasser rasch entfärbt. So färbt z. B. der Azofarbstoff der 1,8-Naphthylglycin-sulfosäure mit H-Säure (Amidonaphthol-disulfosäure-1,8,3,6) ein Blau, welches fast identisch ist mit dem Sulfonsäureblau R von *Bayer*. Beim warmen Färben schon wird der Farbstoff auf der Faser in ein unansehnliches Braun verwandelt.

Die 1,4-Naphthylglycin-sulfosäure scheint sich überhaupt nicht leicht zu Azofarbstoffen kombinieren zu lassen, indem mit Diazobenzolchlorid in sodaalkalischer Lösung sofort eine schön krystallisierte Additionsverbindung entsteht, die auch nach monatelangem Aufbewahren bei Mischen mit verdünnter Salzsäure und Abfiltrieren der Lösung sofort mit alkalischer R-Salz- oder H-Säurelösung kuppelt. Der Sulfanilsäureazofarbstoff entfärbt sich beim kurzen Kochen mit verdünnten Säuren.

Der Äthylester des β -Naphthylglycins eignet sich wie erwähnt besonders gut zum Studium dieser Zersetzungsreaktion.

22,9 gr Ester wurden in 300 cm³ Alkohol gelöst und bei 10° mit einer Lösung, die 14,5 gr p-Nitrophenyldiazoniumchlorid enthielt, gemischt, worauf sofort eine konzentrierte wässrige Lösung von 25 gr Natriumacetat zugegeben wurde. Der Farbstoff schied sich sofort als brauner Brei ab, der nach 24 Stunden abfiltriert wurde. Durch Auswaschen mit Alkohol wurde die Substanz rein erhalten. Sie bildet braune, bronzierende Nadeln, die zu Büscheln verwachsen sind und die bei 156° sich zersetzen. Ausbeute 32,5 gr. Die Lösung in Eisessig ist violett, in konz. Schwefelsäure kirschrot.

(Abgekürzt) Ber. für C₂₀H₁₈O₄N₄ N 14,82% Gef. N 14,38%

Der Azofarbstoff mit Anilin entsteht auf genau gleiche Art. Es sind, aus Alkohol umkrystallisiert, lebhaft rote Nadeln vom Smp. 135°.

Ber. für C₂₀H₁₉O₂N₃ N 12,51%, Gef. N 12,49%

Zersetzung des Azofarbstoffes aus β -Naphthylglycin und p-Nitranilin (diazotiert).

5 gr des Azofarbstoffes werden in 20 gr Eisessig 15 Minuten gekocht, wobei die violette Farbe in hellorange übergeht.

Durch Zugabe von Wasser wird eine harzige Masse ausgefällt. Diese wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt aus Aceton-Xylolmischung umkrystallisiert. Es werden 2,5 gr hellgelbe Nadeln erhalten, die aber rasch nachdunkeln und vor Licht geschützt werden müssen. Der Körper löst sich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe und in Natronlauge mit tieferer Farbe und wird mit Säuren wieder ausgefällt. Die Substanz schmilzt, wenn sie frisch aus Azeton umkrystallisiert ist, bei 210° unter vorherigem Sintern bei 121°. Bei 150° wird die halb feste Masse wieder ganz fest.

Für C₂₀H₁₆N₄O₄ Ber. C 63,83 H 4,26 N 14,89%
Gef. „ 63,62 „ 4,41 „ 14,62%

Der Körper stellt also den α, β -Naphthyl-(p-Nitrophenyl)-dihydrotriazin-carbonsäure-äthylester dar.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Ätherlösung obigen Körpers wurde ein Harz erhalten, aus welchem sich mit konz. Salzsäure eine wohldefinierte Substanz extrahieren liess. Man erhält aus der salzsauren Lösung durch Abkühlen das salzsaure Salz, welches aus Azeton in der Form von farblosen Nadeln krystallisiert, die bei 186° schmelzen. Sie

sind in heissem Wasser leicht löslich, und durch Zusatz von mehr Wasser fällt durch Hydrolyse die freie Base aus, die in feinen büschelförmigen Nadeln krystallisiert. Sie schmelzen unscharf bei 85° und sind in Natronlauge und in verdünnter Salzsäure leicht löslich.

Analyse des salzsauren Salzes:

Für $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl$	Ber. C 60,87	H 4,71	N 10,1 %
	Gef. „ 60,33	„ 4,74	„ 10,0 %

Es liegt das oben beschriebene Naphthimidazol vor.

Aus dem stark salzsauren Filtrate der Zersetzungsflüssigkeit des Triazins konnte durch Natronlauge und Extraktion mit Äther leicht reines p-Nitranilin vom Smp. 145° isoliert werden, so dass die oben angenommene Zersetzungsgleichung bewiesen scheint.

Zürich, Org.-Techn. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

René Bohn

7 mars 1862—6 mars 1922

par

E. Noelting.

(8. V. 22.)

La chimie suisse est durement frappée. *Guye, Sandmeyer, Bohn* ont disparu à quelques semaines d'intervalle, tous trois avant d'avoir atteint l'âge assigné à l'homme par le Psalmiste. Comme j'ai eu l'occasion de suivre la carrière de Bohn depuis ses débuts, qu'il me soit permis de la retracer ici brièvement.

René Bohn, fils d'un grand industriel Alsacien, né à Dornach-Mulhouse le 7 mars 1862, n'était pas Suisse d'origine, mais il l'était devenu par naturalisation. Quoiqu'il eût exercé toute son activité industrielle au dehors, il n'en a pas moins conservé toujours un profond attachement pour la patrie d'adoption où il avait reçu son initiation scientifique. Il fit ses premières études à l'Ecole professionnelle de Mulhouse, mais quitta l'Alsace, alors allemande, avec un permis d'émigration à l'âge de quinze ans, pour continuer ses classes à l'Ecole

cantonale de Zurich. Il entra en 1879 au Polytechnicum où il fut élève de *Victor Meyer*, de *Lunge*, de *Treadwell* et de *Heumann*. Dès qu'il fut majeur, il se fit naturaliser Suisse. En juillet 1882 il obtint le diplôme d'ingénieur-chimiste et en décembre 1883 celui de docteur, avec une thèse exécutée, sous la direction de *Heumann*, et traitant des dérivés oxyazoïques du benzène¹⁾.

Pendant ses vacances et après son doctorat, Bohn eut la bonne fortune de pouvoir travailler dans des fabriques d'impression de Mulhouse. Il s'y lia avec plusieurs des meilleurs coloristes, avec lesquels il conserva toujours des relations suivies et s'initia à toutes les méthodes d'emploi des couleurs. Cette connaissance approfondie de l'application lui rendit les plus grands services dans sa pratique ultérieure. Elle lui montra souvent la voie dans laquelle il fallait diriger ses recherches et quand il trouva des colorants nouveaux, il savait de suite de quelle manière il fallait les appliquer. Dans beaucoup de cas (indranthrène, couleurs au soufre, erganes et erganones par exemple) il inaugura des procédés de fixation originaux.

En avril 1884, à peine âgé de 22 ans, il fut engagé à la *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, à laquelle il resta fidèle pendant toute sa vie et dont il devint un des directeurs en 1906.

Peu de temps après son entrée dans l'industrie, il se signala déjà par une série d'inventions, dont quelques-unes comptent parmi les plus importantes dans tout le domaine des matières colorantes et je ne crois pas exagérer en disant que Bohn est le chimiste qui a fourni le contingent le plus considérable de colorants nouveaux et de réactions originales. Bohn n'a publié que rarement dans les Recueils scientifiques. En dehors de quelques petites notes, il n'y a à signaler que la conférence sur les colorants à cuve, qu'il fit en 1910 à la demande de la Société Chimique de Berlin²⁾.

Ses inventions sont relatées dans 85 brevets allemands, 58 brevets américains et une foule d'autres pris dans divers pays. Il n'est naturellement pas possible de développer ici tous ses travaux. Je me bornerai à donner par ordre chronologique les plus importants, en faisant suivre les noms des colorants nouveaux des numéros, sous lesquels ils sont enregistrés dans les *Farbstofftabellen* de *Gustav Schultz*³⁾. Ceux qui voudront approfondir davantage la question trouveront dans ces Tabellen toutes les indications bibliographiques requises.

¹⁾ B. 15, 3037 (1882) et 17, 272 (1884).

²⁾ B. 43, 987—1007 (1910).

³⁾ 5^e édition (1914).

Bohn était un observateur d'une perspicacité incomparable et un expérimentateur hors ligne. La plupart de ses inventions ne proviennent pas de spéculations théoriques, mais sont basées sur des observations faites au courant de recherches ayant souvent un but tout différent. Ainsi Bohn voulut un jour préparer l'indigo de la série anthraquinonique. Il fit donc réagir l'acide chloracétique sur l'aminanthraquinone, soumit le produit à l'action de la potasse en fusion et obtint en effet un colorant bleu à cuve. Bientôt il s'aperçut que l'acide chloracétique n'était pas nécessaire mais que l'aminanthraquinone fournissait déjà à elle seule le nouveau colorant, l'Indanthrène, qui fut le premier terme d'une série inattendue, montrant des qualités de beauté et de solidité jusque là sans exemple. C'est une dihydroanthraquinone-azine, ainsi que le démontra *Roland Scholl*, auquel Bohn en avait abandonné l'étude scientifique. En variant les conditions de la fusion alcaline, Bohn obtint un colorant à cuve jaune, le Flavanthrène, appartenant à une toute autre famille et dont la constitution fut également élucidée par *Scholl*.

D'autre part, l'action oxydante de l'oléum fort et de l'anhydride sulfurique sur les dérivés de l'anthraquinone fut observée au cours d'essais qui avaient pour but de préparer des acides sulfoniques du Bleu d'alizarine. La découverte de la Galloflavine provient d'essais sur la préparation de dérivés azoïques de l'acide gallique. Bohn constata que les solutions alcalines de cet acide se colorent spontanément à l'air. Il recherche la cause de cette coloration et découvrit ainsi le colorant nouveau.

Sa connaissance de la teinture et de l'impression lui permirent de rendre applicables l'anthragallol et la naphthazarine, tous deux connus depuis longtemps, mais restés inutilisés.

Au début, il travailla naturellement seul, mais bientôt, voyant ses résultats, on lui permit de s'adjoindre des aides pour approfondir et étendre ses inventions. Parmi ses collaborateurs, il y a lieu de citer tout particulièrement *Oscar Bally*, *Max Isler* et *Max Kunz*, Suisses tous trois, et formés les deux premiers au Polytechnicum, le dernier à l'Ecole de Mulhouse et à l'Université de Zurich. A tous les trois on doit aussi des inventions intéressantes dans le domaine des colorants à cuve et des dérivés anthraquinoniques.

Les succès de Bohn furent rapides et retentissants. Loin d'en concevoir de l'orgueil, il conserva toujours les qualités de modestie, d'affabilité et de loyauté parfaites qui le rendaient si sympathique à tous ceux qui ont eu le privilège de le connaître. Ses collaborateurs,

ses subordonnés, pour lesquels il était la bonté même, et ses très-nombreux amis, péniblement affectés par sa mort prématurée, lui garderont un souvenir ému et son nom restera impérissable dans les Annales de la Chimie tinctoriale.

Liste chronologique des travaux de René Bohn.

1885.

Marron d'Alizarine (798). — Obtenu par réduction du produit de nitration de l'alizarine en solution sulfurique. Mélange des deux amino-alizarines et d'aminopurpurine. Employé autrefois, mais peu important maintenant.

1886.

Brun d'anthracène (782). — Anthragallol. Découvert dès 1877 par *Seuberlich*, qui n'en avait pas reconnu les propriétés tinctoriales. Toujours encore employé en quantités importantes.

Galloflavine (772). — Colorant jaune à mordants. Étudié scientifiquement par *Bohn* et *Graebe*¹⁾.

1887.

Noir d'alizarine (774). — Naphtazarine, découverte par *Roussin* en 1861, mais restée sans application. Bohn trouva qu'en la teignant avec mordant de chrome sur coton et surtout sur laine, on obtient des noirs remarquables par leur solidité. Il prépara aussi la combinaison bisulfite importante pour l'impression. Il étudia divers dérivés de la Naphtazarine, par exemple le Vert foncé d'alizarine (775), et le Naphtomélane, qui contient un hydroxyle de plus et est appelé aussi Naphtopurpurine. Enfin il élaborait un procédé de préparation beaucoup plus économique que celui de *Roussin*.

1888.

Jaune de carbazol (*Schultz*, 4^e édition, n^o 264). — Combinaison du Diamino-carbazol diazoté avec l'acide salicylique. A été remplacé par des produits moins dispendieux.

Vert d'Alizarine (808). *Bleu indigo d'alizarine* (809). — Produits d'oxydation du Bleu d'alizarine par l'oléum, le premier est encore partiellement sulfoné, le second est une penta-oxy-anthraquinone-quinoléine. Ce procédé d'oxydation, qui est devenu extrêmement important a été trouvé simultanément par *Robert E. Schmidt* chez *Bayer* et a trouvé des applications nombreuses et importantes.

1889.

Jaune d'alizarine C (769); *Jaune d'alizarine A* (770). — Bohn observa que la trioxybenzophénone, incolore en elle-même, se fixe sur mordant d'alumine en jaune, sur mordant de chrome en olive. Il constata le même phénomène pour la trioxy-acétophénone (*Gallacétophénone*), que *Nencki* et *Sieber* avaient préparé dès 1881, mais dont ils n'avaient pas reconnu les propriétés tinctoriales.

¹⁾ B. 20, 2327 (1887).

1891.

Bleu d'anthracène (800). — Dérivés de ce Bleu par *Isler*, 801, et *Bally*, 802.

On avait observé depuis longtemps la formation de produits bleus par l'action de l'acide sulfurique fumant sur les dinitro-anthraquinones, mais on n'avait pas réussi à tirer un parti industriel de cette réaction qui donnait de très mauvais rendements. Bohn réussit à la régulariser et à obtenir dans des conditions excellentes l'hexaoxy-anthraquinone et divers de ses dérivés, qui sont devenus très-importants pour la teinture de la laine grand-teint.

1893—1895.

Pendant ces trois années Bohn chercha surtout à obtenir des colorants au moyen de la 1,8-dinitronaphtaline, qui se forme à côté du dérivé 1,5 et ne se laisse que difficilement transformer en naphazarine.

Le *Noir solide B* (740) et le *Noir solide BS* (741), obtenus par l'action du sulfure de sodium sur la 1,8-dinitronaphtaline, sont des colorants sulfurés substantifs pour coton. Ils datent de la même année que le *Noir Vidal*, et ont inauguré avec celui-ci la série des colorants au soufre dérivés de composés aromatiques définis, devenus si importante. En traitant la dinitronaphtaline dans des conditions différentes, Bohn obtint un *Bleu pour impression* (742) et par l'action du bisulfite et du glucose sur le mélange des dinitronaphtalines un *Noir pour impression laine* (776).

1897.

Jaune de benzoïne. — Obtenu par condensation de la benzoïne avec l'acide gallique. Beau jaune à mordant, mais trop cher. Étudié scientifiquement par *Graebe*¹⁾.

1901 et années suivantes.

En cette année, Bohn découvrit, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'*Indanthrène* (837, 838) et le *Flavanthrène*, appelé aussi *Jaune d'Indanthrène* (849), et inaugura ainsi une nouvelle série de colorants à cuve dont lui-même et ses collaborateurs, et bien d'autres chimistes encore ont depuis ce moment poursuivi l'étude. Voir les numéros 842, 843, 845, 848 et aussi 824, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 840 et 841.

Ces colorants dépassent en solidité tout ce qu'on connaissait jusqu'alors et se distinguent en même temps par une grande vivacité.

1912 et années suivantes.

Bohn observa qu'en traitant dans des conditions déterminées les acides oxy-anthraquinone-sulfoniques et aussi un certain nombre de colorants oxyazoïques chroma-
tables, par des sels de chrome, il se forme des sels complexes qui ont la propriété intéressante de se fixer sur les fibres par un très-court vaporisation ou par un passage en alcali et qui sont aussi éminemment propres à être transformés en laques²⁾.

Ces produits sont livrés au commerce sous le nom de couleurs Erganone et Ergane et présentent un intérêt incontestable. Leur découverte a ouvert un nouveau domaine dont l'étude n'est certainement pas encore poussée à fond et qui peut nous réserver bien des surprises dans l'avenir.

¹⁾ B. 31, 2975 (1898).

²⁾ Brevets allemands 258293, 280505, 281859, 282987, 283717, 284855, 284856.

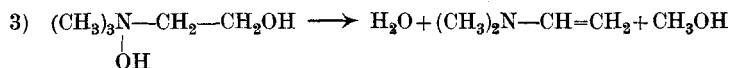
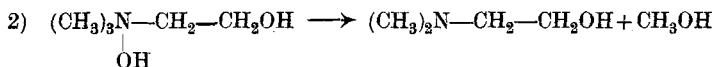
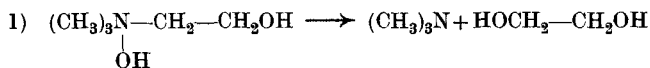
Der Zerfall proteinogener Choline in Alkohole vom Styrontypus

von

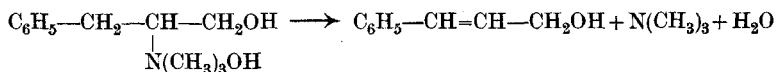
P. Karrer und E. Horlacher.

(17. V. 22.)

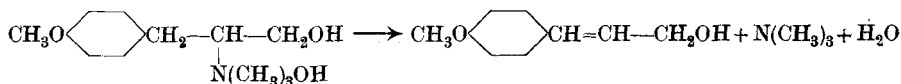
Nach *Kurt H. Meyer* und *Heinrich Hopf*¹⁾ verläuft die pyrogene Zersetzung des gewöhnlichen Cholins in drei verschiedenen Richtungen; sie führt zu Glycol, Dimethylamino-äthanol und Dimethyl-vinylamin.



Bei den proteinogenen Cholinen mit aromatischen Kernen, deren Ammoniumgruppe β -ständig zum Benzolkern angeordnet ist — solche sind in unseren ersten beiden Abhandlungen über proteinogene Choline beschrieben²⁾ — haben wir eine andere Zersetzung der quaternären Ammoniumbase beobachtet. Das Phenylalanin-cholin zerfällt nach der Gleichung



glatt in Zimmtalkohol (Styron), Trimethylamin und Wasser. p-Methoxyphenylalanin-cholin liefert in analoger Weise p-Methoxyzimmtalkohol, Trimethylamin und Wasser.



Bemerkenswert ist zunächst die Leichtigkeit, mit der dieser Zerfall erfolgt. Man braucht nur die wässrige Lösung der betreffenden Cholin-

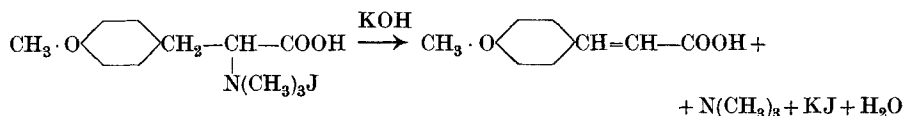
¹⁾ B. 54, 2274 (1921).

²⁾ Helv. 4, 76 (1921) und die weiter vorne stehende Abhandlung, Helv. 5, 469. (1922).

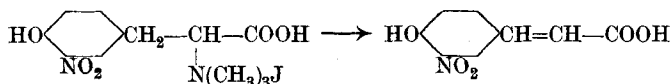
base kurze Zeit auf 70 bis 100° zu erwärmen, so kann man ihr nachher mit Äther bereits grosse Mengen der gebildeten ungesättigten Alkohole der Styronreihe entziehen. Dampft man die wässrige Lösung zur Trockene ein, so ist der grösste Teil des ursprünglichen Cholin in den Alkohol verwandelt; durch Destillation des Rückstandes kann die Reaktion fast quantitativ gestaltet werden.

Wir gehen nicht fehl, wenn wir den zur quaternären Ammoniumgruppe β -ständigen Benzolkern für die Labilität der erwähnten Choline verantwortlich machen. Es lassen sich zahlreiche analoge Fälle zusammenstellen, wo quaternäre Ammoniumbasen sehr leicht nach dem oben gegebenen Schema zerfallen, sofern nur die Ammoniumgruppe in β -Stellung zu einem aromatischen Kern angeordnet ist.

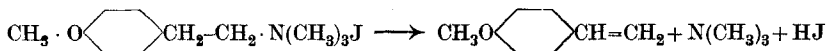
So zerfällt nach *Körner* und *Menozzi*¹⁾ das O-Methyl-N-trimethyltyrosinjodid beim Kochen mit Alkali in Trimethylamin und p-Methoxyzimmitsäure:



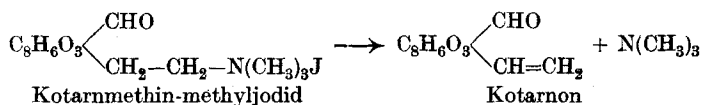
Das methylierte Nitrotyrosin geht nach Versuchen von *Johnson* und *Kohmann*²⁾ beim Kochen mit Natronlauge in 3-Nitro-4-oxyzimmitsäure über:



Hordenin-jodmethylat-O-methyläther zerfällt bei der *Hoffmann*'schen Reaktion in Trimethylamin und p-Vinyl-anisol³⁾:



Kotarnmethin-methyljodid spaltet sich schon beim Erwärmen mit Natronlauge in Kotarnon und Trimethylamin:



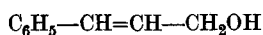
Diese Beispiele liessen sich vermehren⁴⁾.

¹⁾ G. 11, 521 (1881). ²⁾ Am. Soc. 37, 1863 (1915); C. 1915, II. 1009.

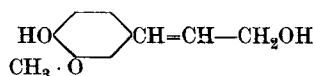
³⁾ Léger, C. R. 144, 488 (1907).

⁴⁾ Siehe z. B. den analogen Abbau des Trimethyl-tetrahydro- β -naphthylammoniumhydroxyds. B. 21, 1116 (1888); 54, 30 (1921).

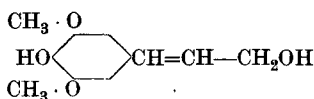
Nun ist es gewiss auffallend, dass in den Pflanzen gerade jene Alkohole der Styrongruppe gefunden werden, die natürlich vorkommenden Aminosäuren nahestehen und mit ihnen durch unsere Abbaureaktion verknüpft sind: so vor allem der Zimmtalkohol selbst, der sich also von Phenylalanin, bezw. Phenylalanin-cholin ableiten lässt; Coniferylalkohol, der mit Dioxyphenylalanin in einer ähnlich nahen Beziehung steht; Syringenin, das man mit einem (bisher allerdings noch nicht aufgefundenen) Trioxyphenylalanin in Beziehung bringen kann:



Styron

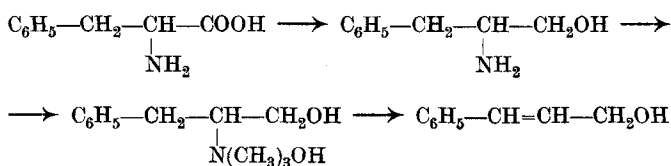


Coniferylalkohol



Syringenin

Diese Alkohole sind, wie wir jetzt wissen, durch eine Reihe so einfacher Reaktionen mit den Aminosäuren verknüpft, dass es naheliegend ist, ihre Entstehung in den Pflanzen aus den natürlichen Aminosäuren abzuleiten; so kann der Zimmtalkohol seine Bildung einer Reduktion und erschöpfenden Methylierung von Phenylalanin verdanken:



Für diese Auffassung spricht nicht allein, dass sie lauter physiologische und leicht verlaufende chemische Prozesse fordert, sondern auch der Umstand, dass wir bisher nur solche natürlich vorkommende Alkohole von Styroncharakter kennen, die auf einfache Weise auf natürliche Aminosäuren zurückgeführt werden können. Übrigens fehlt zurzeit eine andere überzeugende Deutung der Bildung solcher Alkohole in den Pflanzen. So hätten wir hier — auf indirektem Wege — Anzeichen gewonnen, dass die früher von uns entwickelte Hypothese über die Möglichkeit der Bildung verschiedenartiger proteinogener Choline in den Organismen

sich durch Beobachtungen stützen lässt; wenn die Styronalkohole aus Aminosäuren erzeugt werden, so kann dies am leichtesten auf dem Weg über die Choline geschehen; die Labilität der letzteren macht eine Anhäufung in den Pflanzen wenig wahrscheinlich; ihr direkter Nachweis dürfte daher nicht leicht sein.

Die Alkohole vom Styrontypus sind in den Pflanzen vielfach mit ungesättigten Säuren verestert; Zimmtalkohol häufig mit Zimmtsäure (Storax, Perubalsam). Auch sonst werden solche Säuren angetroffen. Es sind wieder vorzugsweise solche, die durch eine erschöpfende Methylierung natürlicher Aminosäuren oder deren Derivate entstanden gedacht werden können: Kaffeesäure durch Methylierung des Tyrosins, Ferulasäure und Isoferulasäure aus partiell methyliertem Dioxyphenylalanin. Oben ist gesagt, wie leicht die vollkommen methylierten Aminosäuren mit aromatischem Kern in die ungesättigten Säuren der Zimmtsäurereihe zerfallen.

So zeigt sich in solchen Reaktionen vielleicht ein Weg, auf dem in der Pflanze aus Eiweissbausteinen Harz und Geruchstoffe entstehen können.

Experimentelles.

Zimmtalkohol aus Phenylalanin-cholin.

5 gr Phenylalanin-cholinjodid werden in wässriger Lösung mit dem gleichen Gewicht frisch gefälltem Silberoxyd eine Stunde lang geschüttelt. Die Lösung hatte jetzt einen aminartigen Geruch, wahrscheinlich von abgespaltenem Trimethylamin herrührend. Nach der Filtration wurde sie im Vakuum bei 60—70° eingedampft. Dem Trockenrückstand liess sich jetzt mit Äther eine bedeutende Menge Zimmtalkohol entziehen; durch Destillation des ätherunlöslichen Teils im Vakuum gewann man den Rest, der Zimmtalkohol destillierte über und krystallisierte sofort in der Vorlage. Er besass die aus der Literatur bekannten Eigenschaften. Smp. 34—35°.

0,014680 gr Subst. gaben 0,04317 gr CO₂ und 0,01022 gr H₂O

C₉H₁₀O Ber. C 80,5 H 7,5 %

Gef. „ 80,23 „ 7,79 %

p-Methoxy-zimmtalkohol aus *p*-Methoxy-phenylalanin-cholin.

Bei der Überführung von Methoxy-phenylalanin-cholinjodid in *p*-Methoxy-zimmtalkohol verfährt man in ganz analoger Weise wie in obenstehendem Beispiel beschrieben wurde.

Der *p*-Methoxy-zimmtalkohol hat einen sehr angenehmen, blumigen Geruch, ist in Äther, Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Smp. 73°, gut krystallisiert. Permanganat wird von der Substanz entfärbt.

0,009560 gr Subst. gaben 0,02573 gr CO₂ und 0,006155 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ber. C 73,13	H 7,37 %
	Gef. „ 73,42	„ 7,21 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

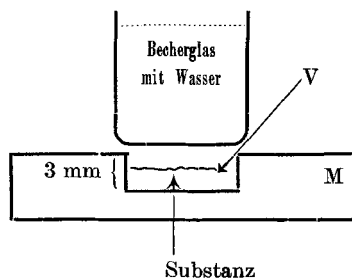
Über Sublimationsversuche mit Kohlenhydraten

von

P. Karrer und J. O. Rosenberg.

(17. V. 22.)

Bei der rasch geleiteten Destillation der Stärke im Vakuum entsteht, wie *A. Pictet* und *J. Sarasin*¹⁾ gezeigt haben, in guter Ausbeute Lävoglucosan. Dieses ist als ein durch pyrogene Zersetzung sekundär entstandenes Produkt zu deuten. Die Versuche, über die wir hier berichten, hatten den Zweck, festzustellen, ob bei der Hitzezersetzung der Stärke unter *gewöhnlichem Atmosphärendruck* das Lävoglucosan auch gefasst werden kann. Sollten sie zum Ziele führen, so musste offenbar dafür gesorgt werden, dass das bei höheren Temperaturen unbeständige Lävoglucosan möglichst rasch vom Ort der Stärkezersetzung entfliehen konnte. Dies führte zur Verwendung des folgenden Sublimationsapparates:



¹⁾ Helv. 1, 87 (1918).

In einer Metallplatte M ist eine kreisrunde Vertiefung V von ca. 1 dm Durchmesser und 3 mm Tiefe eingelassen. Der obere Plattenrand ist mit Asbest verkleidet; über die kreisrunde Vertiefung stellt man ein Becherglas mit fliessendem Wasser. Die Metallplatte ist elektrisch heizbar.

In die in der Metallplatte eingelassene Vertiefung brachten wir trockene Kartoffelstärke in einer Schichtdicke von 1—1½ mm. Hierauf wurde die Metallplatte langsam angeheizt. Bei ca. 190° begann die Stärke sich zu zersetzen. Die Temperatur wurde hierauf langsam auf 220° gesteigert und sechs Stunden in dieser Höhe gehalten. Am Boden des nur 2 mm von der in Zersetzung befindlichen Stärke entfernten Becherglases sammelte sich ein zähflüssiges Sublimat. Es erstarrte, als das Becherglas über Nacht in den Exsikkator gestellt wurde, krystallin, und wurde leicht als Lävoglucosan identifiziert. Die Menge des erhaltenen Lävoglucosans ist nicht gross, und die verwendete Apparatur gestattet natürlich nicht, den Anhydrozucker nach diesem Verfahren in bedeutenden Mengen herzustellen. Aber unsere Versuche zeigen, dass es möglich ist, auch bei gewöhnlichem Druck Lävoglucosan aus der Stärke herauszudestillieren.

Auch aus α -Tetramylose kann man auf gleiche Art und Weise bei 220° und Atmosphärendruck kleine Mengen Lävoglucosan erhalten.

Wird unsere Sublimationsapparatur in eine evakuierbare Glasglocke eingebaut, so kann man im Vakuum Sublimationen ausführen. Aus einer Reihe solcher Versuche greifen wir den folgenden heraus:

Pulverisierte Rhamnose wurde in der Metallplatte unter einem Vakuum von 12 mm langsam erhitzt. Als die Temperatur eine halbe Stunde auf 120° gehalten worden war, hatte sich am Boden des 3 mm entfernten Becherglases eine zähe Masse angesammelt, die im Exsikkator, besonders rasch nach dem Impfen mit Rhamnosekrystallen, strahlig-krystallin erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton resultierte reine Rhamnose.

Der Versuch scheint uns bemerkenswert, weil er zeigt, dass ein echter Zucker bei mässigem Vakuum destilliert werden konnte.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

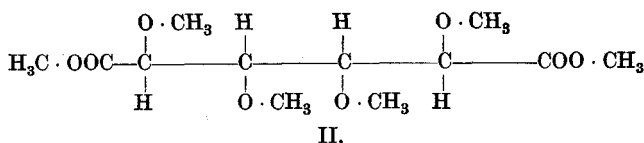
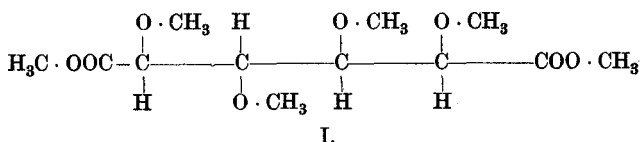
Über die methylierte Zuckersäure und methylierte Schleimsäure

von

P. Karrer und J. Peyer.

(17. V. 22.)

Zu einem bestimmten Zwecke war uns die Kenntnis der methylierten Zuckersäure und Schleimsäure erwünscht. Wir haben die Verbindungen daher herzustellen versucht, und ihre Methylester durch Vormethylierung mit Dimethylsulfat und Alkali, und Nachmethylierung mit Methyljodid und Silberoxyd erhalten. Sowohl der Tetramethyl-zuckersäure-dimethylester (I) wie auch der Tetramethyl-schleimsäure-dimethylester (II) krystallisieren gut.



Bemerkenswert ist deren sehr leichte Löslichkeit in Wasser. Die Säuren wurden weiter durch ihre Diamide und einige Salze charakterisiert.

Experimenteller Teil.

Die Methylierung der Zucker- und Schleimsäure.

Tetramethyl-zuckersäure-dimethylester:

30 gr saures zuckersaures Kalium wurden durch Zugabe von konz. Natronlauge in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird auf dem Wasserbade auf ca. 85° erwärmt. Nun fügte man im Laufe eines Tages portionenweise zehnmal 25 gr Dimethylsulfat und die berechnete Menge

ca. 25-proz. Natronlauge unter ständigem Rühren mit der Turbine hinzu. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit wurde während dieser Dauer auf 85° gehalten.

Die Lösung haben wir nun auf dem Wasserbade auf 300 cm³ eingengt, darauf von dem ausgeschiedenen Natriumsulfat heiss filtriert, und das erkaltete Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion angesäuert.

Jetzt wurde die Lösung im Vakuum zur Trockene gebracht. Der feste Rückstand, der sehr viel Natriumsulfat enthält, wird am Rückflusskühler zehn- bis zwanzigmal mit trockenem, kochend heissem Chloroform ausgezogen. Die vereinigten, etwas braungefärbten, filtrierten Auszüge werden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet; dann wird das Chloroform im Vakuum abgeblasen und der zurückbleibende Sirup ebenfalls im Vakuum bei 90° getrocknet. Er besteht aus einem Gemisch partiell methylierter Zuckersäuren und kann ohne weitere Reinigung zur Endmethylierung mit Silberoxyd und Methyljodid benutzt werden. Es erwies sich aber als vorteilhaft, das Produkt vor dieser Behandlung durch Destillation im Hochvakuum, wo es bei 3 mm Quecksilberdruck ziemlich konstant bei 180—190° ohne merkliche Zersetzung übergeht, zu reinigen. Der auf diese Weise erhaltene, fast farblose, zähflüssige Sirup wurde in 100 gr Methyljodid gelöst und die Lösung unter Kühlung langsam mit 60 gr trockenem Silberoxyd versetzt. Das in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler bei Zimmertemperatur sich selbst überlassene Gemisch gerät bald in gelindes Kochen. Ist die Reaktion abgeflaut, so erhitzt man noch einige Tage auf dem Wasserbade. Nun wird von dem noch vorhandenen Methyljodid abdestilliert und der Rückstand einigemal mit trockenem Chloroform extrahiert. Die vereinigten, filtrierten Chloroformauszüge werden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das Chloroform wird jetzt abdestilliert und der zurückbleibende Sirup im Vakuum destilliert. Sdp. ca. 150° bei 1 mm Druck. Farbloser Sirup.

Der erkaltete Sirup trübt sich durch Krystallabscheidung, die durch längeres Stehen des Sirups im Eisschrank und durch Kratzen mit einem Glasstab vermehrt wird. Von der ausgeschiedenen Krystallmasse wird auf der Pumpe scharf abgesaugt und der Nutscheninhalt zweimal aus Äther umkrystallisiert. Man erhält so den Tetramethyl-zuckersäuredimethylester in weissen, derben Nadeln oder Platten. Smp. = 68°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Äther.

0,00862 gr Subst.	gaben	0,01550 gr CO ₂	und	0,00585 gr H ₂ O
0,00310 gr Subst.	gaben	0,01490 gr AgJ	(Zeisel'sche Methoxylbestimmung)	
C ₁₂ H ₂₂ O ₈	Ber.	C 48,97	H 7,54	O · CH ₃ 63,27 %
	Gef.	„ 49,02	„ 7,59	„ 63,43 %

Polarisation (in Wasser):

Einwage 0,2655 gr; Gew. d. Lg. 23,807 gr; Rohrlänge 1 dm.

$$\alpha_D^{18} = + 0,099^\circ \quad [\alpha]_D^{18} = + 8,88^\circ$$

Ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{18} = + 10,26^\circ$.

Tetramethyl-zuckersäure-diamid:

In eine konzentrierte, wässrige Lösung von 0,2 gr Tetramethyl-zuckersäure-dimethylester wurde unter Kühlung mit einer Kältemischung trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Gefäß wurde nun verschlossen ein paar Tage im Eisschrank stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgenutscht, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Farblose, glänzende, rhombisch aussehende Platten. Smp. = 237° .

0,00774 gr Subst. gaben 0,737 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

0,00321 gr Subst. gaben 0,01141 gr AgJ (Zeisel'sche Bestimmung)

C ₁₀ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber. N	10,58	O · CH ₃	46,89 %
	Gef. „	10,58	„	46,91 %

Polarisation (in Wasser):

Einwage 0,1316 gr; Gew. d. Lg. 8,373 gr; Rohrlänge 1 dm.

$$\alpha_D^{18} = + 0,192^\circ \quad [\alpha]_D^{18} = + 12,22^\circ$$

Tetramethyl-schleimsäure-dimethylester:

30 gr Schleimsäure wurden in der eben zur Lösung notwendigen Natronlauge (ca. 20-proz.) gelöst. Die Methylierung und Isolierung des Esters geschah genau so, wie im Falle der Zuckersäure¹⁾. Die Ausbeute an Ester ist bei dieser Säure geringer, da bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge das in der Lösung befindliche schleimsaure Natrium durch das Alkali und durch das sich während der Methylierung bildende Natriumsulfat teilweise ausgesalzen wird. Dieser Übelstand kann zum Teil behoben werden, wenn man die ersten Methylierungen, etwa

¹⁾ Die partiell methylierte Schleimsäure, wie sie nach der Vormethylierung mit Dimethylsulfat und Alkali erhalten wird, verträgt aber die Destillation im Hochvakuum nicht. Sie wurde daher ohne weitere Reinigung zur Nachmethylierung mit Methyljodid und Silberoxyd benutzt.

die ersten fünf, bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit ausführt. Der Tetramethyl-schleimsäure-dimethylester bildet monoklin oder rhombisch aussehende Tafeln vom Smp. 103°.

0,01006 gr Subst.	gaben	0,01820 gr CO ₂	und	0,00646 gr H ₂ O
0,00308 gr Subst.	gaben	0,01472 gr AgJ	(Zeisel'sche Methoxylbestimmung)	
C ₁₂ H ₂₂ O ₈	Ber.	C 48,97	H 7,54	O · CH ₃ 63,27 %
	Gef. „	49,31	„ 7,18	„ 63,10 %

Trimethyl-schleimsäure-dimethylester:

Nach der Methylierung der Schleimsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge krystallisierte aus dem mittels Chloroform isolierten Sirup eine geringe Menge kleiner Nadelchen, die aus Alkohol umkrystallisiert, bei 60° getrocknet, bei 165—166° schmolzen. Die Substanz ist fast unlöslich in Äther. Sie reagiert neutral; es liegt daher ein Ester vor, offenbar ein Trimethyl-schleimsäure-dimethylester, da eine Methoxylbestimmung 55,28 % O · CH₃ ergab, während sich auf diesen Körper 55,33 % O · CH₃ berechnen. Die Verbindung wurde vorerst zur weiteren Untersuchung zurückgestellt.

Tetramethyl-schleimsäure-diamid:

Wird genau so dargestellt wie das entsprechende Zuckersäurederivat. Kleine tafelige Krystalle. Smp. 276°.

0,002895 gr Subst.	gaben	0,275 cm ³ N ₂	(17°, 730 mm)
0,00347 gr Subst.	gaben	0,01226 gr AgJ	
C ₁₀ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber.	N 10,58	O · CH ₃ 46,89 %
	Gef. „	10,74	„ 46,65 %

Tetramethyl-zuckersaures Barium:

3 gr Ester wurden mit einer konz. Lösung von 15 gr krystallisiertem Baryumhydroxyd in Wasser drei Stunden auf dem Wasserbade auf ca. 85° erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des überschüssigen Bariumhydroxyds wieder aus. Etwas Bariumhydroxyd bleibt in der Lösung. Deshalb wird dieselbe mit Kohlendioxyd gesättigt. Vom abgeschiedenen Bariumcarbonat wird abfiltriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen konzentriert. Dabei scheidet sich der letzte Teil des überschüssigen Bariumions, das sich als Bicarbonat noch in der Lösung befand, als Carbonat aus. Als das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein

sehr kleines Volumen eingedampft war, krystallisierte das Bariumsalz der Tetramethyl-zuckersäure in langen Nadeln aus. Die Substanz wurde im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Sehr leicht löslich in Wasser.

0,00789 gr Subst. gaben 0,00857 gr CO₂ und 0,00252 gr H₂O

0,1928 gr Subst. gaben 0,1118 gr BaSO₄

C ₁₀ H ₁₆ O ₈ Ba	Ber. C 29,90	H 3,98	Ba 34,24 %
	Gef. „ 29,64	„ 3,57	„ 34,13 %

Tetramethyl-zuckersaures Silber:

Kochend heisse, wässrige Lösungen äquivalenter Teile tetramethyl-zuckersauren Bariums und Silbersulfats wurden unter Umrühren zusammengegeben. Vom abgeschiedenen Bariumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. (Lichtabschluss.) Weisses Pulver, in Wasser sehr leicht löslich.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Höhere Terpenverbindungen V¹⁾. Überführung der Abietinsäure ins Methylreten

von

L. Ruzicka und Jules Meyer.

(29. V. 22.)

Auf Grund der Überführung der Abietinsäure C₂₀H₃₀O₂ durch Erhitzen mit Schwefel ins Reten C₁₈H₁₈²⁾ (1-Methyl-7-isopropylphenanthren) ist die Stellung von 18 Kohlenstoffatomen in der Molekel dieser Säure festgelegt. Da wir kürzlich³⁾ in der Abietinsäure die Anwesenheit von drei Ringen sichergestellt hatten, so kann man annehmen, dass die Abietinsäure ein hydriertes Phenanthrenderivat darstellt

¹⁾ IV. Mitt. Helv. 5, 369 (1922).

²⁾ Vergl. die Literaturangaben Helv. 5, 316, Anm. 1—5 (1922).

³⁾ Helv. 5, 315 (1922).

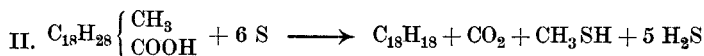
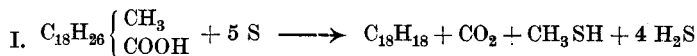
und als Methyl-dekahydroreten-carbonsäure bezeichnet werden kann. Es müsste danach bei der Dehydrierung der Abietinsäure ausser der Carboxylgruppe noch ein weiteres Kohlenstoffatom abgespalten werden. Da bei dieser Operation neben Reten weder ein niederes noch ein höheres Homologes desselben beobachtet werden konnte, so liegt die Annahme nahe, dass die Eliminierung dieses einen Kohlenstoffatoms in seiner Bindungsart begründet sein muss und nicht etwa zufällig ist.

Eine analoge Beobachtung machten wir bei der Dehydrierung einiger Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ mit Schwefel zum Naphtalinkohlenwasserstoff Eudalin $C_{14}H_{16}$, wo dieses auch als einziges Dehydrierungsprodukt isoliert wurde. Im Gegensatz dazu lieferten uns andere Sesquiterpene das Cadalin $C_{15}H_{18}$ als alleiniges Dehydrierungsprodukt, also ohne Abspaltung von Kohlenstoff analog dem Übergang der Terpene in p-Cymol¹⁾. *Alle bisher untersuchten Dehydrierungen von Terpenverbindungen mit Schwefel verlaufen also eindeutig.*

Es liegt in der Natur des Dehydrierungsvorganges begründet, wenn man die Vorstellung über die Bindungsart des abgespaltenen Kohlenstoffs dahin vervollständigt, dass demselben im hydrierten System eine Stellung zukommen muss, die im aromatischen Zustande nicht mehr möglich ist. Solche Stellungen sind die semicyclisch gebundene Methylengruppe (a), sowie die an einem Ringkohlenstoff,

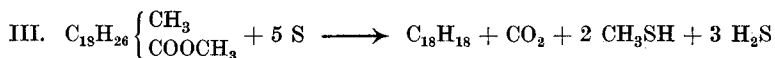


der mit drei weiteren Kohlenstoffatomen verknüpft ist, sitzende Methylgruppe (b). Da über die Lagerung der Doppelbindungen der Abietinsäure nichts sicheres bekannt ist, so untersuchten wir zunächst, um zwischen den obigen beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, die Dehydrierung der Dihydro-abietinsäure, bei der eine Methylengruppe nicht mehr vorhanden sein kann. Bei dieser Operation entstand nur Reten, woraus zu folgern ist, dass das beim Erhitzen mit Schwefel abgespaltene Kohlenstoffatom der Abietinsäure einer Methylgruppe der oben unter b) näher charakterisierten Bindungsart entspricht. Die Dehydrierung der Abietinsäure (I) und der Dihydrosäure (II) kann demnach folgendermassen formuliert werden:

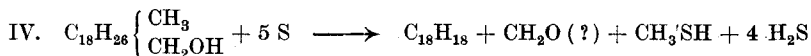


¹⁾ Vergl. darüber Helv. 5, 347—349 (1922).

Wir sind dann dazu übergegangen, die Bindungsweise der Carboxylgruppe mit Hilfe der Dehydrierung näher zu untersuchen. Aus der Abspaltung der Carboxylgruppe beim Erhitzen der Abietinsäure mit Schwefel kann kein bestimmter Schluss gezogen werden, da wohl im allgemeinen aromatische Carbonsäuren bei diesen Bedingungen zur Kohlendioxydabspaltung neigen dürften. Man besitzt darüber allerdings keine weiteren Erfahrungen. Wir dehydrierten daher den Methylester der Abietinsäure (III), bei dem eine direkte Kohlendioxydabspaltung weniger in Betracht kommt, aber auch hier war Reten das alleinige fassbare Dehydrierungsprodukt:



Das gleiche war der Fall beim Erhitzen des Abietinols (IV), das wir durch *Bouveault'sche* Reduktion des Abietinsäure-methylesters herstellten, mit Schwefel:



Die Deutung der Abspaltung sowohl der Carbonestergruppe wie auch der primären Alkoholgruppe könnte einmal darin gesucht werden, dass diesen beiden Substituenten — und somit auch dem Carboxyl — in der Abietinsäure eine Stellung zukommt, aus der sie beim Übergang in das aromatische Ringsystem strukturmässig entfernt werden müssen. Es ist aber ferner möglich, dass durch Schwefel allgemein derartige Substituenten ohne Rücksicht auf die Bindungsart eliminiert werden. Auch in dieser Beziehung ist der Mechanismus des Dehydrierungsvorganges noch nicht näher erforscht.

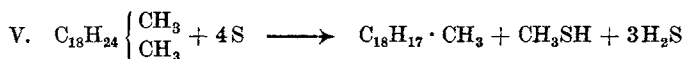
Es schien uns daher nötig zu sein, die Dehydrierung an einem sauerstofffreien Derivate der Abietinsäure vorzunehmen. Beim Behandeln des Abietinols mit Phosphorpentachlorid wird hauptsächlich Wasser abgespalten unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$, den man als Methylabietin¹⁾ bezeichnen kann und für den die Formeln



in Betracht kommen, von denen die letztere infolge der Neigung der semicyclischen Doppelbindung zur Wanderung (bei den Versuchsbedingungen) in den Ring vorzuziehen ist. Das neben dem Methylabietin bei der Chlorierung wohl entstehende Chlorid des Abietinols, das nicht

¹⁾ Entsprechend der Bezeichnung des $\text{C}_{19}\text{H}_{28}$ als Abietin.

rein isoliert wurde, geht durch Chlorwasserstoffabspaltung mittels Chinolin gleichfalls ins Methylabietin über. Bei der Dehydrierung des letzteren (V) mit Schwefel entsteht nun ein neuer Phenanthrenkohlen-



wasserstoff $\text{C}_{19}\text{H}_{20}$, der seiner Bildungsweise nach ein Methylreten darstellen muss und dessen neue Methylgruppe die Stellung der Carboxylgruppe bei der Abietinsäure anzeigt. Auch bei dieser Operation konnte ausser Methylreten kein anderes charakterisierbares Dehydrierungsprodukt gefasst werden.

Da also die an Stelle des Carboxyls in die Abietinsäure eingeführte Methylgruppe beim Erhitzen mit Schwefel nicht abgespalten wird, so folgt daraus, dass die sauerstoffhaltigen Substituenten bei der Dehydrierung nicht infolge ihrer besonderen Stellung, sondern auf Grund der Natur der Reaktion entfernt werden. Weiter ist damit eindeutig festgestellt worden, dass die Carboxylgruppe der Abietinsäure nicht tertiär¹⁾ gebunden sein kann, wie schon wiederholt von verschiedenen Forschern²⁾ angenommen wurde. Da nach der schweren Esterifizierbarkeit der Abietinsäure auch die primäre Lage der Carboxylgruppe ausgeschlossen ist, kommt nur die sekundäre Bindungsart oder die an einer Ringdoppelbindung in Betracht. In letzterem Falle müsste die Abietinsäure eine α, β -ungesättigte Säure sein. Da jedoch bei der *Bouveault'schen* Reduktion α, β -ungesättigter Säure-ester³⁾ auch die Kohlenstoffdoppelbindung hydriert wird, was aber beim Übergang des Abietinsäure-esters ins Abietinol nicht der Fall ist⁴⁾, so muss die Abietinsäure eine sekundäre Carbonsäure sein, und zwar auf Grund des Baus der ganzen Molekel eine mit direkt am Ring sitzender Carboxylgruppe.

Die bekannten Abbauprobe bei der Abietinsäure zeigen, in Analogie mit den Verhältnissen bei den Sesquiterpenverbindungen⁵⁾, dass die Konstitutionsaufklärung allein durch direkten Abbau mindestens sehr schwierig sein wird.

Wir halten es daher auch hier, wie bei den Sesquiterpenen, für wünschenswert, die Stellung der Substituenten im Ringsystem wo-

¹⁾ D. h. an einem Kohlenstoffatom, das mit drei anderen C-Atomen verknüpft ist.

²⁾ Vergl. z. B. P. Levy, Z. an. Ch. **81**, 145ff. (1913).

³⁾ *Bouveault* und *Blanc*, Bl. [3] **31**, 1208 (1904).

⁴⁾ Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass bei der Abietinsäure diese Gesetzmässigkeit noch Geltung besitzt.

⁵⁾ Vergl. unsere Bemerkungen Helv. **4**, 506 (1921); **5**, 351 (1922).

gestellt sind. Da durch die Konstitution des Methylreten-chinons die Schemata *a* und *b* ausgeschlossen werden, bliebe noch zwischen den letzten drei (*c*—*e*) eine Entscheidung zu treffen.

Es sei noch betont, dass wir dazu übergegangen sind, die in dieser Arbeit eingeschlagene neue Methodik auch für die Konstitutionsaufklärung anderer polycyclischer, in der Natur vorkommenden Verbindungen und ihrer Abbauprodukte in geeigneten Fällen anzuwenden. Insbesondere dürfte die Übertragung unserer Reaktionen auf die anderen Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ zur Klärung der Isomerieverhältnisse in dieser Reihe beitragen. Auf die Einzelheiten soll in späteren Arbeiten eingegangen werden.

Experimenteller Teil.

Dehydrierung der Abietinsäure vom Smp. 158° mit Schwefel¹⁾.

(Gleichung I.)

48 gr Abietinsäure²⁾ wurden mit 24 gr Schwefel verrieben und im Ölbad allmählich von 180—250° erhitzt, bis nach einigen Stunden die Gasentwicklung aufhört. Das Reaktionsprodukt wurde direkt im Vakuum destilliert, wobei das mit den ersten Anteilen übergehende Reten rasch erstarrte. Der Nachlauf besteht aus einer zähen, nicht krystallisierenden Masse. Zur Aufarbeitung wurde das ganze Destillat in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt eine zähe, amorphe, stark schwefelhaltige Masse aus.

Der neutrale Anteil wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte so das in farblosen Blättchen krystallisierende reine Reten vom Smp. 98°. Die in der alkoholischen Mutterlauge enthaltenen, teilweise verschmierten Krystalle können durch Destillation im Vakuum über Natrium gereinigt werden und geben so ein fast völlig erstarrendes Destillat von Reten, das nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Smp. aufweist. Mit alkoholischer Pikrinsäure wurde daraus das bekannte, bei 124° schmelzende Pikrat erhalten.

Zur weiteren Charakterisierung des Retens wurde das noch unbekannte Styphnat hergestellt durch Mischen der konzentrierten

¹⁾ In der Hauptsache entsprechend den Beobachtungen von *Vesterberg*, B. 36, 4200 (1903).

²⁾ Dargestellt nach *Helv.* 5, 328 (1922).

heissen Lösungen von Reten und Trinitroresorcin in Alkohol. Das aus einem gelben Krystallpulver bestehende Styphnat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 142°.

0,1298 gr Subst. gaben 0,2870 gr CO₂ und 0,0546 gr H₂O

C₂₄H₂₁O₈N₃ Ber. C 60,13 H 4,38 %

Gef. „ 60,32 „ 4,70 %

Dehydrierung des Abietinsäure-methylesters¹⁾ mit Schwefel.

(Gleichung III.)

14,8 gr des Esters wurden mit 7,1 gr Schwefel allmählich von 180—250° erhitzt, wobei ausser gasförmigen Produkten auch eine geringe Menge einer nicht näher untersuchten, leicht flüchtigen Flüssigkeit entweicht. Beim Destillieren (15 mm) erstarren die ersten Anteile, während der Nachlauf ölig bleibt. Die ganze Masse wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wurde 0,5 gr eines öligen Produktes gewonnen, das nicht näher untersucht wurde.

Der 5,9 gr betragende neutrale Anteil wurde nochmals bei 12 mm destilliert, wobei 4 gr eines fast völlig krystallisierenden Produktes bei 228—236° übergangen. Ein kleiner, bis 255° siedender Nachlauf blieb ölig. Die Hauptfraktion liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol reines Reten vom Smp. und Mischprobe 98°.

Dehydrierung der Dihydro-abietinsäure mit Schwefel.

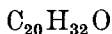
(Gleichung II.)

34,1 gr der Dihydro-abietinsäure vom Smp. ca. 150°²⁾ wurden mit 21,5 gr Schwefel in der oben bei der Dehydrierung der Abietinsäure beschriebenen Weise behandelt. Bei der Aufarbeitung wurden analoge Beobachtungen gemacht. Man erhält so 7,0 gr eines neutralen Anteils, der teilweise erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird ein bei 94° schmelzender Kohlenwasserstoff erhalten, der mit Reten gemischt den Smp. 96° zeigt. Das Pikrat desselben schmilzt bei 122—124° und das Styphnat bei 138—139°. Mit den entsprechenden Derivaten des Retens aus der Abietinsäure werden bei der Mischprobe Schmelzpunktserhöhungen beobachtet.

¹⁾ Hergestellt mit Dimethylsulfat, vergl. Helv. 5, 330 (1922).

²⁾ Hergestellt durch katalytische Reduktion in alkoholischer Lösung, vergl. Helv. 5, 331 (1922).

Darstellung des Abietinols.



110 gr Abietinsäure-methylester wurden in 130 cm³ abs. Alkohol gelöst und zu 165 gr Natrium in dünnem Strahle durch einen Tropftrichter zulaufen gelassen. Zu dem im Ölbad auf 120° erhitzten Gemisch wurde unter Rühren mit der Turbine im Laufe von fünf Stunden 1½ Liter Alkohol zugetropft. Nachdem das Natrium aufgelöst war wurden 300 cm³ Wasser eingetragen und zur Verseifung des nicht reduzierten Anteils des Esters noch zwei Stunden gekocht. Zur Aufarbeitung wurde der Äthylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Um das Natriumsalz der Abietinsäure völlig zu entfernen, wird die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt. Aus den gesammelten wässrig alkalischen Auszügen kann durch Ansäuern der unveränderte Anteil der angewandten Abietinsäure regeneriert werden. Diese Säure schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 155—157°, $[\alpha]_D = -61^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung).

0,1177 gr Subst. gaben 0,3417 gr CO₂ und 0,1046 gr H₂O

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ Ber. C 79,41 H 10,01 %

Gef. „ 79,20 „ 9,94 %

Das in Äther gelöste neutrale Produkt liefert bei der Destillation 68 gr einer einheitlich bei 178—182° ($\frac{3}{4}$ mm) siedenden farblosen zähen Masse, die aus reinem Abietinol besteht (68 % Ausbeute). Der Destillationsrückstand ist nur ganz unbedeutend. Zur Analyse wurde nochmals destilliert und dabei ein Sdp. 169—172° (0,2 mm) beobachtet. In Schwefelkohlenstofflösung wird Brom vom Abietinol momentan entfärbt. Mit der molekularen Menge Phenylisocyanat tritt auch bei langem Stehen keine Krystallbildung ein.

$$d_4^{17} = 1,0305 \quad n_D^{17} = 1,5487 \quad M_D = 88,95$$

M_D ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ $\sqrt{2} = 88,55$, woraus folgt $EM_D = 0,40$

0,1016 gr Subst. gaben 0,3090 gr CO₂ und 0,1022 gr H₂O

0,0849 gr Subst. gaben 0,2582 gr „ und 0,0836 gr H₂O

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ Ber. C 83,26 H 11,19 %

Gef. „ 83,01; 82,96 „ 11,26; 11,02 %

Beim Kochen mit 20-proz. alkohol. Schwefelsäure spaltet Abietinol kein Wasser ab.

Reaktionen des Abietinols.

Dehydrierung. 15,7 gr Abietinol wurden mit 7 gr Schwefel in der beschriebenen Weise dehydriert, wobei auch eine Wasserabspaltung vor sich geht. Bei der nachherigen Destillation werden 5 gr eines gelben dickflüssigen Öls erhalten, das bald grösstenteils krystallisierte. Die nach dem Digerieren mit Alkohol abfiltrierten Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98—99° und erweisen sich nach der Mischprobe als identisch mit Reten.

Dihydro-abietinol. 7,0 gr Abietinol wurden nach *Fokin-Willstätter* in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Platinschwarz mit Wasserstoff behandelt. Das Redaktionsprodukt siedet einheitlich bei 169—171° (0,5 mm) als farblose zähe Masse, von der eine Anfangs-(a) und eine Endfraktion (b) analysiert wurde.

a) 0,1051 gr Subst. gaben 0,3188 gr CO₂ und 0,1117 gr H₂O

b) 0,0946 gr Subst. gaben 0,2862 gr „ und 0,0985 gr „

C ₂₀ H ₃₄ O	Ber. C 82,68	H 11,81 %
	Gef. „ 82,75; 82,54	„ 11,89; 11,65 %

Überführung des Abietinols ins Methyl-abietin C₂₀H₃₀.

(Gleichung IV.)

Versuch a. 65 gr Abietinol wurden in 500 cm³ Petroläther unter Eiskühlung allmählich mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphor-pentachlorid versetzt, wobei heftige Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Nach mehrstündigem Stehen wurde noch eine Stunde am Wasserbade gekocht. Zur Aufarbeitung wurde die schwach gefärbte Petrolätherlösung auf Eis gegossen und mehrmals abwechselnd mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Es werden dabei saure phosphorhaltige Nebenprodukte in Form seifiger Lösungen entfernt.

Das neutrale Reaktionsprodukt wird im Hochvakuum destilliert. Nachdem eine anfangs stattfindende heftige Gasentwicklung aufgehört hat, siedet die Hauptmenge bei etwa 140—150° (0,5 mm). Daneben wird noch ein bis 170° siedender Nachlauf erhalten. Durch nochmaliges Fraktionieren werden 27 gr des bis 150° (0,5 mm) siedenden Anteils und 10 gr Nachlauf erhalten. Die unscharf siedende chlorhaltige höhere Fraktion wurde vorläufig nicht näher untersucht.

Nachdem eine quantitative Halogenbestimmung ergab, dass die tiefere Fraktion nur unwesentliche Mengen Chlor enthält, wurde sie zur Reinigung über Natrium destilliert, wobei 25 gr bei 147—152° (0,8 mm) als dickflüssiges farbloses chlorfreies Öl übergangen. Es konnte daraus kein Pikrat erhalten werden. Mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung tritt leicht Oxydation ein; ebenso wird auch Brom in Schwefelkohlenstoff rasch entfärbt.

$$\alpha_D = + 56,2^{\circ} \quad d_4^{17} = 0,9750 \quad n_D^{17} = 1,54435 \quad M_D = 87,48$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{30} \sqrt[3]{3} = 86,55 \quad EM_D = 0,93$$

0,1008 gr Subst. gaben 0,3283 gr CO₂ und 0,0983 gr H₂O

$$\begin{array}{lcl} C_{20}H_{30} & \text{Ber.} & C \ 88,82 \quad H \ 11,18 \% \\ & \text{Gef.} & \text{„} \ 88,90 \quad \text{„} \ 10,91 \% \end{array}$$

Nach dem Kochen des Methyl-abietins mit 20-proz. alkoholischer Schwefelsäure zeigt das regenerierte Produkt das gleiche Verhalten gegen Kaliumpermanganat und Brom wie vorher.

Versuch b. Der aus 118 gr Abietinol nach dem unter a) beschriebenen Verfahren erhaltene neutrale Anteil des Chlorierungsproduktes wurde undestilliert mit der 1½-fachen Menge Chinolin eine halbe Stunde auf 250—260° erhitzt. Aufgearbeitet wurde durch Aufnehmen in Äther und mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure. Da sich bei der Destillation des Produkts auch der Nachlauf als chlorfrei erwies, wurde das ganze Destillat zur Reinigung über Natrium destilliert, wobei die Hauptmenge (52 gr) bei 145—147° (0,5 mm) übergang. Die Eigenschaften sind die gleichen wie die im Versuch a.

$$d_4^{15} = 0,9795 \quad n_D^{15} = 1,5477 \quad M_D = 87,52 \quad M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{30} \sqrt[3]{3} = 86,55$$

$$EM_D = 0,97$$

Dehydrierung des Methyl-abietins zum Methylreten C₁₉H₂₀.

(Gleichung V.)

63,5 gr Methyl-abietin wurden mit 30 gr Schwefel (entsprechend 4 Atomen) vier Stunden auf 190—200° erhitzt, wobei ruhige Gas-

entwicklung stattfindet. Schliesslich wird die Temperatur im Laufe von weiteren zwei Stunden bis auf 270° gesteigert. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Reaktionsprodukt bei 15 mm destilliert, wobei 26 gr eines dickflüssigen bräunlichen Öls von 210—240° übergehen. Das schwefelhaltige Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Kalilauge mehrmals ausgeschüttelt; beim Ansäuern der alkalischen Lösung tritt nur eine schwache Trübung ein. Der neutrale Anteil wurde nochmals bei 15 mm in drei Fraktionen zerlegt:

1. Sdp. 210—220°, 10 gr
2. „ 220—230°, 10,3 gr
3. „ 230—235°, 4,5 gr

Alle drei Fraktionen sind schwach bräunlich gefärbt und zeigen einen unangenehmen Geruch. Die Fraktion 3 ist zähflüssiger als die ersten Anteile. Nach kurzem Stehen krystallisiert die Fraktion 2 zu einem dicken Brei und nach dem Impfen mit demselben scheiden sich auch aus den beiden anderen Fraktionen Krystalle ab. Auch beim Auflösen der Fraktionen 1 und 2 in heissem absoluten Alkohol und Erkalten tritt Krystallisation ein. Das so erhaltene Methylreten schmilzt bei ca. 75°. Um aus den öligen Anteilen das Methylreten möglichst vollständig abzutrennen, wurden dieselben mit einer heissen alkoholischen Lösung von 25 gr Pikrinsäure versetzt und in einer Schale verdunsten gelassen. Der mit Öl durchtränkte Krystallbrei wurde auf Ton gepresst und durch Erwärmen mit Ammoniak am Wasserbade zerlegt. Nach dem Aufnehmen in Äther, Schütteln mit Natronlauge und Wasser, sowie nachheriges Destillieren wird wieder ein teilweise krystallisierendes Produkt erhalten. Die Krystalle sind mit obigen identisch. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Smp. auf 79° und blieb auch nach weiterem zweimaligem Umlösen konstant. Die Ausbeute beträgt etwa 10 % der Theorie. Das Methylreten besteht wie auch das Reten aus farblosen glänzenden Blättchen.

0,08715 gr Subst. gaben 0,2932 gr CO₂ und 0,0638 gr H₂O

0,0986 gr Subst. gaben 0,3328 gr „ und 0,0714 gr H₂O

C₁₉H₂₀ Ber. C 91,86 H 8,14 %

Gef. „ 91,81; 92,06 „ 8,19; 8,10 %

Derivate des Methylretens (Formel VI.)

Pikrat. Beim Zusammengeben molekularer Mengen von Methylreten und Pikrinsäure in heisser konzentrierter alkoholischer Lösung entsteht nach dem Erkalten eine dunkelorange gefärbte Fällung, die wohl das Pikrat des Methylretens darstellt. Dasselbe ist aber wenig beständig und zerfällt schon beim Umkrystallisieren und Waschen mit Alkohol teilweise in die Komponenten, indem das abgeschiedene Pikrat mit Krystallen des Methylretens durchsetzt erscheint. Es wurde daher auf die Analyse verzichtet. Versetzt man Methylreten mit überschüssiger Pikrinsäure, so entstehen Fällungen, die auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs 2—3 Mol. Pikrinsäure enthalten, sich anscheinend ohne Zersetzung in die Komponenten aus Alkohol umkrystallisieren lassen und beim Erhitzen äusserst heftig explodieren.

Methylreten-chinon (Formel VII). 3,1 gr Methylreten wurden in 9 cm³ Eisessig durch Erwärmen am Wasserbade gelöst und bei ca. 50—60° allmählich eine Lösung von 6,2 gr Chromtrioxyd in 35 cm³ Eisessig zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann noch drei Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt und der nach dem Erkalten nach eintägigem Stehen abgeschiedene Krystallbrei filtriert und mit eiskaltem 80-proz. Alkohol einigemal ausgewaschen. Die so erhaltenen 1,3 gr Methylreten-chinon zeigen den Smp. von ca. 143°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird dasselbe in Form roter Blättchen vom konstant bleibenden Smp. 147° erhalten. Es ist analog dem Retenchinon¹⁾ sehr schwer verbrennlich; bei der Analyse können nur richtige Kohlenstoffwerte erhalten werden, wenn die Substanz mit gepulvertem Bleichromat verrieben und stark geglüht wird.

0,0919 gr Subst. gaben 0,0522 gr H₂O

0,0615 gr Subst. gaben 0,1848 gr CO₂ und 0,0401 gr H₂O

C₁₉H₁₈O₂ Ber. C 81,98 H 6,53 %

Gef. „ 81,98 „ 6,36; 7,29 %

Methylreten-chinoxalin (Formel VIII). Eine konzentrierte Lösung von 0,46 gr Methylreten-chinon in Eisessig wird unter Erwärmen am Wasserbade mit einer alkoholischen Lösung von 0,2 gr o-Phenylendiamin versetzt. Nach kurzem Erwärmen beginnt die Abscheidung des Methylreten-chinoxalins und nach dem Erkalten ist die ganze Lösung von den verfilzten Nadelchen durchsetzt. Das Roh-

¹⁾ Vergl. *Bamberger und Hooker*, A. **229**, 118 (1885).

produkt schmilzt bei 163° und nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und absolutem Alkohol wird der konstant bleibende Smp. von 165° erreicht. Die fast farblosen Nadelchen ergeben mit dem ähnlich aussehenden und schmelzenden Reten-chinoxalin gemischt eine Schmelzpunktsdepression von ca. 10°.

0,0884 gr Subst. gaben¹⁾ 0,2765 gr CO₂ und 0,0549 gr H₂O

C ₂₅ H ₂₂ N ₂	Ber. C 85,67	H 6,33 %
	Gef. „ 85,34	„ 6,95 %

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Ueber den Einfluss von Wechselstromüberlagerung auf das Abscheidungs- und Auflösungspotential des Nickels.

von

V. Kohlshütter und H. Schödl.

(29. V. 22.)

Die folgenden Potentialmessungen wurden im Anschluss an die Untersuchungen über die Struktur von Nickelniederschlägen ausgeführt, über die in der vorausgehenden Abhandlung²⁾ berichtet wurde, haben aber auch ausserhalb dieses Zusammenhanges für die Kenntnis des elektrolytischen Verhaltens des Nickels einiges Interesse. Allerdings sind sie durch ihre Veranlassung insofern spezialisiert, als sie sich auf die Bedingungen beschränken, unter denen die strukturell untersuchten Niederschläge gewonnen wurden; insbesondere sind sie nicht bei Luft-

¹⁾ Mit Bleichromat gemischt.

²⁾ Helv. 5, 490 (1922).

abschluss ausgeführt, da auch die Versuche über die Kontrahierbarkeit u. a. aus apparativen Gründen unter diesen Bedingungen vorgenommen wurden. Im Rahmen des Ganzen handelte es sich nicht um eine Festlegung der wahren Abscheidungspotentiale des Nickels, sondern um die Beurteilung der Wirkung überlagerten Wechselstroms auf den unter den früher gekennzeichneten Bedingungen verlaufenden elektrochemischen Vorgang; da aber gerade bei Nickel der Betrag der Erhöhung des Abscheidungspotentials über das Gleichgewichtspotential die durch den Luftsauerstoff bedingten Potentialschwankungen beträchtlich übertrifft, konnte erwartet werden, dass ein wesentlicher Effekt sich auch unter den angegebenen Verhältnissen genügend herausheben würde.

Den Ausgangspunkt bildete die Frage, *ob zwischen der, namentlich in der Kontraktionsfähigkeit sich äussernden, strukturellen Beschaffenheit des Nickels und dem Abscheidungspotential ein direkter Zusammenhang zu erkennen sei.* Nun gehen bekanntlich den Hemmungen bei der Nickelabscheidung solche bei der *Auflösung* parallel. In Chloridlösung findet schon die mit quantitativer Stromausbeute sich vollziehende Auflösung bei Potentialen statt, die weit anodischer liegen, als es der Lage des Nickelpotentials nach zu erwarten wäre¹⁾, während in Sulfatlösung sogar das für Sauerstoffentwicklung notwendige Potential erreicht wird, sodass die Auflösung nicht mehr quantitativ erfolgt. Es war deshalb von Interesse, den Einfluss der Wechselstromüberlagerung auch für den Anodenvorgang kennen zu lernen.

Die Apparatur für diese Versuche glied in den Hauptteilen der bei der Niederschlagung des Nickels auf Kupfer in lang dauernden Elektrolysen benützten, nur wurde zur schnellen Umschaltung des Stromes in den Gleichstromkreis eine Wippe gelegt; ebenso war das Voltmeter mittels einer Wippe umpolbar. Die Messung der Elektrodenpotentiale erfolgte nach der Kompensationsmethode mit Dekadenrheostat und Kapillarelektrometer; eine Wippe diente auch hier zur richtigen Schaltung der zu messenden Elektrode gegen die kompensierende E. M. K. Als Bezugs elektrode wurde die Kalomelnormalelektrode benützt, deren Potential zu $e_h = +0,286$ angenommen wurde; ein Gefäß mit n. Kaliumchloridlösung war als Pufferlösung zwischen die Normalelektrode und die Elektrolysezelle geschaltet. Als Kathode diente ein Platinblech, dessen nicht zur Abscheidung

¹⁾ Schweitzer, Z. El. Ch. **15**, 606. (1920)

benützte Stellen mit Vaseline überdeckt waren; es wurde auf einem Objektträger befestigt und durch den zur Pufferlösung führenden Heber noch fest daran gedrückt. Die Elektrolysierzelle fasste ca. 200 cm³; sie befand sich in einem grossen Becherglas als Kühlbad; der Elektrolyt wurde mit der gleichen Tourenzahl wie bei den früheren Versuchen gerührt. Elektrolysiert wurde im Allgemeinen für die Abscheidung und die Auflösung je 30 Minuten, doch wurden die Potentiale auch bei einigen länger dauernden Versuchen verfolgt.

Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit mit früheren Versuchen sei betont, dass für die mechanischen und elektrochemischen Begleiterscheinungen der Gleich- und Wechselstromelektrolysen bei der Abscheidung auf Kupfer und Platin kein wesentlicher Unterschied gefunden wurde. Daher ist es zulässig, die auf Platin gemessenen Potentiale auch zu den Strukturen der Nickelschichten auf Kupfer in Beziehung zu bringen, zumal sich gezeigt hat, dass bei längerer Elektrolysendauer auch die morphologische Beschaffenheit der Niederschläge auf Platin sich mehr und mehr derjenigen auf Kupfer nähert.

Nach ihrer Struktur unterschieden sich die bei den Potentialmessungen erzeugten Nickelniederschläge trotz des Rührens nicht im geringsten von denen, die bei den früheren Versuchen aus ruhendem Elektrolyten auf Platin gewonnen wurden: Die Gleichstromprodukte waren sowohl in der Chlorid- als auch in der Sulfatlösung glatt, hatten einen Stich ins Braune und bogen die Platinelektrode gegen die Anode zu; die Wechselstromprodukte besaßen ein hell metallisch glänzendes Aussehen, zeigten unter dem Mikroskop die charakteristische Schuppenstruktur und verbogen auch die Elektrode nicht.

2. Abscheidungs- und Auflösungspotentiale in *n.* NiCl₂, *n.* NH₄Cl-Lösung.

Die Temperatur wurde auf $17 \pm 1^\circ$ gehalten. Die Auflösung des Nickels wurde in der Chloridlösung bei den gleichen Strombedingungen wie die Abscheidung vorgenommen; nach jedem Versuch wurde der Elektrolyt erneuert.

Aus den zahlreichen, im wesentlichen durchaus übereinstimmenden Messungsreihen werden hier nur einige charakteristische Beispiele wiedergegeben.

Tabelle 1.

Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt	Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt
Gl-D_k = 5 MA/cm²			Gl-D_k = 5 MA/cm²		
No. 4			No. 24 (Fig. 1)		
Abscheidung			Abscheidung		
1'		-0,655	1'	1,10	-0,655
3	0,75	0,654	2		0,651
7		0,643	4		0,648
10		0,630	9		0,641
12	0,75	0,627	12,5	1,08	0,641
16	0,79	0,630	19		0,642
27	0,83	0,624	26		0,634
30		0,620	19		0,634
Auflösung			Auflösung		
0,8'		+0,199	0,6'		+0,266
3,7	0,75	0,220	3	0,67	0,287
7	0,77	0,238	5		0,300
9	0,78	0,262	6,5	0,70	0,311
11		0,293	8		0,328
13	0,85	0,346	11,5		0,468
14,5		0,476	15	0,90	0,544
17,5		0,545	17	1,00	0,592
19	1,10	0,576	19		0,605
20		0,589	22	1,06	0,656
23	1,15	0,626	24		0,709
26,5		0,670	25	1,18	0,752
28		0,691	27,7		1,328
			29	1,75	1,334
			30		1,337
Gl-D_k = 5 MA/cm²; Gl:W = 1:2			Gl-D_k = 5 MA/cm²; Gl:W = 1:2		
No. 6			No. 8		
Abscheidung			Abscheidung		
1,2'		-0,534	1'		-0,529
4	0,70	0,533	1,8		0,528
7		0,531	3	0,65	0,528
9		0,532	7	0,65	0,526
13		0,525	11		0,527
16	0,72	0,530	13	0,71	0,526
20		0,527	16		0,527
22	0,72	0,525	21,5	0,75	0,526
28	0,76	0,525	30	0,75	0,528
29,5		0,528			

Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt	Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt
Auflösung			Auflösung		
1,5'		+0,147	0,5'		+0,004
4	0,86	0,198	3		0,136
9		0,391	5		0,252
11	0,85	0,392	6,5	0,80	0,320
16	0,91	0,407	11	0,85	0,349
21	0,95	0,425	16,5	0,90	0,371
27		0,566	19	0,93	0,400
28		0,608	23	0,96	0,455
28,8	1,32	0,702	24		0,497
31		1,121	26	1,04	0,566
33		1,145	28	1,11	0,901
34		1,165	29		0,911
36		1,165	30	1,45	1,183
$GI-D_k = 5 \text{ MA/cm}^2; GI:W = 1:4$			$GI-D_k = 5 \text{ MA/cm}^2; GI:W = 1:4$		
No. 14			No. 22 (Fig. 1)		
Abscheidung			Abscheidung		
0,8'	0,65		1,5'	0,85	-0,463
8	0,71	-0,457	3	0,75	0,459
10		0,456	5		0,465
14	0,70	0,459	8	0,76	0,462
19		0,455	15		0,460
22	0,68	0,455	20	0,75	0,459
29	0,67	0,449	25		0,457
			30		0,460
Auflösung			Auflösung		
0,8'	0,22	-0,259	1'		-0,243
3		0,261	3	0,20	0,214
6	0,25	0,259	6	0,22	0,198
11		0,227	10	0,25	0,189
15	0,30	0,229	13	0,25	0,185
20	0,36	0,186	20	0,27	0,169
27		+0,939	26	0,30	0,149
28,5	1,36	0,960	28	0,40	0,104
30		0,981	29,5		+0,037
			30,5		0,962
			31,5	1,35	0,982
			34,5		0,997

Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt	Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt
Gl-D_k = 5 MA/cm²; Gl:W = 1:6			Gl-D_k = 5 MA/cm²; Gl:W = 1:8		
No. 23 (Fig. 1)			No. 16		
Abscheidung			Abscheidung		
1'		-0,448	15'	0,78	-0,436
2,5		0 450	6	0,81	0,439
5		0,446	11	0,78	0,439
8	0,77	0,444	22		0,438
15	0,72	0,445	26	0,73	0,439
24	0,71	0,454	28		0,440
28	0,69	0,460			
29		0,458			
Auflösung			Auflösung		
0,5'		-0,276	1'		-0,290
1	0,15	0,270	2,5	0,20	0,272
4	0,16	0,256	5		0,253
7	0,20	0,252	8		0,213
12,5		+0,732	9	1,05	+0,637
14	1,15	0,799	12		0,679
20		0,814	15		0,681
24		0,818	22	1,04	0,711
29	1,15	0,821	26		0,709
			30	1,05	0,710
Gl-D_k = 10 MA/cm²			Gl-D_k = 10 MA/cm²; Gl:W = 1:2		
No. 5 (Fig. 2)			No. 18 (Fig. 2)		
Abscheidung			Abscheidung		
0,6'	0,96	-0,680	1'		-0,523
3		0,665	7	1,02	0,527
6,8	1,08	0,670	12		0,526
13	1,10	0,666	15		0,525
20		0,667	22	0,95	0,529
23	1,09	0,664	25		0,527
28		0,665	28	0,94	0,524
30	1,09	0,666			
Auflösung			Auflösung		
1'		+0,220	0,7'	0,37	-0,145
2,2	0,90	0,245	2		0,148
7,2	0,99	0,258	10	0,40	0,130
15	1,18	0,293	18	0,45	0,122
18		0,488	23	0,50	0,112
69	1,23	0,520	27	0,55	0,080
22	1,34	0,618	28,5		+1,233
23,8		0,681	30		1,254
26	1,52	0,789			
27		0,915			
28		1,388			
29	2,00	1,392			
30		1,394			

Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt	Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt
Gl-D_k = 10 MA/cm²; Gl: W = 1:4			Gl-D_k = 10 MA/cm²; Gl: W = 1:6		
No. 19			No. 20		
Abscheidung			Abscheidung		
0,5'		-0,483	0,8'	0,65	-0,461
2	0,75	0,480	3,5		0,461
17	0,87	0,482	6	0,86	0,463
30	0,85	0,484	21	0,80	0,464
			30	0,80	0,463
Auflösung			Auflösung		
0 5'	0,25	-0,291	1'		-0,275
2	0,28	0,287	2,5	0,30	0,281
15	0,34	0,272	6,5	0,40	0,235
20	0,40	0,229	10		+0,857
22	0,55	0,097	13	1,33	0,859
23	1,55	+1,004	22	1,35	0,878
25		1,049	27	1,40	0,892
30		1,066			
Gl-D_k = 10 MA/cm²; Gl: W = 1:8			Gl-D_k = 10 MA/cm²; Gl: W = 1:10		
No. 21			No. 26		
Abscheidung			Abscheidung		
0,8'		-0,448	1'		-0,440
5	0,75	0,448	3	0,72	0,436
22	0,76	0,454	15	0,72	0,437
29		0,450	30		0,438
Auflösung			Auflösung		
0,7'	0,27	-0,279	0,3'		-0,304
2,5		0,247	1,8		0,048
6	1,23	+0,742	2,3		+0,267
14	1,22	0,764	4,5	1,13	0,635
20	1,22	0,764	14	1,13	0,659
28,5		0,770	26	1,19	0,671
			30		0,693

In Zusammenhang mit den Daten der vorstehenden Tabelle sind einige Zahlen von Interesse, die bei der Abscheidung strukturell untersuchter Niederschläge gewonnen wurden und als Nachtrag zu der vorausgehenden Abhandlung gelten mögen. Sie beziehen sich auf Bedingungen, die mit denjenigen bei den Potentialmessungen vergleichbar sind und geben die Klemmenspannungen und Stromausbeuten mit und ohne Wechselstromüberlagerung bei Niederschlagung von Nickel auf Kupfer wieder.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Gl W	Zeit	Klemmenspannung		% Stromausbeute	
			Gl.-Zelle	W.-Zelle	Gleich- strom	Wechsel- strom
Gleichstromdichte: 5 MA/cm ²						
11	1:1	5'	1,04	0,98	93,8	93,1
		2 ^h 10'	0,96	0,93		
		3 55	0,94	0,91		
12	1:2	5	1,05	0,88	97,6	94,5
		1 5	1,02	0,82		
		3 55	1,00	0,81		
14	1:4	5	1,02	0,78	96,0	92,6
		2 50	1,05	0,75		
		3 50	0,96	0,74		
16	1:6	30	0,94	0,74	97,6	89,2
		2 5	0,92	0,73		
		4 8	0,92	0,72		
18	1:8	15	0,94	0,72	96,4	84,6
		2 30	0,89	0,68		
		4	0,89	0,68		
20	1:10	5	0,99	0,76	96,5	82,8
		2 7	0,90	0,67		
		4 10	0,89	0,66		
Gleichstromdichte: 10 MA/cm ²						
31	1:1	20'	1,06	1,01	98,4	93,4
		4	1,02	0,99		
32	1:2	23	1,06	0,90	98,4	92,4
		2 23	1,02	0,87		
		4	1,03	0,88		
34	1:4	8	1,10	0,88	97,8	88,6
		1 57	1,01	0,79		
		4	1,00	0,79		
35	1:6	10			98,1	86,3
		3 45	1,08	0,84		
		4	1,02	0,78		
36	1:8		1,02	0,78	97,3	81,3
		8	1,08	0,84		
		3 5	1,02	0,77		
37	1:10	4	1,01	0,78	97,1	78,5
		20	1,04	0,78		
		2 40	1,02	0,78		
		4	1,02	0,78		

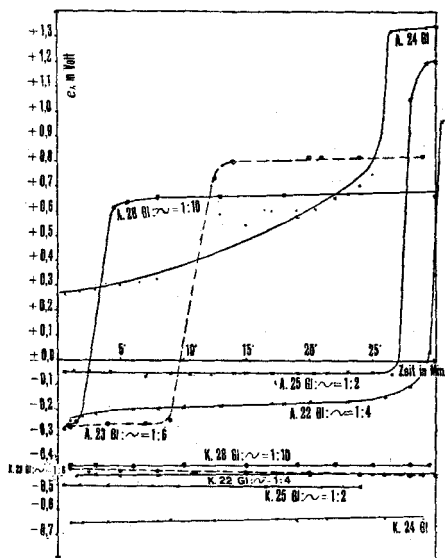


Fig. 1

n. NiCl_2 , n. NH_4Cl -lösung. Abscheidungs-(K) und Auflösungs-(A)potentiale ohne und mit Wechselstromüberlagerung. Gleichstromdichte = 5 MA/cm^2 .

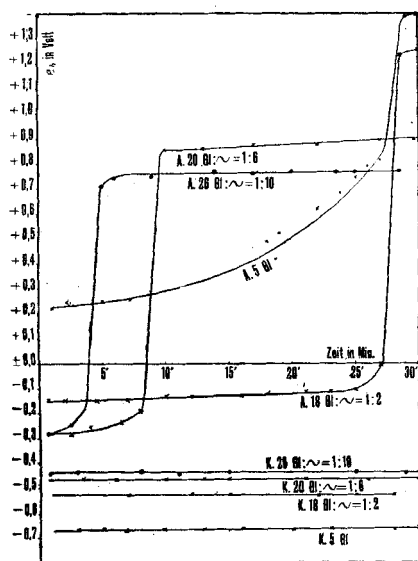


Fig. 2

n. NiCl_2 , n. NH_4Cl -lösung. Abscheidungs-(K) und Auflösungs-(A)potentiale ohne und mit Wechselstromüberlagerung. Gleichstromdichte = 10 MA/cm^2 .

Nach Versuchen von *Förster*¹⁾ sinkt das Abscheidungspotential während der Nickelelektrolyse, je nach dem Grade der durch die Versuchsbedingungen bewirkten Polarisation, anfänglich ab, um sich nach einiger Zeit auf einen konstanten Wert einzustellen. Die Abnahmen, die in den Hundertstel Volt liegen, treten auch in den obigen Daten für Gleichstrom allein deutlich hervor.

Die Tabellen und besonders die Figuren 1 und 2 lassen weiter erkennen, dass in der Chloridlösung mit zunehmender Stärke der Wechselstromüberlagerung anfänglich eine starke, später eine schwächere Abnahme der *kathodischen* Polarisation stattfindet. So beträgt z. B. beim Verhältnis von Gl'str. : W'str. = 1 : 2 die Erniedrigung ca. 0,1 Volt

"	"	"	"	"	= 1 : 4	"	"	"	0,18	"
"	"	"	"	"	= 1 : 10	"	"	"	0,22	"

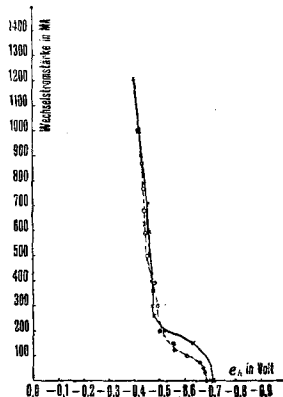


Fig. 3. Nr. 27

Kathodenpotential bei veränderlicher W'str.-stärke.
n. NiCl_2 , n. NH_4Cl -lösung. Gleichstromstärke = 82 MA.
Gleichstromdichte = 10 MA/cm².

Die durch die Kreuze bezeichneten Punkte geben das Potential bei aufsteigender Wechselstromstärke, die durch die Kreise dargestellten bei absteigender.

In Versuch Nr. 27 (siehe Fig. 3) wurde bei konstanter Gleichstromstärke die Wechselstromstärke erst von 0 bis ca. 1200 MA gesteigert und dann wieder bis auf den ursprünglichen Wert vermindert;

¹⁾ Z. El. Ch. **22**, 94 (1916).

auch hier kann man sehen, dass die Erniedrigung des Potentials mit zunehmender Wechselstromkomponente anfänglich am grössten ist. Die mit den gegebenen Mitteln bei einer Gleichstromdichte = 10 MA/cm^2 erreichte höchste Verminderung der kathodischen Polarisation betrug ca. 0,25 Volt; das zugehörige Verhältnis von Gl'str. : W'str. war ungefähr 1 : 15, doch überwog bei diesem die Wasserstoffentladung schon stark.

In gleichem, nur noch viel ausgesprochenerem Sinne beeinflusst der überlagerte Wechselstrom das *Auflösungspotential*. Bei Gleichstrom allein steigt das Potential — wohl infolge der durch ein Losblättern des Nickels von der Elektrode bewirkten starken Erhöhung der Stromdichte — mit der Zeit mässig schnell an, um dann plötzlich sprunghaft auf das der Chlorentladung zu eilen, die Beendigung der Nickelauflösung anzeigend. Mit einer Steigerung der Wechselstromstärke sinkt das Auflösungspotential im Anfang rasch, später langsam, ganz entsprechend wie bei der Abscheidung.

Vergleicht man die Anfangswerte der Auflösungspotentiale, so beträgt die Erniedrigung

beim Verhältnis von Gl'str. : W'str. = 1 : 2	ca. 0,3	bis 0,35 Volt
„ „ „ „ „ = 1 : 4	„ 0,45	„ 0,5 „
„ „ „ „ „ = 1 : 6	„ 0,5	„ 0,55 „

Bei noch kleinerem Verhältnis von Gl'str. : W'str. wird innerhalb der eingehaltenen Versuchsbedingungen keine viel stärkere Erniedrigung mehr bewirkt.

Anders als bei den Versuchen mit reinem Gleichstrom verläuft die Auflösung bis ungefähr zum Verhältnis Gl'str. : W'str. = 1 : 4 nur unter schwachem zeitlichen Potentialanstieg. Die deutlich ausgeprägten Potentialsprünge, die den Beginn der Chlorentwicklung anzeigen, lassen erkennen, dass bei diesen Versuchen die Ausbeuten für die Nickelabscheidung von ungefähr dem Verhältnis Gl'str. : W'str. = 1 : 6 an stark herabgesetzt sind.

Wenn nach den Zahlen der Tabelle 2 die Ausbeuten bei Wechselstromüberlagerung so viel weniger verschlechtert sind, als es nach dem Einsetzen der Chlorentwicklung bei der anodischen Auflösung des Nickels in den Versuchen der Tabelle 1 zu folgen scheint, so liegt das jedenfalls daran, dass es sich im letzteren Falle um sehr

viel dünnere Niederschläge handelt; wahrscheinlich verbessert sich die Ausbeute bei längerer Elektrolyse dadurch, dass die Niederschläge mit der Zeit dichter und grobteiliger werden, wodurch die Wasserstoffüberspannung zunimmt, und dass ausserdem der H⁺-gehalt allmählich etwas zurückgeht.

Noch eines geht aus den vorliegenden Messungen hervor: Der überlagerte Wechselstrom setzt auch das Potential der Chlorentladung, das an glatten Platinelektroden mindestens 0,5 Volt anodischer liegt, als es bei reversiblen Verläufe wäre¹⁾, stark herab, mit steigendem Wechselstrom anfänglich ebenfalls in stärkerem Masse.

3. Abscheidungs- und Auflösungspotentiale des Nickels in n. Nickelsulfatlösung (mit 0,5 % Borsäure und 14 gr Natriumacetat im Liter).

Ein Borsäurezusatz erteilt der Lösung den für eine hydroxydfreie Nickelabscheidung notwendigen Aciditätsgrad und das Natriumacetat stumpft die bei anodischer Polarisierung des Nickels in Sulfatlösung entstehende freie Säure ab und verbessert dadurch die Stromausbeute des abgeschiedenen wie auch des in Lösung gehenden Nickels.

Während in der Chloridlösung bei jedem Versuch das Nickel anodisch vollkommen gelöst wurde, und die Elektrode daher alsbald wieder als blanke Kathode brauchbar war, blieb in der Sulfatlösung infolge der Passivierung immer ein Teil des Nickels ungelöst. Das Platinblech musste daher nach jedem Versuch mit Salpetersäure behandelt, gespült und ausgeglüht werden.

Um festzustellen, ob aus Sulfatlösung mit überlagertem Wechselstrom durch die anodische Komponente etwa passiviertes Nickel entsteht, worauf frühere Beobachtungen hinzuweisen schienen, wurden die unter bestimmten Strombedingungen erzeugten Niederschläge das eine Mal mit Gleichstrom allein, das andere Mal unter Wechselstromüberlagerung anodisch gelöst.

Auch hier werden aus zahlreichen übereinstimmenden Versuchen nur einige Beispiele herausgegriffen.

¹⁾ E. Müller, Z. El. Ch. **6**, 573 (1900); **7**, 750 (1901); **8**, 426, (1902).

Tabelle 3.

Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt	Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt
No. 29 $GI-D_k = 5 \text{ MA/cm}^2$ Abscheidung			No. 40 $GI-D_k = 5 \text{ MA/cm}^2$ Abscheidung		
3'		-0,675	3'		-0,675
8,5	2,35	0,674	25	2,36	0,677
26		0,669	1 h		0,683
30	2,34	0,665	2 15	2,35	0,628
Auflösung mit Gl.-strom			Auflösung mit Gl.-strom		
0,5'		+1,522	2'		+1,546
1		1,530	14		1,549
10	2,43	1,492	30		1,548
29		1,490			
No. 30 $GI-D_k = 5 \text{ MA/cm}^2$; $GI:W = 1:2$ Abscheidung			No. 31 $GI-D_k = 5 \text{ MA/cm}^2$; $GI:W = 1:2$ Abscheidung		
1,5'	2,21	-0,483	1,5'	2,16	-0,498
16	2,14	0,485	19	2,10	0,486
25	2,11	0,481	30		0,482
30		0,482			
Auflösung mit Gl.-strom			Auflösung mit $GI:W = 1:2$		
0,7'		+1,498	0,5'		+1,487
2,2	2,49	1,488	3,5	2,40	1,472
15		1,477	15	2,39	1,468
30		1,477	26	2,36	1,465
			30		1,465
No. 32 $GI-D_k = 5 \text{ MA/cm}^2$; $GI:W = 1:4$ Abscheidung			No. 33 $GI-D_k = 5 \text{ MA/cm}^2$; $GI:W = 1:4$ Abscheidung		
0,5'		-0,415	1'		-0,429
3	2,03	0,429	2	2,02	0,429
13	2,03	0,420	10	2,04	0,423
29		0,416	30		0,418

Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt	Zeit	Kl.-sp. in Volt	e_h in Volt
Auflösung mit Gl.-strom			Auflösung mit Gl:W = 1:4		
0,7'		+1,491	0,5'		+1,456
4	2,48	1,478	12	2,63	1,475
21	2,48	1,463	25	2,63	1,466
29		1,464	30		1,463
No. 36 Gl-D _k = 5 MA/cm ² ; Gl:W = 1:8 Abscheidung			No. 37 Gl-D _k = 5 MA/cm ² ; Gl:W = 1:8 Abscheidung		
2'	1,90	-0,374	2,5'	1,90	-0,369
8,5		0,370	14		0,371
18	2,01	0,366	19		0,367
30		0,367	30	1,98	0,369
Auflösung mit Gl.-strom			Auflösung mit Gl:W = 1:8		
1,5'		+1,472	1'		+1,451
5	2,44	1,465	9	2,31	1,439
8	2,40	1,456	25	2,25	1,441
26	2,40	1,451	29,5		1,443
30		1,452			

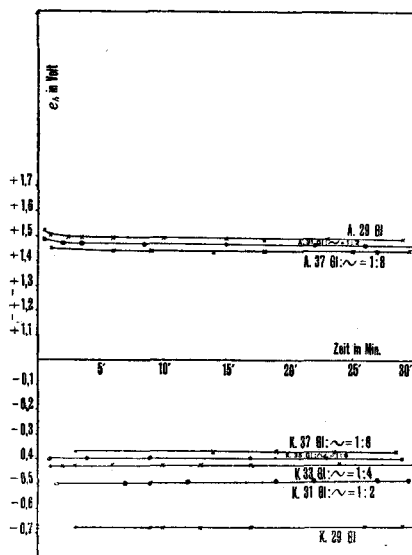


Fig. 4

n. NiSO₄, 0,5% Borsäure, 14 g wasserhaltiges Natriumacetat. Abscheidungs-(K) und Auflösungs-(A)potentiale ohne und mit Wechselstromüberlagerung. Gleichstromdichte = 5 MA/cm².

Einige Zahlen, die bei den Versuchen zur Untersuchung der Struktur gewonnen wurden und eine Beurteilung der Stromausbeuten bei den Messungen der Abscheidungspotentiale gestatten, werden auch hier nachgetragen, obwohl sie sich auf eine etwas höhere Stromdichte gegenüber den bei letzteren benutzten im gleichen Elektrolyten beziehen.

Tabelle 4.
Gleichstrom— $D_k = 7,5 \text{ MA/cm}^2$.

Versuch Nr.	$\frac{\text{Gl}}{\text{W}}$	Zeit	Klemmenspannung		% Stromausbeute	
			Gl - Zelle	W - Zelle	Gl - Strom	W - Strom
1	1 : 2	1 h 55'	2,55	2,53	94,7	48,2
		4 h	2,50	2,40		
2	1 : 4	8'	2,43	2,23	92,3	26,0
		4 h 18'	2,50	2,39		
3	1 : 6	3'	2,48	2,35	91,85	33,1
		3 h 58'	2,45	2,33		
4	1 : 8	1 h 10'	2,35	2,12	90,3	34,4
		4'	2,38	2,18		

Nach den mitgeteilten Daten besitzt in der Sulfatlösung die kathodische Polarisation bei entsprechenden elektrochemischen Bedingungen ungefähr den gleichen Wert wie in der Chloridlösung, und der Einfluss der Wechselstromüberlagerung macht sich in gleicher Weise geltend; ebenso sinkt das Potential anfänglich ab. Bei einigen länger dauernden Versuchen schien es später um einen Mittelwert zu schwanken, vermutlich infolge der ungleichmässigen depolarisierenden Wirkung des anodisch gebildeten Sauerstoffes, die vielleicht auch die bei sonst gleichen Bedingungen etwas stärkere Erniedrigung des Potentials bei der Wechselstromüberlagerung bedingt; bei einer Gleichstromdichte von 5 MA/cm^2 und dem Verhältnis von Gl'str. : W'str. = 1 : 8 erreichte diese ungefähr den Betrag von 0,3 Volt, wodurch das Abscheidungspotential dem von *Schweitzer*¹⁾ in n. NiSO_4 -Lösung beobachteten Gleichgewichtspotential 0,33 Volt einigermaßen nahe kommt.

Bedeutend schwächer als in der Chloridlösung ist die Wirkung des überlagerten Wechselstromes auf das Anodenpotential. Bei dem Verhältnis von Gl'str. : W'str. = 1 : 24 betrug die Erniedrigung für einen mit Gleichstrom erzeugten Niederschlag nur ca. 0,12 bis 0,25 Volt und für einen mit dem Verhältnis von Gl'str. : W'str. = 1 : 6 abgeschiedenen Niederschlag ungefähr 0,22 Volt. Sowohl bei der Auflösung mit Gleich-

¹⁾ l. c.

strom allein, wie mit einem bestimmten Verhältnis von Gleichstrom zu Wechselstrom, sank das Potential anfänglich etwas, um dann auf einem ziemlich konstanten Wert zu bleiben; dabei kam es nie zur vollständigen Auflösung des abgeschiedenen Nickels.

Die Tabellen zeigen ferner, dass die Gleich- und Wechselstromniederschläge unabhängig von den bei ihrer Herstellung herrschenden Bedingungen (also auch unabhängig von ihrer Struktur), sich alle praktisch beim gleichen Potential von ca. 1,45 bis 1,55 Volt auflösen. Der Grund dafür liegt darin, dass in der Sulfatlösung der Auflösungsvorgang so starke Verzögerungen erleidet, dass er nur einen Bruchteil der angewandten Stromstärke befriedigen kann. Der Rest derselben fällt auf den unter diesen Bedingungen möglichen Vorgang mit nächsthöherem Potential, d. h. die Sauerstoffentladung, die dann eben das Elektrodenpotential bestimmt.

4. Über den Zusammenhang zwischen der kathodischen Polarisation und der Struktur der Nickelniederschläge.

Vergleicht man das Resultat der vorausgehenden Messungen mit den Erfahrungen über die strukturellen Eigenschaften der unter entsprechenden Bedingungen erzeugten Niederschläge, so ergibt sich deutlich ein allgemeiner Parallelismus zwischen der Herabsetzung des Abscheidungspotentials und der Abnahme der Kontraktionsfähigkeit durch Wechselstromüberlagerung, wobei mit der Kontrahierbarkeit wieder die typischen Unterschiede in der sichtbaren Form verbunden sind.

Da bei den Elektrolysen mit Wechselstromüberlagerung die Klemmenspannungen durchgehends niedriger sind, als bei den entsprechenden mit Gleichstrom allein, anderseits die Messung der Einzelpotentiale lehrt, dass das Kathodenpotential herabgesetzt wird, darf man annehmen, dass auch bei den früheren Versuchen, bei denen die kathodische Polarisation nicht gemessen wurde, die Verhältnisse aber sonst, namentlich an der Anode, gleich waren, die beobachtete Erniedrigung der Klemmenspannung von der Herabsetzung des Abscheidungspotentials herrührte. Dann aber gelangt man bei Berücksichtigung der morphologischen Begleiterscheinungen zu dem Schlusse, dass die sichtbare Abscheidungsform und die Kontraktion doch nicht in so unmittelbarem Zusammenhang mit den Bildungspotentialen stehen, als es nach den vorstehenden Daten den Anschein haben kann.

Es folgt dies namentlich daraus, dass bei den Versuchen mit Kohlendioxyd-Adsorptionsschichten trotz der Kontraktion des Nieder-

schlags die Klemmenspannung bei Wechselstromüberlagerung auch erniedrigt war; sie betrug z. B. bei den in Fig. 3 der vorausgehenden Abhandlung¹⁾ wiedergegebenen Versuchen 14 und 15 : 0,78 bzw. 0,69 Volt gegenüber 0,98 bis 1,01 Volt ohne Wechselstrom. Ferner zeigten die mit Wechselstromüberlagerung erzeugten Niederschläge, besonders bei denen aus NiSO_4 -Borsäure-Lösung, eine oft selbst am gleichen Niederschlage stark wechselnde Oberflächenbeschaffenheit, und es wäre wohl kaum gerechtfertigt, für die Stellen feineren Kornes ein höheres Bildungspotential anzunehmen. Schliesslich erschienen alle Niederschläge aus ungefähr gleichen kleinsten Teilchen aufgebaut.

Zu letzterem Punkte muss allerdings bemerkt werden, dass es nicht möglich ist, einen kontrahierbaren Niederschlag vor seiner Kontraktion zu untersuchen und ihn mit einem nicht oder wenig kontrahierbaren zu vergleichen, da die Kontraktion vom ersten Augenblicke des Auftretens der Niederschläge an stattfindet und fast stets gleichzeitig mit der Elektrolyse endigt, so dass die stark veränderungsfähigen Niederschläge sich später namentlich in ihrer Teilchengrösse nicht zu unterscheiden brauchen.

Die Auffassung, dass das abnorm hohe Abscheidungspotential von dem Zerteilungszustand, mit dem das Nickel zuerst auftritt, bestimmt wird, wird daher durch die obigen Versuche nicht bewiesen aber auch nicht widerlegt, sondern es wird nur wahrscheinlich gemacht, dass wenn dieser Zusammenhang besteht, er im Gebiete höherer als dem der indirekt durch die Kontraktion oder direkt metallographisch feststellbaren Dispersität zu suchen ist, nämlich demjenigen, in dem die erste Kernverteilung erfolgt und aus dem heraus die mechanische Kontraktion sich als Folge einer Dispersitätsverminderung entwickelt.

Die ganze Frage der Nickelpolarisation bedarf daher noch eines weiteren experimentellen Studiums.

Dass der Wasserstoff bei der Polarisation ebenso wie bei der Strukturbeeinflussung die Hauptrolle spielt, dürfte nach den mitgeteilten Versuchen zweifellos sein; ungeklärt bleibt aber vorläufig, ob seine Wirkung auf beide Erscheinungen die gleiche Grundlage hat, zumal eine verschiedene Wirkungsweise desselben auch schon als Ursache einerseits der Kontraktionsfähigkeit, andererseits der Brüchigkeit der Nickelniederschläge in Betracht gezogen werden musste.

Bern, Anorg. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Helv. 5, 490 (1922).

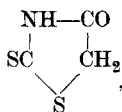
Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen I. Furyl-alanin

von

Ch. Gränacher.

(30. V. 22.)

In zahlreichen Arbeiten von *Nencki* und *Sieber*¹⁾, *Bargellini*²⁾, *Andreasch*³⁾ und mir⁴⁾ ist gezeigt worden, dass das Rhodanin



und seine am Stickstoff alkylierten und arylierten Homologen sehr leicht mit Aldehyden und zum Teil auch mit Ketonen kondensiert werden können, indem die α -Methylengruppe reaktionsfähig ist. Es sind hauptsächlich zwei Gründe, die mich veranlasst haben, mich mit diesen Rhodaninderivaten zu beschäftigen; erstens ist das Rhodanin trotz seiner scheinbar komplizierten Konstitution recht leicht zugänglich, und zweitens ist es ein reaktionsfähiges Ringsystem, woraus sich das Problem ergab, dieses zum Aufbau praktisch verwertbarer Verbindungstypen zu verwenden.

Alle diese Versuche haben mit Misserfolgen geendigt; wohl sind eine grosse Menge von intensiv gefärbten und färbenden Rhodaninderivaten hergestellt worden; sie sind aber alle unecht und insbesondere gegen Alkalien unbeständig, indem der Rhodaninring sich als ein labiles, leicht zerfallendes Ringsystem erwiesen hat.

¹⁾ B. 17, 2278 (1884).

²⁾ C. 1906, I, 1437.

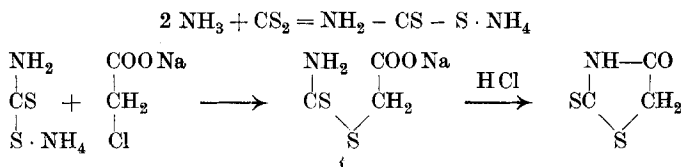
³⁾ M. 23, 958 (1902); 24, 500 (1903); 25, 159 (1904); 26, 1191, 1209 (1905); 27, 1213, 1233 (1906); 29, 399 (1908); 30, 701 (1909); 31, 891, 785 (1910); 32, 9 (1911); 33, 941 (1912); 35, 137 (1914); 37, 635 (1916).

⁴⁾ Helv. 3, 152 (1920); 5, 382 (1922).

Diese Resultate haben mich veranlasst, die durch systematische Zerlegung der Kondensationsprodukte des Rhodanins mit Aldehyden entstehenden Abbauprodukte näher zu untersuchen, und es hat sich dabei gezeigt, dass sich dadurch ein neuer, relativ einfacher Weg für die Synthese von verhältnismässig schwer zugänglichen Verbindungsgruppen eröffnet.

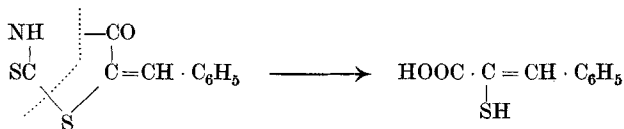
Nach *Nencki*¹⁾ wird das Rhodanin durch blosses Erwärmen einer wässrigen Lösung von Ammoniumrhodanid mit Chloressigsäure erhalten, indem bei 70° eine heftige Reaktion einsetzt, wonach beim Erkalten des Gemisches direkt das Rhodanin auskrystallisiert.

Infolge der komplex verlaufenden Reaktion beträgt die Ausbeute allerdings nur 30 % der angewendeten Chloressigsäure. Mit guter Ausbeute und mit besserer Ausnützung der Ausgangsmaterialien wird Rhodanin nach *Holmberg*²⁾ aus Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Natriumchloracetat gewonnen, indem man zunächst das Ammoniumdithiocarbamat herstellt, und dieses dann mit dem Chloracetat in Reaktion bringt, gemäss folgenden Gleichungen:



Das Rhodanin krystallisiert leicht und besitzt angenehme Löslichkeitsverhältnisse, so dass es sich als Mittel zu organischen Synthesen eignet.

Schon *Bondzinsky*³⁾ hat beobachtet, dass das Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Rhodanin durch Erhitzen mit Barytwasser annähernd quantitativ gespalten werden kann, wobei die Sulfhydrylzimmtsäure erhalten wird:



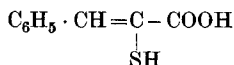
¹⁾ J. pr. [2] **16**, 4 (1877).

²⁾ J. pr. [2] **81**, 451 (1910).

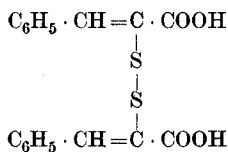
³⁾ M. **8**, 350 (1888).

Später haben auch *Andreasch* und seine Schüler einige ihrer Kondensationsprodukte von **Phenylrhodanin** mit Piperonal, Vanillin, Salicylaldehyd und Furfurol mit Natriumamylat in amyalkoholischer Lösung gespalten, und ebenfalls die glatte Bildung von Sulfhydrylzimmtsäurederivaten beobachtet. Ohne Erfolg verliefen die Spaltungsversuche bei Kondensationsprodukten, die Nitro- oder freie Aminogruppen enthielten; wohl tritt Spaltung ein, aber es finden dann gleichzeitig noch sekundäre Reaktionen statt. Bei systematisch durchgeführten Spaltungsversuchen konnte ich feststellen, dass es viel einfacher und vorteilhafter ist, statt wie *Andreasch*, der die Kondensationsprodukte des Phenylrhodanins mit Natriumamylat spaltet, die Kondensationsprodukte des einfachen Rhodanins mit wässriger Bariumhydroxydlösung oder mit verd. Natronlauge zu spalten, um die entsprechenden Sulfhydrylsäuren zu erhalten.

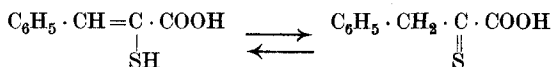
Was die Konstitution dieser, durch diese Spaltung entstehenden Säuren, z. B. der bei der Spaltung des α -Benzalrhodanins sich bildenden schwefelhaltigen Säure anbetrifft, haben *Bondzinsky* und *Andreasch* die Verbindung als eine Sulfhydrylzimmtsäure



angesprochen, auf Grund dessen, dass die Verbindung mit Eisenchlorid eine tiefe Grünfärbung gibt, eine Reaktion, die für Sulfhydrylgruppen typisch ist, und indem es ihnen gelang, die Säure zu einer Disulfidzimmtsäure



zu oxydieren. Durch die nähere Untersuchung der oben erwähnten Spaltungsprodukte habe ich nun feststellen können, dass ihnen nicht die starre Formel von α -Sulfhydrylsäuren zukommt, sondern dass sie zum mindesten tautomer reagieren und dieselben Reaktionen zeigen, wie wenn sie α -Thioketokarbonsäuren wären:



was bedingt, dass diese leicht zugänglichen, bis anhin aber kaum beachteten ungesättigten α -Sulphydrylsäuren als bequeme Zwischenprodukte für organische Synthesen verwendet werden können.

Es ergibt sich somit, dass man durch Kondensation von Aldehyden (und bestimmter Ketone) mit Rhodanin, und Spaltung des Produktes mit Alkalien zu tautomer reagierenden α -Thioketokarbonsäuren gelangt, die zwei Kohlenstoffatome mehr enthalten als der Ausgangsaldehyd.

Was die Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktion betrifft, sollen diese zunächst am einfachsten Beispiel, der Sulphydrylzimmtsäure, gezeigt werden.

Die Reaktionen der Sulphydrylzimmtsäure nach der Ketoformel äussern sich hauptsächlich gegenüber Stickstoffbasen, indem mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Hydrazin, Anilin und Ammoniak der Schwefel unter Schwefelwasserstoffabspaltung ausserordentlich leicht austritt und die entsprechenden Derivate der Phenyl-brenztraubensäure, resp. diese selbst, entsteht.

Das durch Einwirkung von alkoholischer Hydroxylaminlösung auf Sulphydrylzimmtsäure entstehende Oxim (I) erwies sich als identisch mit dem aus Phenyl-brenztraubensäure hergestellten Oxim, und ergibt auch durch Spaltung nach *Braun* und *Perkin*¹⁾ mit Formaldehyd und Salzsäure Phenyl-brenztraubensäure. Indem die auf diese Weise leicht zugänglichen α -Ketonsäureoxime beim blossen Erhitzen, oder mit Essigsäureanhydrid Wasser und Kohlendioxyd abspalten und in Nitrile übergehen, ergibt sich eine Aufbaumethode zur Gewinnung von Nitrilen (II) mit einem Kohlenstoffatom mehr als der Ausgangsaldehyd.

Andererseits lassen sich die α -Ketonsäureoxime in schwach saurer Lösung zu α -Aminosäuren (III) reduzieren, wodurch eine Aminosäure erhalten wird, die zwei Kohlenstoffatome mehr enthält als der Ausgangsaldehyd. (Aus Benzaldehyd Phenyl-alanin, aus Furfurol Furyl-alanin.) Diese Methode dürfte sich insbesondere zur Gewinnung von säureempfindlichen Aminosäuren eignen, da bei der ganzen Synthese Mineralsäuren ausgeschlossen werden können, und auch die Reduktion des Oxims z. B. mit Natriumamalgal selbst in milchsaurer Lösung durchgeführt werden kann, wie dies am Beispiel des Furyl-alanins gezeigt werden soll.

¹⁾ B. 46, 3041 (1913).

Besonders auffallend ist die grosse Reaktionsfähigkeit der Sulfhydrylzimmtsäure mit wässrigem Ammoniak, indem beim schwachen Erwärmen eines Gemisches der beiden der Schwefel glatt als Schwefelwasserstoff abgespalten wird, und direkt die Phenyl-brenztraubensäure resultiert. Es ergibt sich daraus ein äusserst einfacher Weg zur Gewinnung von α -Ketonkarbonsäuren (IV), die zwei Kohlenstoffatome mehr enthalten als der Ausgangsaldehyd.

Bekanntlich haben *Bouveault*¹⁾ und andere Forscher gezeigt, dass zahlreiche α -Ketonkarbonsäuren durch Erhitzen mit Anilin Kohlendioxyd abspalten und die Anilide der um ein C-Atom ärmeren Aldehyde liefern, woraus letztere durch Spaltung mit verdünnter Mineralsäure erhalten werden können. Auch die Sulfhydrylzimmtsäure spaltet beim Erhitzen mit Anilin Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd ab, und liefert dasselbe Anilid, das durch Behandeln von Phenylbrenztraubensäure mit Anilin erhalten wird; beim Zerlegen dieser Verbindung entstehen aber nur geringe Mengen Phenylacetaldehyd, indem in diesem speziellen Falle infolge der dem Phenylkern benachbarten Methylengruppe noch sekundäre Reaktionen stattfinden. Es wird in einer späteren Arbeit über diese Reaktion berichtet werden, da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind.

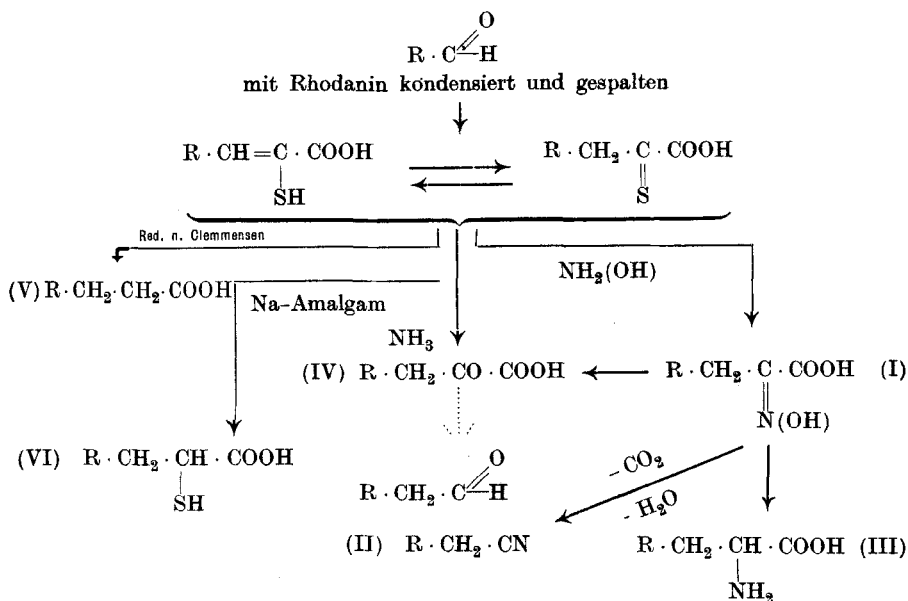
Schliesslich konnte gezeigt werden, dass bei der Reduktion der Sulfhydrylzimmtsäure nach *Clemmensen*²⁾ mit amalgamiertem Zink und Salzsäure der Schwefel vollständig eliminiert wird, und Hydrozimmtsäure resultiert, woraus sich eine Aufbaumethode zur Gewinnung von gesättigten Karbonsäuren (V), die zwei C-Atome mehr enthalten als der Ausgangsaldehyd, ergibt, vorausgesetzt, dass der übrige Molekülkomplex diese Reduktionsmethode erträgt.

Durch Reduktion in alkalischer Lösung endlich, mit Natriumamalgam, bildet sich aus der Sulfhydrylzimmtsäure β -Phenyl-thiomilchsäure, ein neuer Repräsentant aus der noch sehr wenig untersuchten Gruppe der α -Merkaptokarbonsäuren (VI).

Folgendes Schema gibt eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der durch Spaltung der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Rhodanin entstehenden tautomeren α -Thioketonkarbonsäuren:

¹⁾ Bl. [3] 15, 1014 (1896); 17, 363, 366, 940 (1897).

²⁾ B. 46, 1837 (1913).



Die an der Sulfhydrylzimmtsäure festgestellten Reaktionen, die gezeigt hatten, dass man leicht zum Phenyl-alanin gelangen kann, wurden nun auch zur Gewinnung von Furyl-alanin verwendet. Zuerst hat *L. Flatow*¹⁾ versucht, nach der *Erlenmeyer*'schen Hippursäuremethode diese Aminosäure herzustellen. Er ist sehr gut bis zum Furyl-benzoyl-amino-acrylsäurelactimid gelangt, bei der Abspaltung der Benzoylgruppe haben ihm jedoch anscheinend Schwierigkeiten im Wege gestanden, so dass es auf Grund seiner Analysen zweifelhaft erscheint, ob er reines Furyl-alanin in der Hand gehabt hat. Auch Versuche zur Gewinnung des Furyl-alanins nach der *Fischer*'schen Methode aus Furfurol und Malonester haben zu negativen Resultaten geführt. Die Versuche scheiterten an der grossen Empfindlichkeit des Furyl-alanins gegenüber Mineralsäuren. Erst *T. Sasaki*²⁾ ist es einwandfrei gelungen, aus Furfurol und Glycinanhydrid die erwähnte Aminosäure zu synthetisieren.

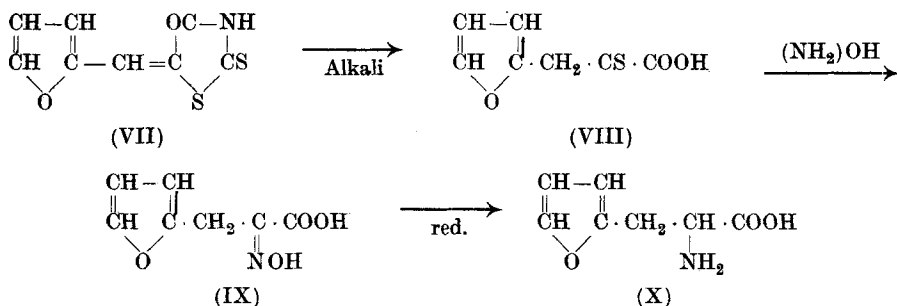
Auf dem oben skizzierten Weg zur Gewinnung von Aminosäuren gelang es mir nun ebenfalls recht leicht, das Furyl-alanin zu erhalten.

Das aus Furfurol und Rhodanin leicht und mit annähernd quantitativer Ausbeute herstellbare Fural-rhodanin (VII) wird durch Alkalien

¹⁾ H. 54, 387 (1910).

²⁾ B. 54, 2056 (1921).

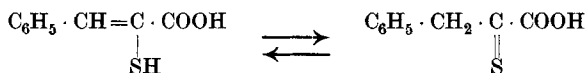
glatt zur β -[α -Furyl-]- α -thioketo-brenztraubensäure gespalten (VIII), woraus das Oxim (IX) und durch Reduktion die Aminosäure (X) gewonnen wird:



Über die weitere Anwendung des Rhodanins zu komplizierteren organischen Synthesen wird in einer nächstfolgenden Arbeit berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Sulphydrylzimmtsäure.



Für die Herstellung dieser Verbindung wurde im Prinzip nach dem Verfahren von *Bondzinsky*¹⁾ gearbeitet. 150 gr pulverisiertes Benzal-rhodanin²⁾, das durch Kondensation von molekularen Mengen Benzaldehyd und Rhodanin in schwach alkalischer Lösung erhalten worden war, wurden in einer siedend heissen 20-proz. Lösung von 500 gr Bariumhydroxyd suspendiert, und das Gemisch auf dem Wasserbade während ca. einer Stunde erhitzt. Die intensiv gelbgefärbte Benzalverbindung löst sich dabei vollständig auf. Nach beendigter Reaktion filtriert man die braunrote Lösung vom abgeschiedenen Bariumcarbonat ab, kühlt letztere mit kaltem Wasser, und säuert nun das Filtrat vorsichtig mit konz. Salzsäure an. Es scheidet sich dabei die Sulphydrylzimmtsäure in Form eines gelblich-weißen krystallinischen Niederschlages ab, der abgesaugt und getrocknet meist zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Ausbeute 100—110 gr.

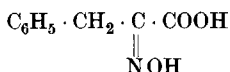
¹⁾ M. 8, 350 (1888).

²⁾ M. 23, 958 (1902).

Das Rohprodukt muss sich in Alkohol klar lösen und mit Ferri-chlorid eine tief dunkelgrüne Färbung geben. Bei der Herstellung der Säure in grösseren Mengen kommt es oft vor, dass bei der Fällung mit Salzsäure etwas Bariumsalz mitgerissen wird, was daran zu erkennen ist, dass das Produkt in Alkohol nur unvollständig löslich ist. In diesem Falle wird die gesamte Fällung in wenig Alkohol aufgeschlämmt, schwach erwärmt und mit wenig konz. Salzsäure angesäuert, wobei sich das Bariumchlorid abscheidet, und die in Alkohol leicht lösliche Säure davon abfiltriert und durch nachherigen Wasserzusatz abgeschieden werden kann. Die Säure kann aus Alkohol unter Zusatz von Wasser und einer Spur Mineralsäure bei Vermeidung von zu hohen Temperaturen umkrystallisiert werden. Ebenso erhält man sie aus Xylol in schwach gelblich-gefärbten Blättchen, die bei 125° sintern und bei 129° vollständig geschmolzen sind. Die Säure neigt dazu, in eine schmierige Form überzugehen.

Spätere Versuche haben ergeben, dass die Spaltung ebenso leicht und vorteilhaft mit Natronlauge statt Barytwasser durchgeführt werden kann, indem man für 1 Mol. Benzalrhodanin 4 bis 5 Mol. Natriumhydroxyd in 10 bis 15-proz. wässriger Lösung verwendet und im übrigen wie oben verfährt.

Phenyl-brenztraubensäure-oxim.



10 gr Sulphydrylzimmtsäure wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einer filtrierten alkoholischen Hydroxylaminlösung (hergestellt aus 100 cm³ einer Lösung von 3 gr Natrium in 100 cm³ Alkohol und 10 gr in wenig Wasser gelöstem Hydroxylamin-hydrochlorid) am Rückflusskühler während einer halben Stunde gekocht. Der Alkohol wurde dann auf dem Wasserbad vollständig verdampft und der sirupdicke schmierige Rückstand in wenig Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge gelöst. Die filtrierte, gut gekühlte Lösung scheidet beim Ansäuern mit verd. Salzsäure das Oxim als rasch erstarrendes Öl ab. Das so erhaltene Produkt ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Ausbeute 7,6 gr.

Zur völligen Reinigung des Oxims krystallisiert man das trockene Rohprodukt aus siedendem Toluol um, woraus beim Erkalten die Verbindung in langen schneeweissen Nadeln krystallisiert, die bei 173—174° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen.

*Erlenmeyer jun.*¹⁾, der das Oxim aus Phenyl-brenztraubensäure hergestellt hat, erhielt aus Alkohol Nadeln vom Zersetzungspunkt 159—160°. Das auf obige Weise hergestellte Oxim schmilzt, wenn es aus Alkohol umkrystallisiert ist, ebenfalls bei 159—160°; der Zersetzungspunkt steigt aber auf 173—174°, wenn dieselbe Substanz aus Benzol oder Toluol umkrystallisiert wird.

11,46 mgr Subst. gaben 25,22 mgr CO₂ und 5,53 mgr H₂O

9,19 mgr Subst. gaben 0,666 cm³ N₂ (22°, 724 mm)

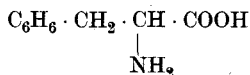
C₉H₉NO₃ Ber. C 60,33 H 5,03 N 7,82 %

Gef. „ 60,03 „ 5,40 „ 7,98 %

Zur weiteren Identifizierung des Oxims wurde letzteres nach der Methode von *Braun* und *Perkin*²⁾ gespalten.

5 gr Oxim wurden in 20 cm³ 40-proz. Formaldehydlösung suspendiert und in kurzen Zeitabständen ca. 5 cm³ konz. Salzsäure zugefügt. Das Oxim geht dabei in Lösung, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Ketonsäure in Form von bräunlich gefärbten öligen Tropfen. Nach zwölfstündigem Stehen war das Öl erstarrt. Die Masse wurde abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisiert, wobei die Verbindung in schneeweissen Blättchen vom Smp. 154—155° erhalten wird, die in allen Eigenschaften mit der von *Erlenmeyer* beschriebenen Phenyl-brenztraubensäure übereinstimmen.

Phenyl-alanin.



Die Reduktion des Phenyl-brenztraubensäure-oxims geschah in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam. Da die Reduktion nur in saurer Lösung stattfindet, wurde, um eine Abscheidung von Natriumacetat zu vermeiden, mit Milchsäure statt wie üblich mit Essigsäure sauer gehalten, indem Natriumlactat in Alkohol sehr leicht löslich ist.

5 gr Oxim wurden in wenig absol. Alkohol gelöst, die Lösung mit möglichst wasserfreier Milchsäure angesäuert und nun bei Wasserbadtemperatur 2-proz. Natriumamalgam in kleinen Portionen zugegeben. Von Zeit zu Zeit prüft man die Reaktion des Gemisches dadurch, dass man einen Tropfen des letzteren auf rotes Lackmuspapier bringt, das nicht gebläut werden darf. Ist dies der Fall, wird

¹⁾ A. 271, 167 (1892).

²⁾ B. 46, 3041 (1913); Soc. 101, 232 (1912).

wieder etwas Milchsäure zugegeben. Oft beginnt schon während der Reaktion die Abscheidung der Aminosäure, sonst giesst man die Flüssigkeit, nachdem man ca. 150 bis 200 gr Amalgam zugefügt hat, vom Quecksilber ab, und lässt sie 24 Stunden auf Eis stehen, wobei sich die freie Aminosäure in Krusten abscheidet.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden weisse Blättchen erhalten, die den Smp. von 260—270° unter Zersetzung besitzen, und in allen Eigenschaften mit Phenyl-alanin übereinstimmen.

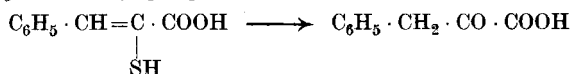
8,68 mgr Subst. gaben 20,78 mgr CO₂ und 5,34 mgr H₂O

6,02 mgr Subst. gaben 0,470 cm³ N₂ (18°, 710 mm)

C₉H₁₁O₂N Ber. C 65,45 H 6,66 N 8,48 %

Gef. „ 65,31 „ 6,89 „ 8,55 %

Überführung der Sulphydrylzimmtsäure in Phenyl-brenztraubensäure.



10 gr Sulphydrylzimmtsäure wurden in 100 cm³ konz. wässrigem Ammoniak gelöst; die Lösung wurde filtriert und dann langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einstündigem Stehen des Gemisches auf dem letzteren wurde abgekühlt und die Lösung unter stetem Kühlen langsam mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fällt dann die Phenyl-brenztraubensäure oft direkt fest, meistens aber als bald erstarrendes Öl aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform ergaben sich die bekannten weissen Blättchen vom Smp. 154—155°, die in allen Eigenschaften mit der Phenyl-brenztraubensäure von *Erlenmeyer jun.* übereinstimmen.

Der Umsatz der Sulphydrylzimmtsäure mit Ammoniak kann auch sehr schön durch eine Farbenreaktion verfolgt werden. Während die Sulphydrylzimmtsäure in alkoholischer Lösung mit einer Spur Ammoniak und Ferrichlorid eine intensiv dunkeloliv grüne, auch bei weiterem Zusatz von Ammoniak gleich bleibende Färbung gibt, zeigt die Phenyl-brenztraubensäure mit Ferrichlorid eine saftig grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in rotbraun umschlägt.

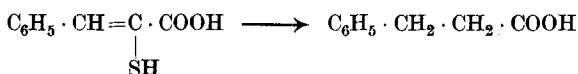
Die erhaltene Phenyl-brenztraubensäure wurde durch die Herstellung ihres Phenylhydrazons weiter identifiziert (Smp. 162—163°), das in allen Eigenschaften mit dem von *Erlenmeyer jun.* hergestellten Phenyl-brenztraubensäure-phenylhydrazon übereinstimmt.

6,26 mgr Subst. gaben 0,608 cm³ N₂ (16°, 720 mm)

C₁₅H₁₄O₂N₂ Ber. N 11,02 %

Gef. „ 10,87 %

Reduktion der Sulphydrylzimmtsäure nach Clemmensen.



5 gr rohe Sulphydrylzimmtsäure werden in wenig konz. Salzsäure suspendiert, und das Gemisch zu ca. 100 gr amalgamiertem Zink gegeben. Das Ganze gibt man zweckmässig in einen Kolben mit Rückflusskühler und Rührer und erhitzt zum Sieden. Die beginnende Reduktion macht sich durch das Entweichen von Schwefelwasserstoff bemerkbar. Unter fortwährendem Rühren mit der Turbine, um eine möglichst gute Verteilung der geschmolzenen Säure in der wässrigen Flüssigkeit zu erreichen, gibt man von Zeit zu Zeit neue Mengen von konz. Salzsäure zum Gemisch. Der Prozess dauert drei bis vier Stunden und wird fortgesetzt, bis das in der wässrigen Flüssigkeit schwimmende Öl vollständig farblos geworden ist, und die Abgase schwefelwasserstofffrei sind. Nach beendigter Reaktion wird das Öl mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Da auch dann die Säure nicht erstarren wollte, wurde der von der Ätherextraktion erhaltene Rückstand im Vakuum destilliert, wobei das Destillat bald krystallinisch erstarrte.

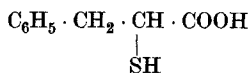
Aus wenig tiefsiedendem Ligroin umkrystallisiert, ergaben sich lange derbe Nadeln vom Smp. 45—47°, die alle Eigenschaften der Hydrozimmtsäure zeigen.

12,31 mgr Subst. gaben 7,420 mgr H₂O und 32,620 mgr CO₂

C₉H₁₀O₂ Ber. C 72,0 H 6,66 %

Gef. „ 72,27 „ 6,74 %

β-Phenyl-thiomilchsäure.



5 gr rohe Sulphydrylzimmtsäure werden in der berechneten Menge Natronlauge (2 Mol.) gelöst, die Lösung auf 50 cm³ verdünnt und filtriert. Das klare, tief gelbgefärbte Filtrat wird in eine Stöpselflasche gebracht und dazu 100 gr 2-proz. Natriumamalgam auf einmal zugegeben. Das Gemisch wird nun während zwei bis drei Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei die anfänglich intensiv gefärbte Flüssigkeit heller und nach beendigter Reaktion vollständig farblos wird. Die stark alkalische Flüssigkeit giesst man vom Quecksilber ab, verdünnt sie mit den gleichen Volumen Wasser, filtriert und säuert

mit Salzsäure an. Die β -Phenyl-thiomilchsäure scheidet sich dabei als schwach unangenehm riechendes Öl ab. Dieses wird mit Äther extrahiert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, und abdestilliert. Die als Rückstand hinterbliebende ölige Säure erstarrte selbst nach wochenlangem Stehen nicht.

Zur weiteren Reinigung der Säure wurde die wässrige Suspension derselben mit Bariumcarbonat gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte, und die Lösung vom überschüssigen Bariumcarbonat abfiltriert. Nach dem Eindampfen des Filtrates hinterblieb das Bariumsalz der Phenyl-thiomilchsäure in Form einer amorphen, in der Wärme erweichenden Masse zurück. Durch Zerlegen des Bariumsalzes mit verd. Schwefelsäure und abermaligem Ausäthern wurde die reine Säure gewonnen.

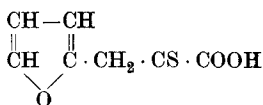
Die β -Phenyl-thiomilchsäure bildet einen schwach unangenehm sauer riechenden, dicken Sirup. Sie ist nicht ohne teilweise Zersetzung destillierbar, und unterscheidet sich von der Sulfhydrylzimmtsäure typisch durch die Farbenreaktion mit Ferrichlorid, indem ihre wässrige Suspension mit einer Spur Ammoniak und Ferrichlorid eine intensive, aber rasch verschwindende kupfervitriolblaue Färbung gibt.

8,90 mgr Subst. gaben 19,25 mgr CO_2 und 4,63 mgr H_2O

0,1780 mgr Subst. gaben 0,2245 gr BaSO_4

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$	Ber.	C 59,34	H 5,49	S 17,58 %
	Gef.	„ 59,00	„ 5,82	„ 17,32 %

[α -Furyl]-thiobrenztraubensäure.



Diese Furyl-thiobrenztraubensäure ist bereits von *Andreasch*¹⁾ hergestellt worden. Als Ausgangsmaterial diente das durch Kondensation molekularer Mengen vom Furfurol und Phenyl-rhodanin in Eisessiglösung annähernd in quantitativer Ausbeute erhältliche α -Fural-N-phenyl-rhodanin²⁾.

15 gr fein pulverisiertes α -Fural-N-phenyl-rhodanin wurden in einer siedend heißen Lösung von 75 gr Bariumhydroxyd in 300 cm³ Wasser suspendiert und auf dem siedenden Wasserbad unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Im Verlauf einer Stunde löst sich das

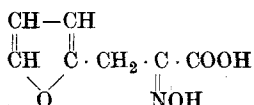
¹⁾ M. 39, 432 (1918).

²⁾ M. 26, 1201 (1905).

intensiv gelbgefärbte Kondensationsprodukt auf, und die Lösung nimmt eine gelbbraune Farbe an. Es wird dann der Barytschlamm abgesaugt, das Filtrat abgekühlt und die Lösung mit Salzsäure langsam angesäuert. Die Furyl-thiobrenztraubensäure fällt sofort als fester Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet, ein amorphes, schmutzig gelblich-weisses Pulver darstellt und zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Ausbeute 11 gr.

Wie mir spätere Versuche gezeigt haben, lässt sich das Kondensationsprodukt von Furfurol mit dem nichtsubstituierten Rhodanin noch leichter spalten als das α -Fural-N-phenyl-rhodanin.

[α -Furyl]-brenztraubensäure-oxim.



Die Herstellung des Oxims geschieht durch Erwärmen der Thioketosäure mit alkoholischer Hydroxylaminlösung.

2 gr rohe Furyl-thiobrenztraubensäure wurden in wenig Alkohol gelöst, die Lösung von ungelösten Beimengungen abfiltriert und diese zu einer vom Natriumchlorid abfiltrierten Hydroxylaminlösung gegeben, die aus 20 cm³ einer Lösung von 6 gr Natrium in 200 cm³ Alkohol und 2 gr Hydroxylamin-hydrochlorid in wenig Wasser gelöst, hergestellt worden war. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet man Schwefelwasserstoffentwicklung. Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit am Rückflusskühler zum Sieden, verdampft dann den Alkohol auf dem Wasserbad, bis ein schmieriger Rückstand übrig bleibt, und nimmt letzteren in wenig Wasser auf, indem man mit wenig Natronlauge alkalisch macht. Sodann kühlt man die dunkelgefärbte, filtrierte Lösung mit Eis und säuert sie mit Salzsäure an. Die Oximsäure fällt dabei meist ölig aus, erstarrt aber nach kurzem Stehen in Eis und Reiben an den Wänden des Gefässes zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,3 gr.

Zur weiteren Reinigung kann die Verbindung aus Benzol, in welchem sie in der Hitze leicht, in der Kälte dagegen schwer löslich ist, umkrystallisiert werden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde das Furyl-brenztraubensäure-oxim in Form schneeweisser feiner Nadeln

erhalten, die den Smp. 145° besitzen. Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Ligroin.

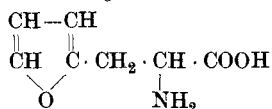
8,56 mgr Subst. gaben 15,53 mgr CO₂ und 3,44 mgr H₂O

10,26 mgr Subst. gaben 0,765 cm³ N₂ (18,5°, 726 mm)

C₇H₇O₄N Ber. C 49,70 H 4,14 N 8,29 %

Gef. „ 49,51 „ 4,50 „ 8,34 %

Furyl-alanin.



3 gr Furyl-brenztraubensäure-oxim wurden in der 15-fachen Menge absol. Alkohols gelöst, und etwas frisch bereitetes 2-proz. Natriumamalgam zugefügt. Das Gemisch wird durch Zusatz von etwas konz. Milchsäure sauer gehalten und auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt, so dass stets eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet. Sobald letztere nachlässt, werden neue Mengen Amalgam zugefügt und die Lösung stets auf die saure Reaktion geprüft, indem ein Tropfen der letzteren rotes Lackmuspapier nicht bläuen darf; falls dies eintritt, werden neue Mengen Milchsäure zugefügt. Der Reduktionsprozess wird während ca. einer Stunde durchgeführt. Oft beginnt die Abscheidung der Aminosäure, die in absolutem Alkohol schwer löslich ist, schon während des Reduktionsprozesses, während das in absol. Alkohol zerfliessliche milchsaure Natrium in Lösung bleibt. Sobald die Reduktion unterbrochen wird, giesst man sofort die Flüssigkeit vom Quecksilber ab und lässt sie in einer Kältemischung stehen, wobei sich der Hauptteil der Aminosäure nach einiger Zeit abscheidet. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, letzterer mit neuen Mengen absol. Alkohol verrieben, und in der Kälte stehen gelassen, wobei noch weitere geringe Mengen der Aminosäure ausgeschieden werden.

Das Furyl-alanin wird aus wenig siedendem 80-proz. Alkohol umkrystallisiert, aus dem es sich beim Abkühlen als weisses, grobkrySTALLINISCHES Pulver abscheidet. Es zersetzt sich bei 252° unter Gasentwicklung und stimmt in den Eigenschaften mit dem von *Sasaki*¹⁾ hergestellten Furyl-alanin überein.

11,71 mgr Subst. gaben 23,31 mgr CO₂ und 6,31 mgr H₂O

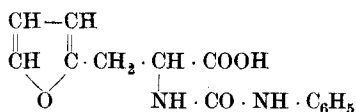
9,51 mgr Subst. gaben 0,761 cm³ N₂ (18,5°, 726 mm)

C₇H₉O₃N Ber. C 54,16 H 5,85 N 9,03 %

Gef. „ 54,32 „ 6,08 „ 8,95 %

¹⁾ B. 54, 2059 (1921).

β-[Furyl-2-]-α-[N^β-phenyl-ureido]-propionsäure.



1 gr Furyl-alanin wurde in einer Lösung von 0,3 gr Natriumhydroxyd in 10 cm³ Wasser aufgelöst und unter Kühlung und Schütteln 0,9 gr Phenylisocyanat zugegeben. Das Schütteln wurde fortgesetzt, bis der Geruch des Isocyanats vollständig verschwunden war, dann von den sich bildenden geringen Mengen Phenylharnstoff abfiltriert und die klare Lösung unter Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert. Das Harnstoffderivat fällt dabei sofort als weisse amorphe Masse aus. Diese wurde abgesaugt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Verbindung nach zweimaligem Umkrystallisieren in Form weisser blätteriger Nadeln, die in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol leicht löslich sind. Ausbeute annähernd quantitativ.

Die Verbindung beginnt bei 174—175° zu sintern und schmilzt bei 177—178° (uncorr.). *Sasaki*¹⁾ gibt Smp. 162—163° (corr.) an.

9,08 mgr Subst. gaben 20,41 mgr CO₂ und 4,12 mgr H₂O

5,79 mgr Subst. gaben 0,505 cm³ N₂ (14°, 726 mm)

6,36 mgr Subst. gaben 0,571 cm³ „ (20,5°, 727 mm)

C₁₄H₁₄O₄N₂ Ber. C 61,28 H 5,15 N 10,22 %

Gef. „ 61,32 „ 5,08 „ 9,91; 9,98 %

Bei der experimentellen Durchführung vorliegender Arbeit hat sich Herr *E. Pool* beteiligt.

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ loc. cit.

La couleur des solutions d'iode à basse température

par

Jean Piccard et E. Herrmann.

(31. V. 12.)

Dans une récente communication¹⁾ sur la coloration brune produite par l'iode dans des solutions organiques contenant de l'oxygène, j'ai démontré que cette coloration pouvait être employée comme réactif pour la détermination qualitative de l'oxygène dans des liquides organiques. Cette réaction repose sur la formation d'un produit d'addition²⁾ de l'iode à un élément coordinativement non saturé, dans ce cas à l'oxygène³⁾. Des corps contenant de l'azote trivalent ou du carbone avec une valence de coordination disponible présentent un phénomène analogue et il est évident que l'on ne pourra se servir de l'iode pour révéler la présence de l'oxygène qu'en l'absence d'autres éléments coordinativement fortement non saturés.

A ce sujet, M. le prof. *Constant Dutoit* a bien voulu me communiquer l'observation suivante: *les solutions violettes d'iode dans des hydrocarbures tels que la ligroïne virent au brun à basse température, si elles ne sont pas trop concentrées.* Mon collègue, M. *Dutoit* a eu l'amabilité de m'autoriser à étendre mes recherches à ce domaine et je profite de cette occasion pour lui en présenter mes remerciements sincères. J. P.

Si l'on dissout environ 1 mg. d'iode dans 10 cm³ de ligroïne, on obtient une solution violette qui vire au brun foncé lorsqu'on la refroidit à une température de -15° à -20° .

La coloration brune n'est pas due à la formation d'un produit de polymérisation de l'iode comme nous l'avons cru d'abord. Elle doit résulter d'une addition de la molécule d'iode à un *autre* corps, puisque la concentration du corps brun cesse bientôt d'augmenter avec celle de l'iode. En effet, comme M. *Dutoit* l'avait déjà remarqué, le phénomène disparaît avec l'augmentation de la teneur en iode. Il découle également de cette constatation que le second composant doit se trouver en concentration très faible (de l'ordre de grandeur de 1 mg. par 10 cm³).

¹⁾ Helv. 5, 243 (1922).

²⁾ Beckmann et Stock, Z. ph. Ch. 17, 107 (1895); Vaupel, J. pr. Ch. [2] 63, 318 (1901); Hantzsch et Denstorf, A. 349, 1 (1906).

³⁾ On peut démontrer le fait qu'il s'agit vraiment d'une réaction chimique par l'expérience suivante: Dans certains liquides oxygénés, l'iode se dissout d'abord avec une coloration violette qui vire graduellement au brun. La formation du composé brun met donc un temps mesurable.

Il ne sera donc pas constitué par la ligroïne elle-même, mais par une impureté contenue dans le produit commercial. Cette impureté forme avec le premier milligramme d'iode un produit d'addition brun, mais une fois saturée elle ne réagit plus avec un excès d'iode et c'est pourquoi les solutions concentrées de cet élément ont même à basse température une couleur qui est plus près du violet que du brun.

Le produit d'addition présente le phénomène général de dissociation par élévation de température.

Pour vérifier l'exactitude de notre hypothèse, nous avons purifié la ligroïne par traitements successifs à l'acide sulfurique concentré, à la potasse caustique et au sodium métallique et nous l'avons distillée ensuite. Nous avons obtenu ainsi un dissolvant débarrassé des dernières traces de substances oxygénées et d'une façon générale de substances coordinativement non saturées. Dans ce liquide, l'iode se dissout avec une coloration d'un beau violet, qui est plus bleuâtre encore que celle que l'on obtient avec de la ligroïne ordinaire. Une solution de 1 mg. d'iode dans 10 cm³ de ligroïne purifiée présente à -18° exactement la même nuance qu'à $+30^{\circ}$.

Si nous ajoutons à cette ligroïne environ 0,2 % d'alcool, nous pouvons de nouveau constater le phénomène observé par M. *Dutoit*. Dans cette ligroïne impure, le phénomène est toutefois moins prononcé que dans la ligroïne ordinaire. De même dans les liquides suivants, additionnés d'une trace d'alcool, le phénomène est plus ou moins visible: chloroforme, tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone et toluène.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

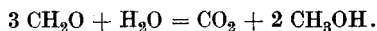
Zur alkoholischen Vergärung des Formaldehyds

von

Hans Müller.

(31. V. 22.)

Kürzlich hat *Erich Müller*¹⁾ eine alkoholische Vergärung des Formaldehyds durch Osmium kennen gelehrt, die entsprechend der Formel verläuft:



Er deutet die Reaktion in der Art, dass aus dem Aldehyd ein Dioxyaldehyd mit sechswertigem Kohlenstoff



entstehen soll, der dann unter Wasserstoffabgabe Kohlendioxyd bildet.

Nachdem in der Physiologie²⁾ die ausserordentliche Verbreitung der *Cannizzaro*'schen Reaktion speziell bei Gärungsvorgängen erwiesen ist, liegt es näher, für den interessanten Vorgang nicht neue Annahmen zu machen, sondern ihn in dieses längst bekannte Schema einzufügen. Durch eine *Cannizzaro*'sche Umlagerung entsteht aus Formaldehyd leicht bei gewöhnlicher Temperatur und quantitativ Methylalkohol und Ameisensäure, letztere ist aber nach Formel und Reaktionen selbst ein Aldehyd und kann daher zerfallen in Formaldehyd und Kohlensäure³⁾. Es bildet sich also zunächst aus dem Ausgangsmaterial $\frac{1}{2}$ Methylalkohol und $\frac{1}{4}$ Kohlensäure; von dem entstandenen Formaldehyd = $\frac{1}{4}$ wird die Hälfte = $\frac{1}{8}$ Methylalkohol, $\frac{1}{4} = \frac{1}{16}$ Kohlensäure usw., d. h. die Ausbeuten des Methylalkohols sind $\frac{1}{2}^1 + \frac{1}{2}^3$

¹⁾ B. 54, 3214 (1921).

²⁾ Vergl. *Battelli* und *Stern*, Ergebnisse der Physiologie (*Asher-Spiro*) 12, 192, 195; *Parnas*, Bio. Z. 28, 274 (1910).

³⁾ *Lieben* und *Paternò* haben schon beobachtet, dass aus den ameisensauren Salzen des Magnesium, Calcium und Baryum einerseits Kohlendioxyd, anderseits Formaldehyd und Methylalkohol entstehen. Eine *Cannizzaro*'sche Zerlegung der Ameisensäure (durch Thoriumdioxyd) in Kohlensäure und Formaldehyd hat *J. B. Senderens* beobachtet, C. R. 148, 929; C. 1909, II, 1855. Ihre Oxydation zu Kohlendioxyd, *Battelli*, C. R. 138, 651 (1904).

+ $\frac{1}{2}^5$ + $\frac{1}{2}^7$ usw., die an Kohlensäure $\frac{1}{2}^2$ + $\frac{1}{2}^4$ + $\frac{1}{2}^6$ + $\frac{1}{2}^8$, d. h.: sie verhalten sich wie 1 : 2, wie es auch *E. Müller* annähernd gefunden hat. Die Reaktionskurve nähert sich asymptotisch ihrem Ende, ähnlich manchen typischen Fermentreaktionen.

Gerade der Nachweis, dass eine dem *Cannizzaro*'schen Schema entsprechende Reaktion auch bei etwas komplizierteren Verhältnissen, d. h. bei zwei gekoppelten „Aldehyd-Mutationen“, nachzuweisen ist, scheint besonders interessant, ebenso wie, dass hier ein typisches Fermentmodell, das metallische Osmium, die Reaktion einleitet. Damit wird die Brücke geschlagen zwischen den sog. induzierten Reaktionen, den Oxydo-Reduktionen und den echten Oxydationen.

Mit der Untersuchung der *Cannizzaro*'schen Umlagerung der Ameisensäure bin ich beschäftigt.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt.

Über Vergärung des Glycerins bei Gegenwart von Schwefel

von

Hans Müller und Leo Müller.

1. Mitteilung.

(13. VI. 22.)

Das Auftreten von Glycerin bei der Vergärung des Traubenzuckers namentlich in den ersten Stadien ist lange bekannt, und ebenso, dass es nicht weiter vergoren werden kann¹⁾. Seine Bildung erklärt sich nach *C. Neuberg*²⁾ in einfacher Weise damit, dass die Brenztraubensäure der eigentliche Kohlensäurespender ist; diese aber stellt ein Oxydationsprodukt des intermediär durch Hydrolyse aus der Glucose entstehenden Körpers mit 3 Kohlenstoffatomen (Glycerinaldehyd, bzw. Methylglyoxal) dar, während das zugehörige Reduktionsprodukt das Glycerin ist. Der durch Kohlendioxyd-Abspaltung aus der Brenztraubensäure entstehende Acetaldehyd ist aber ein wirk-

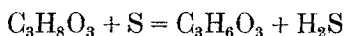
¹⁾ B. 9, 509 (1876).

²⁾ Bio. Z., auch Ch. Zr. 1920 Nr. 2.

samerer Wasserstoffzehrer, sodass die Glycerinbildung hinter der Alkoholbildung zurücktritt. Wenn man indess den Acetaldehyd abfängt, so unterbleibt dessen Reduktion, und es tritt wieder das andere Reduktionsprodukt, das Glycerin auf, ein Vorgang, der bekanntlich im Kriege technische Bedeutung erlangt hat.

Anschliessend an Studien, die im hiesigen Institut über das biochemische Verhalten von aliphatischen Verbindungen gemacht worden sind¹⁾, wurde in Konsequenz der *H. Wieland'schen* Anschauungen über Oxydationen als Dehydrogenisationen, versucht, in wie weit Oxydation d. h. Dehydrogenisation durch Schwefel erzielt werden kann, was aus physiologischen und pharmakologischen Gesichtspunkten von grosser Bedeutung ist.

Auf die pharmakotherapeutisch interessante Anregung der normalen Gärung durch Schwefel, wobei sich wie bei der Darmgärung des Schwefels, erhebliche Mengen Schwefelwasserstoff bilden, weisen wir nur hin, weil diese Beobachtung ganz im Rahmen der von *C. Neuberg*²⁾ an vielen Körpern festgestellten Aktivierung der Gärung liegt. Wichtiger erscheint uns, dass der Schwefel auch das Glycerin zu dessen vergärbaren Muttersubstanz oxydiert, also den bei der normalen Glycerinbildung durch Hefe vor sich gehenden Reduktionsprozess umkehren kann. Hefe, die für sich mit Glycerin nur Spuren Kohlendioxyd entwickelt, tut dies reichlich bei Gegenwart von Schwefel unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung. Wir fassen den Vorgang auf als entsprechend der Gleichung:



Wie man sieht, steht der Versuch in bester Uebereinstimmung mit der Auffassung des Gärungsproblems von *C. Neuberg*, die, wenn sie dessen noch bedurfte, damit eine weitere Stütze erhält.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt.

¹⁾ Bio. Z. **127**, 299 (1922); Helv. **5**, 163, 239 (1922).

²⁾ Bio. Z. **109**, 317 (1920).

Liste bibliographique

des travaux de chimie faits en Suisse

1921.

Décembre.

255. *Adler (Friedrich)*. Bestimmung des Aschengehaltes einiger Arzneidroge und deren Grenzzahlen. Diss. Basel (Prof. Zörnig).
256. *Bamberger (Hugo)*. Über Additions-, Substitutions- und Halochromieerscheinungen in der organischen Chemie. Diss. Univ. Zürich (Dr. Jantsch).
257. *Bernoulli (August L.)* und *Jakubowicz (Heinrich)*. Zerfallsgeschwindigkeit mono- und disubstituierter Malonsäuren. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **4**, 1018.
258. *Bistrzycki (A.)* und *Kuba (Franz)*. Kernkondensationen von Thiophenoläthern. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 969.
259. *Brieger (Kurt)*. Untersuchungen über das Kребitz-Verfahren zur Herstellung von Seifen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
260. *Dornhecker (K.)*. Über die Herstellung von synthetischem Roheisen. Aarau. Eisen- und Stahlwerke Oehler & Cie. A. G. — Stahl und Eisen **41**, 1881.
261. *Duboux (Marcel)*. Calcul de la deuxième constante de dissociation des acides dibasiques, à partir des concentrations des ions H. Lausanne. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. ch. phys. **19**, 179.
262. *Ephraïm (Fritz)* und *Michel (Eduard)*. Über Metallhydride. Hydride der Erdalkalimetalle und des Lithiums. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 900.
263. *Fichter (Fr.)* und *Grisard (Gustav)*. Über die elektrochemische Oxydation aromatischer Nitrile. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **4**, 928.
264. *Fichter (Fr.)* und *Jaeck (Wolfgang)*. Die elektrochemische Oxydation des Azobenzols. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **4**, 1000.
265. *Froelich (Fritz)*. Über optisch-aktive disubstituierte Dicarbonsäuren und über die Spaltung der 1-Methyl-2-äthyl-bernsteinsäure. Diss. Univ. Zürich (Prof. Werner).
266. *Güntensperger (Julian)*. Kondensationen von primären Monamiden mit substituierten aromatischen Aldehyden sowie mit o-Aldehydosäuren. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
267. *Hess (W. R.)*. Die Rolle der Vitamine im Zellechemismus. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — H. **117**, 284.
268. *Hoffmann (Herbert)*. Zur Kenntnis des Glykogens. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
269. *Jungkunz (Rob.)*. Vergleichende Untersuchungen auf Grund neuerer Harzbestimmungsmethoden. Basel. — Seifensieder-Ztg. **48**, 1047, 1067.
270. *Karrer (P.)*. Über Oxycarbonylverbindungen. 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 992.
271. *Karrer (P.)*. Zur Kenntnis des Glykogens. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 994.

272. *Karrer (P.)*. Über Alkalicellulose und den Aufbau der Cellulose. Zürich. Univ. — Cellulosechemie **2**, 125.
273. *Kehrmann (F.)* und *Micewicz (St.)*. Zur Naturgeschichte des blauen Oxydationsproduktes aus Diphenylamin. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 949.
274. *Kehrmann (F.)*, *Sandoz (M.)* et *Monnier (Raoul)*. Sur les dérivés nitrés de l'hydroquinone. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **4**, 941.
275. *Koehler (Adrienne)*. Über die chemische Zusammensetzung der Sporenschale von *Nosema apis*. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt. — Zool. Anzeiger **53**, 85.
276. *Lecco (Alexander)*. Über die Produkte der Kondensation von o-Phenylendiamin mit Phthalsäure-anhydrid oder Tetrachlorphthalsäure oder Chinolinsäure. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
277. *Mäder (Waller)*. Über die Homologen und Derivate des Cholins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
278. *Markuszewicz (Roman)*. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Nukleoproteide aus menschlichem Gehirn. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
279. *Müller (Hermann)*. Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Hay-Probe beim Nachweis der Gallensäuren im Urin. Zürich. Med. Klin. der Univ. — Schweiz. med. Wochenschr. **51**, 821.
280. *Nedeltscheff (Nedeltscho Christoff)*. Contribution à l'étude du benzoate de benzyle. Thèse. Genève (Prof. Wiki).
281. *Petrovitch (Darinka)*. De l'emploi de l'éther acétique pour la recherche de l'albumine dans l'urine. Thèse. Genève (Prof. Humbert).
282. *Pictet (Amé)* et *Barbier (André)*. Nouvelles synthèses de la glycérine et de l' α -glucoheptite. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **4**, 924.
283. *Reilly (Joseph)*. The thermal decomposition of sucrose under reduced pressure. Geneva. — J. Soc. chem. Ind. **40**, 249.
284. *Renz (Carl)*. Zur Photochemie des Thallochlorids. Lugano. — Helv. **4**, 950.
285. *Renz (Carl)*. Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. Lugano. — Helv. **4**, 961.
286. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Über den Blausäuregehalt pilzinfizierter Kirschlorbeerblätter. Bern. — Schw. Ap.-Z. **59**, 641.
287. *Rosenthaler (L.)*. Über das Verhalten zwischen Gesamtstickstoff und Alkaloidgehalt. Bern. — Berichte dtsh. Pharm. Ges. **31**, 408.
288. *Rosenthaler (L.)* und *Weber (Hans B.)*. Der Alkaloidgehalt der Strychnos- und Colasamen. Bern. — Berichte dtsh. Pharm. Ges. **31**, 396.
289. *Rupe (Hans)* und *Müller (Hans)*. Die Reduktionsprodukte des Oxymethylenacetophenons und des 1-Oxymethylen-1-benzylacetons. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **4**, 841.
290. *Schläpfer*. Technische und wirtschaftliche Mitteilungen über amerikanische Brennstoffe. Zürich.
291. *Schweizer (Charles)*. Etudes sur la fermentation des cerises. Berne. Service de l'Hygiène publ., lab. de bactériol. — Annales Inst. Pasteur **35**, 820.
292. *Seidlitz (Karl Alfred von)*. Über einige Kondensationen der peri-Naphthaldehydsäure. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
293. *Staudinger (H.)* und *Braunholtz (W.)*. Über organische Phosphorverbindungen. Über die Einwirkung von Carbynlenderivaten auf Phosphazine. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 897.
294. *Staudinger (H.)* und *Hauser (Ernst)*. Über neue organische Phosphorverbindungen. Phosphimine. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 861.
295. *Staudinger (H.)* und *Hauser (Ernst)*. Über Ketene. Keteniminderivate. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 887.
296. *Stavritch (Krsta N.)*. Nouvelles synthèses de pyrimidines. Thèse. Genève (Dr. Cherbuliez).

297. *Thomann (Hanns)*. Das Cholin. Beiträge zur Kenntnis und Darstellung höherer Choline. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
298. *Treadwell (W. D.)*. Formeln für die Löslichkeit von einigen Salzen in wässrigem Äthylalkohol und Wasser. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. 4, 982.
299. *Treadwell (W. D.)*. Tabelle zur Berechnung von chemischen Analysen. Zürich. — Helv. 4, 1010.
300. *Winterstein (E.)* und *Iatrides (D.)*. Über das aus *Taxus baccata*, Eibe, darstellbare Alkaloid, Taxin. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — H. 117, 240. A. P.

Le Comité de la Société suisse de Chimie a le très douloureux regret de faire part du décès de

Monsieur ERNEST SOLVAY

Membre honoraire de la Société

survenu le 26 mai à Bruxelles.

Le Président:

P. Dutoit.

Errata.

Helv. 5, 20 unten, lies:



Über den Einfluss des Alkalis auf die Titration einiger Metalle mit Ferrocyanid.

(Vorläufige Mitteilung)

von

W. D. Treadwell und D. Chervet.

(28. VI. 22.)

Die Titration des Zinks durch Fällung mit Kaliumferrocyanid als $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ lässt sich nach übereinstimmenden Angaben verschiedener Autoren durch elektrometrische Verfolgung des Vorganges wesentlich rascher und genauer ausführen als durch die Methode der Tüpfelung mit einem Indikator. Am besten beobachtet man das Oxydationspotential der Lösung mit einer Gold- oder Platinelektrode, die man gegen eine konstante Vergleichselektrode, z. B. eine solche aus Silber und Silberchlorid schaltet. Wie in einer frühern Mitteilung gezeigt wurde, genügt es, die gebildete Kette durch ein Millivoltmeter von hohem Widerstand kurzzuschliessen und die relative Spannungsänderung zu verfolgen¹⁾. Eine sehr schroffe Änderung zeigt den Endpunkt der Titration an, wenn auch die Kurve gelegentlich sehr weitgehend von dem üblichen bilogarithmischen Charakter abweicht. Die Titrationskurve zeigte nämlich erst einen langsamen Anstieg, der gegen das Ende der Titration rasch zunahm, um dann zum Schluss in einen sehr schroffen Absturz überzugehen, hervorgerufen durch negative Werte der Titrations-elektrode.

Bei ganz frisch bereiteten Ferrocyanidlösungen wurde indessen der übliche bilogarithmische Verlauf der Potentialkurve beobachtet, ebenso mit einer Lösung, die unmittelbar vor dem Gebrauch reduziert wurde. Dies wurde in vollkommener Weise dadurch erreicht, dass man die schwach alkalische Lösung eine ca. 10 cm hohe Schicht von Aluminiumgries passieren liess. Man erhält so eine farblose Lösung. Der üblichen Reduktion mit Ferrosalz ist dieses Verfahren unbedingt vorzuziehen.

¹⁾ Helv. 2, 694 (1919).

Der erwähnte abnorme Potentialverlauf bei der Titration des Zinks rührte somit daher, dass sich im Verlauf der Zinkfällung das stets vorhandene Ferricyanion in der Lösung anreichert. Die Titrations-elektrode wird dementsprechend positiver. Am Endpunkt der Titration kommt dann plötzlich überschüssiges Ferrocyanid in die Lösung und bewirkt einen schroffen Potentialsturz nach der negativen Seite. Das Ferricyanion wird im Verlauf der Titration, wenn überhaupt, dann nur unvollständig gefällt. Mit weiterem Ferrocyanid tritt aber zum Schluss wieder vollständiger Umsatz zu dem normalen Ferrocyanid-Niederschlag $\text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ein. Beim Abschluss unserer Versuche fanden wir, dass bereits *E. Müller* mit *Hedrich*¹⁾ die Vorgänge in diesem Sinne erklärt hat.

Ähnlich wie beim Zinksalz beobachtet man, dass die meisten schweren Metalle mit Ferricyanion viel leichter lösliche Salze als mit Ferrocyanion bilden. Die elektrometrische Methode eignet sich daher zu einer allgemeineren Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse der Schwermetallferrocyanide. Diese zeigen nun im Vergleich zu den einfachen Salzen sehr auffallende Abweichungen. Abgesehen von der Schwierigkeit, mit der sich das Alkali durch Schwermetall ersetzen lässt, findet man keineswegs ein regelmässiges Abnehmen der Löslichkeit mit zunehmend positivem Charakter des eingeführten Schwermetalls, entsprechend der Regel von *Bodländer*²⁾. Auch die Ersetzbarkeit des Alkalis zeigt sich von Fall zu Fall sehr verschieden. Die Hartnäckigkeit, mit der die Alkalien die Schwermetalle in den Ferrocyaniden begleiten, mag zum Teil mit der sicherlich geringen Dissoziation des dritten und vierten Kations der Alkaliferrocyanode zusammenhängen. Dann aber müsste vor allem die Bildung reiner Schwermetallsalze mit der freien Ferrocyanwasserstoffsäure auf Schwierigkeiten stossen, was nicht der Fall ist. Die Langsamkeit, mit der sich manche Ferrocyanidniederschläge, besonders in der Kälte, ihrem stabilen Zustand nähern, erinnert kaum an Ionenreaktionen und lässt vor allem auf das Vorhandensein von bedeutenden sterischen Hinderungen schliessen. Jedenfalls darf man sich in einem Ferrocyanid die äussere Sphäre, in welcher die Kationen gehalten werden, als recht dicht besetzt vorstellen. Wenn daher die Atomvolumina der Kationen bei der Bildung eines Ferrocyanids schliesslich die Abgabe der freien Energie begrenzen, dann muss offenbar die Natur des anwesenden Alkalis ebenso wie diejenige des Schwermetalls die

¹⁾ Diss. Dresden (1919).

²⁾ Z. ph. Ch. **27**, 55 (1898).

Löslichkeit des Niederschlages bestimmen. Als Mass für die Atomvolumina sind in der folgenden Tabelle die von *Bragg*¹⁾ angegebenen Durchmesser in Angström-einheiten einiger Kationen zusammengestellt.

Atomdurchmesser in 10^{-7} mm.

Li 3,00	Ag 3,55	Be 2,30	Zn 2,65	Mn 2,95
Na 3,55	Tl 4,50	Mg 2,85	Cu 2,75	Cd 3,20
K 4,15		Ca 3,40	Ni 2,70	Pb 3,80
Rb 4,50		Sr 3,90	Co 2,75	
Cs 4,75		Ba 4,20	Fe 2,80	

A. Verhalten des Cadmiums.

1. Bei der Titration von Cadmiumsulfat in neutraler und schwach saurer Lösung mit Kaliumferrocyanid fanden wir die Angaben von *Hedrich*²⁾ bestätigt. Der Titrationsendpunkt wurde durch eine mässig schroffe Potentialänderung nach der negativen Seite angezeigt. Nur in ganz verdünnten Lösungen hatte der Niederschlag die Zusammensetzung $\text{CdK}_2\text{Feoc}^3)$. Bei höherer Konzentration des Cadmiums wurde der Niederschlag um einige Molprocente reicher an Cadmium.

2. Bei Wiederholung von Versuch 1, jedoch unter Zusatz von 1 gr Rubidiumchlorid wurde der Potentialabfall am Ende der Titration entschieden schroffer und verschob sich zugleich derart, dass der Niederschlag jetzt auf ein Atom Cadmium genau ein Mol Ferrocyanid enthielt.

3. Noch wesentlich schärfer erfolgte die Potentialänderung am Ende der Titration bei Zusatz von 0,3 cm³ gesättigter Cäsiumcarbonatlösung. Der Niederschlag enthielt wiederum genau ein Mol Cadmium auf ein Mol Ferrocyanid. Es wird auf diese Weise eine recht scharfe Titration des Cadmiums erreicht. Ein Zusatz von Alkalien mit einem Atomvolumen, das grösser ist, als dasjenige des Kaliums, macht also offenbar den Niederschlag schwerer löslich, ohne jedoch seinen Charakter zu ändern. Dies geschieht ohne Zweifel durch den Eintritt des Alkalis in den Niederschlag.

4. Als nun aber die Titration des Cadmiums mit Natriumferrocyanid ausgeführt wurde, zeigte sich in der neutralen Lösung ein schroffer

¹⁾ Phil. Mag. (1920). Siehe auch *Niggli*, Z. Kr. **61**, 12 und 167 (1921).

²⁾ l. c.

³⁾ Feoc soll nach dem Vorschlag von *E. Müller* als Abkürzung für $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ dienen.

Potentialabfall, genau nach beendeter Fällung des Cadmiums als Cd_2Feoc . Auch in der schwach salzsauren Lösung entstand derselbe Niederschlag, wenn auch der Endpunkt jetzt durch einen wesentlich flacheren Potentialabfall angezeigt wurde. Wenn also die Gegenwart von Ammoniumsalzen die Bildung von cadmiumreichen Ferrocyaniden begünstigt¹⁾, so hängt das jedenfalls mit dem kleinen Volumen des Ammoniums zusammen.

B. Verhalten des Zinks.

Bei der Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid zeigt das Elektrometer wie erwähnt einen scharfen Endpunkt, wenn alles Zink als $\text{Zn}_3\text{K}_2\text{Feoc}_2$ gefällt ist. Mässige Mengen von Säure verändern die Zusammensetzung des Niederschlages nicht. In der Hitze erhält man bei der Titration viel rascher stabile Potentialwerte als Folge der erhöhten Bildungsgeschwindigkeit des Niederschlages unter diesen Umständen.

Ganz anders verlief dagegen die Titration des Zinks mit Natriumferrocyanid. Der Erwartung entsprechend fiel jetzt das reine Zinksalz aus, von der Zusammensetzung Zn_2Feoc . In der heissen neutralen Lösung war der Titrationsendpunkt durch einen schroffen Potentialsturz gekennzeichnet.

Die Wiederholung der Titration in Gegenwart von 0,5 gr Kaliumchlorid lieferte bereits wieder den Niederschlag $\text{Zn}_3\text{X}_2\text{Feoc}_2$, worin das Alkali X jedenfalls vollständig durch Kalium vertreten ist. Andererseits bewirkte ein Zusatz von 0,2 cm^3 gesättigter Cäsiumcarbonatlösung bei der Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanid in der heissen, schwach sauern Lösung die Bildung des Niederschlages ZnX_2Feoc . Das Elektrometer zeigte hierbei den Endpunkt sehr scharf an.

Das Bemerkenswerte dieser Versuche tritt besonders hervor wenn man bedenkt, dass *Knauth*²⁾ in den Niederschlag von $\text{Zn}_3\text{K}_2\text{Feoc}_2$ auch bei Anwendung von 5 Molen Zink auf ein Mol Kaliumferrocyanid kein Zink mehr einführen konnte. Ein Überschuss an Kaliumferrocyanid in dem Lösungsgemisch im Verhältnis $\text{Zn}:\text{Feoc} = 0,059$ erzeugte einen Niederschlag mit dem Verhältnis $\text{Zn}:\text{Feoc} = 1,314$. Das ist ein ganz unbedeutender Effekt im Vergleich zu der oben beschriebenen Wirkung des Cäsiums.

¹⁾ Vergl. *Miller und Falk*, Am. Soc. **26**, 952 (1904) und *Hedrich*, l. c.

²⁾ Diss. Dresden (1915) S. 14 und 19.

C. Verhalten des Bleis.

Bleinitrat konnte in neutraler Lösung mit Kaliumferrocyanid recht scharf titriert werden. Hierbei entstand der Niederschlag Pb_2Feoc . Ein Zusatz von 0,2 g Rubidiumchlorid bei derselben Titration blieb ohne merklichen Einfluss auf den Niederschlag. Bei Zusatz von 10 cm³ 0,1-n. CsCl entstand dagegen der Niederschlag $\text{Pb}_3\text{X}_2\text{Feoc}_2$, worin das Alkali X jedenfalls vollständig durch Cäsium vertreten ist.

Das Bleiferrocyanid ist derart säureempfindlich, dass sich Zink mit Kaliumferrocyanid in Gegenwart von beträchtlichen Mengen Blei noch recht genau in der heissen sauern Lösung titrieren lässt.

Die mitgeteilten Versuche beweisen den entscheidenden Einfluss der Natur des Alkalis auf die Zusammensetzung der Schwermetallferrocyanide. In den wässrigen Lösungen der Alkaliferrocyanide wird man *ceteris paribus* sehr ähnliche Dissoziationsverhältnisse annehmen dürfen, so dass die Atomvolumen der anwesenden Kationen entscheidend für die Zusammensetzung und Löslichkeit eines entstehenden Niederschlages sein werden. Die obigen Versuche zeigen nun, dass der Eintritt eines Schwermetallions in ein Alkaliferrocyanid um so leichter erfolgt, je kleiner das Atomvolumen des Alkalis ist; sie lassen auch erwarten, dass mit der freien Ferrocyanwasserstoffsäure vorwiegend Schwermetallsalze von Typus $\text{R}_2^{\text{II}}\text{Feoc}$ gebildet werden, wenn auch gelegentliche Abweichungen vorauszusehen sind, bedingt durch die verschiedenen Dissoziationsverhältnisse der freien Ferrocyanwasserstoffsäure und ihrer Alkalisalze.

Schwieriger lassen sich dagegen Regelmässigkeiten im Verhalten der Schwermetallionen einem bestimmten Alkaliferrocyanid gegenüber erkennen. An den behandelten Beispielen lässt sich, auch wenn man noch die Ferro- und Cuprisalze des Ferrocyanions hinzufügen würde, ein Einfluss der Spannungsreihe auf die Löslichkeit nicht wahrnehmen.

Dagegen scheint es kein Zufall zu sein, dass das Zinkion mit dem Ferrocyanion die schwerstlöslichen Salze bildet, während es gleichzeitig in der Reihe der zweiwertigen Schwermetalle das kleinste Atomvolumen aufweist. Im Sinne dieser Vorstellung würde es dann auch ohne weiteres verständlich, dass die Ionen der Eisengruppe und das zweiwertige Kupfer sehr schwerlösliche Ferrocyanide bilden. Das Beryllium und wohl auch das Magnesium werden wahrscheinlich durch sehr starke Hydratation ihrer Ionen an der Bildung schwerlöslicher Ferrocyanide verhindert.

Die alkalihaltigen Ferrocyanide der Schwermetalle scheinen dagegen um so schwerer löslich zu sein, je grösser das Atomvolumen des anwesenden Alkalis ist. Die Versuche werden fortgesetzt. Die Bildungsverhältnisse der Ferrocyanide dürften durch diese Betrachtungsweise eine wesentliche Klärung erfahren haben.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Titrationen zusammengestellt.

Verhalten des Cadmiums.

No.	Vol.	CdSO ₄ 0,05 - m.	Feoc 0,033 - m.	Theoret.	Temp.	Acidität	Zusätze	Endpunkt
1	100	18,60	K ₄ Feoc 27,60	Cd K ₂ Feoc 27,90	75	neutral	—	scharf
2	100	3,72	K ₄ Feoc 5,60	Cd K ₂ Feoc 5,58	75	10 cm ³ 2-n. HCl	—	flau
3	100	3,72	K ₄ Feoc 5,60	Cd K ₂ Feoc 5,58	60	10 cm ³ 2-n. HCl	1 gr RbCl	scharf
4	100	3,72	K ₄ Feoc 5,60	Cd K ₂ Feoc 5,58	60	10 cm ³ 2-n. HCl	0,1 gr RbCl	scharf
5	100	3,72	K ₄ Feoc 5,55	Cd K ₂ Feoc 5,58	55	10 cm ³ 2-n. HCl	0,3 cm ³ Cs ₂ CO ₃ gesätt. Lösung	sehr scharf
6	100	7,44	Na ₄ Feoc 5,60	Cd ₂ Feoc 5,58	70	neutral	—	scharf
7	100	7,44	Na ₄ Feoc 5,50	Cd ₂ Feoc 5,58	70	5 cm ³ 2-n. HCl	—	flau

Verhalten des Zinks.

No.	Vol.	ZnSO ₄ 0,1 - m.	Feoc 0,033 - m.	Theoret.	Temp.	Acidität	Zusätze	Endpunkt
8	100	2,50	K ₄ Feoc 5,00	Zn ₃ K ₂ Feoc ₂ 5,00	60	10 cm ³ 2-n. HCl	—	scharf
9	100	5,00	Na ₄ Feoc 7,40	Zn ₂ Feoc 7,50	65	neutral	—	scharf
10	100	5,00	Na ₄ Feoc 9,60	—	70	neutral	0,5 gr KCl	sehr scharf
11	100	5,00	Na ₄ Feoc 9,90	Zn ₃ K ₂ Feoc ₂ 10,00	70	10 cm ³ 2-n. HCl	0,5 gr KCl	sehr scharf
12	100	5,00	K ₄ Feoc 7,45	ZnCs ₂ Feoc 7,50	60	10 cm ³ 2-n. HCl	0,2 cm ³ Cs ₂ CO ₃	sehr scharf

Verhalten des Bleis

No.	Vol.	Pb(NO ₃) ₂ 0,1 - m.	Feoc 0,033 - m.	Theoret.	Temp.	Acidität	Zusätze	Endpunkt
13	100	5,00	7,55	Pb ₂ Feoc 7,60	70	neutral	—	scharf
14	100	8,44	13,00	Pb ₂ Feoc 12,70	60	neutral	—	scharf
15	100	2,11	4,40	Pb ₃ X ₂ Feoc ₂ 4,22	65	neutral	25 cm ³ 0,1-n. CsCl	ziemlich scharf
16	100	2,11	4,30	Pb ₃ X ₂ Feoc ₂ 4,22	65	neutral	10 cm ³ 0,1-n. CsCl	ziemlich scharf
17	100	2,50	Na ₄ Feoc 3,65	Pb ₂ Feoc 3,75	75	neutral	—	sehr scharf
18	100	2,50	Na ₄ Feoc 3,70	Pb ₂ Feoc 3,75	80	1 cm ³ 2-n. HCl	—	scharf
19	120	2,50 + 5 cm ³ ZnCl ₂ 0,1 - m.	10,00	Pb ₂ Feoc 10,00	60	10 cm ³ 2-n. HCl	—	scharf

Zusammenfassung.

Der Einfluss der Alkalien auf die Zusammensetzung und die Löslichkeit einiger Schwermetallferrocyanide wird elektrometrisch untersucht und mit dem Atomvolumen der betreffenden Ionen in Beziehung gebracht.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Sur un nouveau produit de dépolymérisation de l'amidon

par

Amé Pictet et R. Jahn.

(12. VII. 22.)

Les notions que nous possédons aujourd'hui sur la constitution de l'amidon reposent essentiellement sur deux faits expérimentaux: sa transformation intégrale en maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ par l'amylase, et sa dépolymérisation partielle sous l'action du *Bacillus macerans*, qui fournit un mélange de *tétramylose* $(C_6H_{10}O_5)_4$ et de deux *hexamyloses* $(C_6H_{10}O_5)_6$; le tétramylose, soumis à l'acétolyse, se dédouble lui-même en deux molécules de *diamylose* $(C_6H_{10}O_5)_2$, lequel, ainsi que l'a montré *Karrer*¹⁾, est un anhydride du maltose.

Se basant sur ces données, *Karrer*²⁾ regarde le diamylose comme le corps fondamental dont dériverait l'amidon par simple polymérisation, et attribue à ce dernier la formule $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$.

Il nous semble qu'en adoptant sans autre cette manière de voir, on attacherait trop peu d'importance au fait, observé par *Pringsheim*³⁾, que les deux hexamyloses se dédoublent aussi par acétolyse, en donnant deux composés de la formule $(C_6H_{10}O_5)_3$, le *triamylose* et l'*iso-triamylose*. Ce dernier se formerait aussi, selon *Pringsheim*, dans l'acétolyse directe de l'amidon soluble; l'existence de ces deux triamyloses paraît à première vue difficilement conciliable avec l'interprétation de *Karrer*. Il est vrai que celui-ci⁴⁾ n'admet pas l'individualité du triamylose et qu'il le regarde comme identique au β -hexamylose.

Sans prétendre aucunement trancher cette dernière question, nous estimons que le doute qui règne encore sur ce point rend désirables de nouvelles recherches sur les produits de dépolymérisation directe de l'amidon, et nous pensons que ces recherches doivent être effectuées, si possible, par des moyens purement chimiques, les réactions d'ordre biochimique employées jusqu'ici ayant toujours un caractère de ré-

¹⁾ Helv. 4, 169 (1921).

²⁾ B. 46, 2959 (1913).

³⁾ Helv. 5, 187 (1922).

⁴⁾ Helv. 5, 181 (1922).

versibilité qui rend plus ou moins incertaines les conclusions qu'on peut tirer des expériences.

D'autre part, la formation de *lévoglucosane* par distillation de l'amidon dans le vide, constatée il y a quelques années par *J. Sarasin* et l'un de nous¹⁾, avait été considérée par eux comme le résultat d'une dépolymérisation. Cette manière de voir a trouvé plusieurs contradicteurs; on a préféré attribuer cette formation à une réaction secondaire, qui modifierait après coup un des produits primaires de la décomposition pyrogénée de l'amidon. Il nous a semblé qu'ici aussi la question pouvait être résolue par de nouvelles recherches; en effet si, comme nous le croyons, la *lévoglucosane* est bien le produit ultime d'une dépolymérisation de l'amidon, cette dépolymérisation doit être progressive; et il doit être possible d'en isoler les termes intermédiaires.

Pour ces deux motifs, nous avons entrepris d'étudier de plus près l'action graduelle de la chaleur sur l'amidon. Il ne convenait point, pour ces expériences, de prendre l'amidon en nature; mais nous avons obtenu un bon résultat en nous servant de sa solution dans la glycérine.

On sait que *Zulkowsky*²⁾ a observé, il y a plus de 40 ans, que lorsqu'on chauffe l'amidon de pomme de terre à 190° avec environ 10 fois son poids de glycérine, on obtient une solution limpide qui, versée dans l'alcool, abandonne un précipité granuleux, facilement et entièrement soluble dans l'eau. C'est l'*amidon soluble*, qui a été utilisé pour beaucoup de recherches en lieu et place de l'amidon ordinaire. Il est coloré comme lui par l'iode en bleu intense.

Nous avons trouvé que si, après avoir dissous l'amidon de pomme de terre dans la glycérine, on continue à chauffer la solution au bain d'huile, en élevant sa température jusqu'à 200—210°, la coloration produite par l'iode sur une prise de la substance, passe peu à peu du bleu au violet, puis au rouge vif, pour enfin, au bout de trois quarts d'heure environ, ne plus se produire. Si, à ce moment, on chasse la plus grande partie de la glycérine par distillation dans le vide (2—4 mm.), sans dépasser cette même température de 200—210°, on obtient comme résidu une masse solide, jaune pâle, vitreuse et transparente. On dissout celle-ci dans l'eau, on sépare par filtration quelques flocons bruns; on concentre au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et on triture avec de l'alcool pour éloigner les derniers restes de glycé-

¹⁾ Helv. 1, 87 (1918).

²⁾ B. 13, 1395 (1880).

rine. On obtient ainsi une poudre amorphe et blanche, que l'on purifie encore par de nouvelles dissolutions dans peu d'eau, suivies de réprecipitations par l'alcool. La substance ainsi préparée a tous les caractères d'un corps homogène et son poids atteint les 90 % de celui de l'amidon mis en œuvre. On peut donc dire que l'amidon a été intégralement transformé par la chaleur dans le nouveau composé.

Celui-ci, ainsi qu'il sera prouvé plus loin, possède la formule $(C_6H_{10}O_5)_3$. Il n'est identique, ni au triamylose, ni à l'isotriamylose. Nous lui avons donné le nom provisoire de *trihexosane*, en attendant que la nature des trois groupes qui le composent soit connue. Nous nous bornerons, dans le présent article, à le caractériser par ses principales propriétés, nous réservant de rechercher plus tard quelles sont les relations qu'il peut avoir, soit avec le maltose, soit avec la lévoglucosane ou d'autres composés du même groupe. Toutefois, son existence même nous paraît dès maintenant de nature à confirmer la présence, dans la molécule de l'amidon, de groupes $C_6H_{10}O_5$ réunis trois par trois, ce qui ne peut évidemment se concilier avec l'idée que cet hydrate de carbone est le polymère d'un anhydride du maltose. La question de la constitution de l'amidon, si compliquée déjà, le devient donc encore davantage par notre observation, et la solution du problème exigera plus de travaux qu'on ne le supposait.

Trihexosane $(C_6H_{10}O_5)_3$.

Purifiée comme il a été dit plus haut, et séchée à 110° jusqu'à poids constant, la trihexosane forme une poudre légère, amorphe et blanche, peu hygroscopique. Elle est facilement soluble dans l'eau et dans la pyridine, presque insoluble dans l'acide acétique glacial et insoluble dans tous les autres dissolvants organiques usuels. Elle se dissout à chaud dans l'acide acétique dilué et se dépose par le refroidissement, mais de nouveau à l'état d'une poudre amorphe.

Elle se décompose à $230-232^\circ$, sans fondre.

0,2106 gr. subst. ont donné 0,3422 gr. CO_2 et 0,1190 gr. H_2O

Calculé pour $C_6H_{10}O_5$ C 44,42 H 6,22%

Trouvé „ 44,31 „ 6,32%

Cryoscopie: 0,5499 gr. subst.; 19,83 gr. H_2O ; abaiss. $0,103^\circ$

0,2185 gr. subst.; 19,42 gr. „ ; abaiss. $0,041^\circ$

0,4644 gr. subst.; 17,73 gr. „ ; abaiss. $0,096^\circ$

Poids moléculaire calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_3$ 486

Trouvé 498, 508, 505

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$c = 2,68$,	$l = 1$ dm,	$t = 25^{\circ}$,	$\alpha = + 4,35^{\circ}$,	$[\alpha]_D = +162,3^{\circ}$
9,26	1	27 ^o	+15,02 ^o	+162,2 ^o
4,86	0,25	25 ^o	+ 1,97 ^o	+162,1 ^o

La trihexosane possède une saveur fade, et non sucrée. Elle ne réduit pas la liqueur de *Fehling*, même à l'ébullition. Sa solution aqueuse concentrée n'est pas précipitée par une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium. Chauffée avec de l'acide sulfurique dilué, elle fournit du glucose (point de fusion de l'osazone 204°).

Nono-acétate de trihexosane $[C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3]_3$.

A une solution concentrée de 1 p. de trihexosane dans la pyridine on ajoute 7 p. d'anhydride acétique. Après avoir chauffé trois quarts d'heure sur le bain-marie, on verse dans l'eau, on lave le précipité à l'eau et on le dissout dans de l'alcool bouillant. Par refroidissement l'acétate se dépose sous la forme d'une poudre incolore, qui paraît amorphe au microscope.

L'acétate se dissout facilement dans l'acétone, l'acide acétique, le benzène, le toluène et la pyridine. Il est peu soluble à froid dans les alcools méthylique et éthylique, et insoluble dans l'eau, l'éther et l'éther de pétrole.

Il fond nettement à 153—154° en un liquide clair et incolore, qui, chauffé plus haut, ne subit aucune modification jusqu'à 270°, où il commence à brunir, mais sans se décomposer violemment.

0,1467 gr. subst. ont donné 0,2692 gr. CO₂ et 0,0780 gr. H₂O

Calculé pour $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3$,	C 49,98	H 5,60%
Trouvé	„ 50,05	„ 5,95%

Cryoscopie: 0,3668 gr. subst.; 17,58 gr. ac. acétique; abaiss. 0,092°

0,1901 gr. subst.; 17,94 gr. benzène; abaiss. 0,063°

Poids moléculaire calculé pour $(C_{12}H_{16}O_8)_3$: 864

Trouvé 884, 858

Pouvoir rotatoire en solution dans l'acide acétique glacial:

$c = 2,98$,	$l = 0,25$ dm,	$t = 26^{\circ}$,	$\alpha = +0,94^{\circ}$,	$[\alpha]_D = +126,1^{\circ}$
2,83	1	26 ^o	+3,56 ^o	+125,8 ^o
6,09	1	26 ^o	+7,67 ^o	+125,9 ^o

Dans le tableau suivant, nous mettons les principales propriétés de la trihexosane en regard de celles du triamylose et de l'isotriamylose.

<i>Triamylose</i> (Pringsheim) ou β - <i>Hexamylose</i> (Karrer)	<i>Isotriamylose</i> (Pringsheim)	<i>Trihexosane</i>
Cristallisé	Amorphe	Amorphe
Très peu soluble dans l'eau	Facilement soluble	Facilement soluble
Se décompose vers 300°	Se décompose à 203°	Se décompose à 230—232°
$[\alpha]_D = +150,9—151,8^\circ$ ou $+157,8—158,4^\circ$	$[\alpha]_D = +172,8—173,3^\circ$	$[\alpha]_D = +162,1—162,3^\circ$
Ne réduit pas la liqueur de <i>Fehling</i>	La réduit	Ne la réduit pas
Nono-acétate cristallisé, décomposé à 142° $[\alpha]_D = +112,4—112,9^\circ$	Nono-acétate amorphe, décomposé à 138° $[\alpha]_D = +128,2—130,1^\circ$	Nono-acétate amorphe, fusible sans décomposition à 153—154° $[\alpha]_D = +125,8—126,1^\circ$

L'examen de ce tableau montre que la trihexosane, bien qu'elle présente certaines ressemblances avec le triamylose et l'isotriamylose, est cependant nettement différente de l'un et de l'autre.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Ketene: Über Ketenacetale ¹⁾

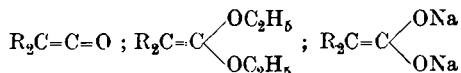
XL. Mitteilung ²⁾

von

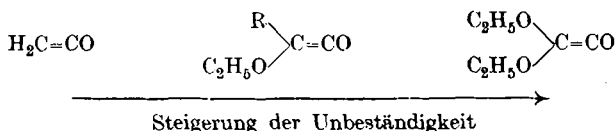
H. Staudinger und G. Rathsam.

(12. VII. 22.)

Die Ketenacetale bieten als Äther der Methylenkohlenensäure Interesse, deren Derivate in der folgenden Arbeit behandelt werden, dann aber auch wegen ihrer Beziehungen zu den Ketenen.



Es schien nicht ausgeschlossen, dass die Ketenacetale ungefähr so reaktionsfähig seien wie die Ketene, dass also deren besondere Reaktionsfähigkeit nur auf die Substitution der Kohlenstoffdoppelbindung durch das Sauerstoffatom zurückzuführen sei; denn allgemein beobachtet man, dass durch Sauerstoffs substitution die Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindung bedeutend erhöht wird. Darauf ist von *Kurt Hans Meyer*³⁾, ferner von dem einen von uns mehrfach aufmerksam gemacht worden. Um ein hierhergehöriges Beispiel anzuführen, so sei an sauerstoffs substituierte Ketene erinnert, die ausserordentlich unbeständig sind⁴⁾.

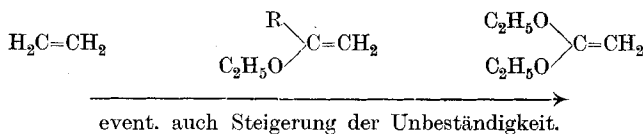


¹⁾ Zur Veröffentlichung dieser nicht in allen Punkten ganz abgeschlossenen Arbeit werden wir durch die Mitteilung von *H. Scheibler* und *H. Ziegler*, B. 55, 789 (1922) veranlasst. Die vorliegende Arbeit war schon im Juli 1919 im wesentlichen beendet, die endgültige Fertigstellung wurde aber durch andere Inanspruchnahme des einen von uns (*G. R.*) bisher nicht möglich.

²⁾ XXXIX. Mitt. siehe *Helv.* 5, 103 (1922).

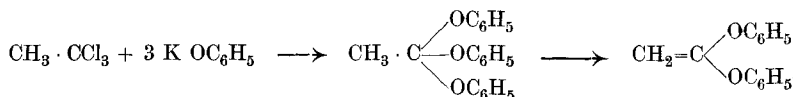
³⁾ Vergl. *Kurt Hans Meyer* und *S. Lenhardt*, A. 398, 66 (1913); *Staudinger* und *Kon.*, A. 384, 74 (1911).

⁴⁾ Vergl. *H. Schneider*, Diss. Zürich 1916.

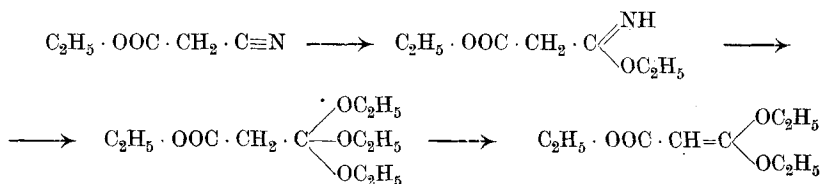


Es wurden deshalb einige Ketenacetale untersucht mit dem Ergebnis, dass sie im Vergleich zu den Ketenen beständig sind, die Ketene also ihre Reaktionsfähigkeit der Kombination der Carbonylgruppe mit der Äthylenbindung¹⁾ verdanken.

Ketenacetale sind schon länger bekannt, z. B. hat *Biginelli*²⁾ aus Methylenchloroform und Phenolkalium folgendes Produkt erhalten, das allerdings wenig untersucht ist, das aber nach der vorliegenden Beschreibung einen im Vergleich zum Keten recht beständigen Körper darstellt:



Weiter haben *H. Reitter* und *A. Weindel*³⁾ das Acetal des Ketenmonocarbonesters aus dem Cyanessigester durch folgende Umsetzung erhalten:



Es ist im Vergleich mit den Äthylenverbindungen ziemlich reaktionsfähig, reagiert z. B. leicht mit Wasser unter Bildung von Malonester; verglichen mit dem nicht existenzfähigen Ketenmonocarbonester⁴⁾ stellt es aber eine beständige Substanz dar, die z. B. keine Tendenz zur Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur zeigt.

Wir versuchten nun aus einer grösseren Reihe von Ortho-estern durch Alkoholabspaltung in ähnlicher Weise zu Ketenacetalen zu kommen; wir hofften z. B. aus dem Ortho-essigester das Acetal des einfachen

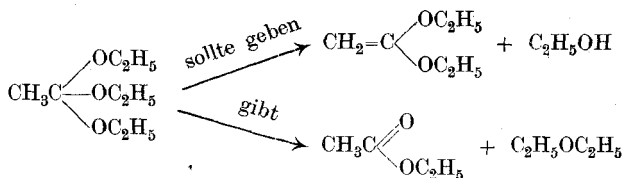
¹⁾ Viele Reaktionen der Ketene erfolgen auch an der Carbonylgruppe; vergl. *Helv.* **5**, 87 (1922).

²⁾ *Biginelli*, *G.* **21**, 261; *Beilstein*, II, 655.

³⁾ *Reitter* und *Weindel*, *B.* **40**, 3358 (1907).

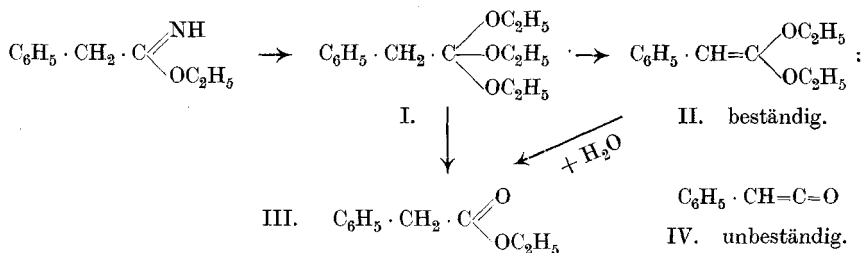
⁴⁾ *Staudinger* und *W. Becker*, *B.* **50**, 1016 (1917). Der Ketenmonocarbonester ist auch in Lösung nicht beständig.

Ketens zu erhalten, aus dem Ortho-propionester das Acetal des Methylketens. Aber beide verwandeln sich beim höheren Erhitzen unter Ätherabspaltung in die gewöhnlichen Ester; die gleiche Reaktion tritt auch beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd ein, wo ebenfalls die Ester gebildet werden, allerdings ohne dass es hier gelingt, den Äthyläther zu erhalten, der wohl mit dem Phosphorpentoxyd in Reaktion tritt.



Der andersartige Reaktionsverlauf bei dem Zerfall des Halborthomalonesters ist wohl dadurch bedingt, dass hier das bewegliche Wasserstoffatom neben der Carboxäthylgruppe die Abspaltung von Alkohol begünstigt¹⁾.

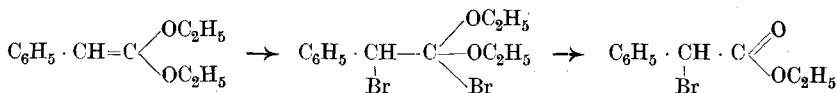
Entsprechend fanden wir auch, dass der Ortho-ester der Phenylessigsäure, den wir gemäss den *Reitter'schen* Angaben aus dem Iminoäther herstellten, sehr beständig ist und leicht unter Alkoholabspaltung in das Phenylketenacetal II übergeht; es scheint, dass nebenher auch eine Bildung von Phenylessigester III eintritt, allerdings konnte der abgespaltene Äther nie sicher nachgewiesen werden.



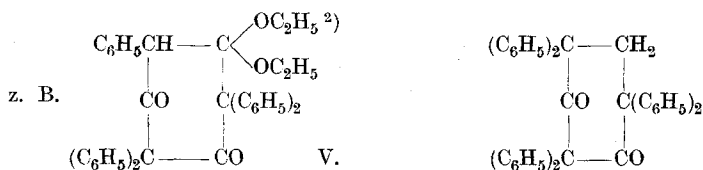
Im Vergleich mit dem Phenylketen ist das Acetal recht beständig; es polymerisiert sich bei höherem Erhitzen (130°) nur sehr langsam. Mit Sauerstoff reagiert es fast nicht; ebenso nicht mit Anilin und Phenylhydrazin in der Kälte. Dagegen ist es gegen Wasser sehr empfindlich und geht damit in Phenylessigester über. Ebenso wird Brom leicht

¹⁾ Ähnliche Spaltungen von Acetalen sind schon mehrfach beobachtet worden; vergl. die Bildung der Vinyläther aus Acetal. *Claisen*, B. **31**, 1021 (1898); ferner die Spaltung des Acetates des Phenylacetaldehyds. *Semmler*, B. **42**, 584 (1909).

addiert unter Bildung von Phenylbromessigester. Die gleichen Reaktionen haben auch *Reitter* und *Weindel* beim Acetal des Ketencarbonesters beobachtet.



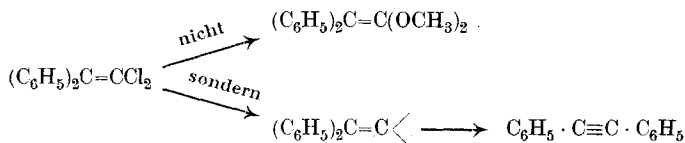
Wie andere Äthylenderivate mit reaktionsfähiger Kohlenstoff-Doppelbindung — z. B. Styrol, as. Diphenyläthylen¹⁾ — lagert das Ketencacetal Diphenylketen an, und zwar zwei Mol., wobei ev. folgendes Cyclohexanderivat (V) gebildet wird, das wie das Reaktionsprodukt des Diphenyläthylens gebaut wäre.



Es wurde schliesslich versucht, das Diphenylketenacetal aus dem Diphenylacetoneitril herzustellen. Der Vergleich dieses Körpers mit Diphenylketen wäre ganz besonders interessant gewesen; bisher konnte er aber nicht erhalten werden, da der Diphenylacetiminoäther mit Alkohol sehr träg reagiert.



Um Diphenylketenacetale zu erhalten, liessen wir Natriummethylat auf das asymmetrische Diphenyl-dichloräthylen einwirken. Wie zu erwarten war, sind die Chloratome wenig reaktionsfähig und die Umsetzung tritt erst beim Erhitzen mit trockenem Methylat ein. Dabei bildet sich aber nicht der gesuchte Körper, sondern es erfolgt eine viel kompliziertere Umsetzung; als Reaktionsprodukte wurden Diphenylmethan und Tolan neben Methylalkohol isoliert. Die Tolanbildung kann so erklärt werden, dass unter Halogenabspaltung Diphenylacetylen entstanden ist, das sich zu Tolan umlagert.



¹⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *E. Suter*, B. **53**, 1092 (1920).

²⁾ Die Konstitution dieses Körpers ist nicht weiter aufgeklärt.

Wir versuchten weiter verschiedene Iminoäther mit Phenolen umzusetzen, in der Hoffnung, so phenylsubstituierte Ketenacetale zu erhalten, aber hier tritt sowohl bei dem einfachen Acetiminoäther, wie bei dem Phenylderivat keine Umsetzung ein.

Auch konnten aromatisch-substituierte Iminoäther trotz erneuter Versuche aus Nitrilen, Phenolen und Salzsäure nicht gewonnen werden.

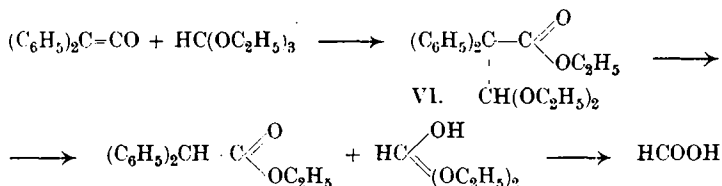
Wir wollten schliesslich noch Iminoäther mit Merkaptan in Reaktion bringen, um Acetale von Thioketenen zu erhalten, deren Vergleich zu dem unbeständigen Thioketen¹⁾ von Interesse gewesen wäre, aber Merkaptan wirkt ebenfalls nicht auf die Iminoäther ein.

Einwirkung von Diphenylketen auf Ortho-ester.

Da, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, Ortho-ester beim Erhitzen nur in wenigen Fällen glatt Alkohol abspalten, liessen wir Diphenylketen darauf einwirken, in der Hoffnung, auf diese Weise unter Alkoholabspaltung Ketenacetalbildung zu erreichen. Es findet hier auch eine Umsetzung statt, aber das Diphenylketen lagert sich in der Regel an das Ketenacetal an; so erhält man aus Orthophenylessigester und Diphenylketen dasselbe Reaktionsprodukt, das aus Phenylketenacetal und Diphenylketen entsteht.

Die gut krystallisierten Reaktionsprodukte, auch Ortho-essigester²⁾ und Ortho-propionsäure-ester, die event. analog entstanden sind, sollten noch untersucht werden, ebenso das Anlagerungsprodukt von Diphenylketen an das Acetal des Ketencarbonesters.

Endlich liessen wir Ortho-ameisensäure-ester mit Diphenylketen reagieren, in der Hoffnung, dass hier vielleicht unter Alkoholabspaltung das unbekannte Acetal des Kohlenoxyds entstünde³⁾. Es tritt aber Anlagerung unter Bildung folgender Verbindung VI ein.



Der Körper ist also als Acetal des Diphenylmalonester-aldehyds zu betrachten. Beim Verseifen zerfällt er in Diphenylessigester und Ameisensäure.

¹⁾ H. Staudinger, G. Rathsam und T. Kjelsberg, *Helv.* **3**, 853 (1920).

²⁾ Das gleiche Produkt sollte aus Ketenacetal und Diphenylketen erhalten werden.

³⁾ Über andere Versuche zur Darstellung desselben vergl. Diss. Schneider, Zürich 1916.

Diese auffallende Anlagerung eines Esters an Diphenylketen gab schliesslich Veranlassung zu prüfen, ob nicht noch weitere Ester in gleicher Weise mit Diphenylketen reagieren; aber weder Ameisensäure-ester, Essigester, Diphenylessigester, noch der reaktionsfähige Oxalsäuremethylester wirken bei längerem Erhitzen auf Diphenylketen ein. Ebenso konnten wir keine Reaktionsprodukte aus Methyläther, Methylal und Orthokohlensäure-ester erhalten. Im Ortho-ameisensäure-ester ist also die Äthergruppe ganz besonders beweglich, was ja auch bei andern Umsetzungen bekannt ist und z. B. zur Darstellung von Acetalen benutzt wird¹⁾.

Experimenteller Teil.

Ortho-fettsäure-ester und Phosphorpentoxyd.

10 gr Ortho-essigsäure-äthylester²⁾ wurden in einem *Claisen*-kolben mit 13 gr Phosphorpentoxyd ($1\frac{1}{2}$ Mol.) zusammengebracht. Nach kurzer Zeit beginnt eine heftige Reaktion und es destillieren dabei 4 gr Essigester über, vom Sdp. 75—77°; Ketenacetal, das ungesättigt sein müsste, wurde nicht beobachtet. Der Rückstand ist eine braune Masse, aus der durch höheres Erhitzen noch etwas Essigester erhalten wurde; Gesamtausbeute an Essigester = 83%.

Das gleiche Resultat wurde bei Ortho-propionsäure-äthylester beobachtet. 5 gr Ortho-propionsäure-äthylester wurden in einem *Claisen*-kolben langsam zu 6 gr Phosphorpentoxyd ($1\frac{1}{2}$ Mol.) zuge- tropft, dabei gingen 2,5 gr reiner Propionester vom Smp. 97° über. Der Propionester wurde zur sichern Identifizierung analysiert:

$C_5H_{10}O_2$	Ber. C 58,82	H 9,8 %
	Gef. „ 59,00	„ 9,56 %

10 gr Ortho-ameisensäure-ester wurden in der gleichen Weise mit 13,7 gr Phosphorpentoxyd langsam reagieren gelassen und so 4,5 gr Ameisensäure-äthylester vom Sdp. 50—54° erhalten, Ausbeute 90%, es war also auch hier nur Abspaltung von Äther und nicht von Alkohol zu beobachten.

Zersetzung von aliphatischen Fettsäure-estern in der Hitze.

15 gr Ortho-essigsäure-äthylester wurden langsam über feinverteiltes Nickel auf Bimsstein, das in einer Quarzröhre auf 250—260°

¹⁾ Chloroform ist ebenfalls reaktionsfähiger als Tetrachlorkohlenstoff.

²⁾ H. Reitter und E. Hess, B. 40, 3024 (1907).

erhitzt war, geleitet und die übergelassenen Dämpfe durch starkes Abkühlen kondensiert. Das Destillat bestand aus einem Gemisch von Äther und Essigsäure-äthylester.

Mit Ortho-propionsäure-äthylester wurden unter gleichen Bedingungen eine grössere Reihe von Versuchen gemacht; hier sollte unter Abspaltung von Alkohol Methylketenacetal entstehen; bei 200° und darunter destilliert der Ester fast unzersetzt über den Nickelmagnetein, zwischen 250—300° findet Zersetzung unter Bildung von Äther und Propionester statt.

Ortho-ameisensäure-ester endlich wurde ebenfalls bei 250° über Nickel zersetzt und ein Gemisch von Äther und Ameisensäure-ester erhalten, die wegen des nahen Siedepunktes nur unvollkommen getrennt werden konnten.

Ortho-phenylesterges.

Dieser Ester wurde analog dem Verfahren von *Reitter* und *Hess* aus Phenylacetimino-ätherchlorhydrat gewonnen¹⁾. 50 gr des Iminoäthers wurden mit 60 gr absolutem Alkohol (5 Mol.) bis zur vollständigen Lösung geschüttelt und im Exsiccator über Calciumchlorid 5 Tage stehen gelassen: dabei scheidet sich viel Ammoniumchlorid ab, das durch Zusatz von Äther völlig ausgefällt wurde.

Da der Ortho-ester gegen Wasser sehr empfindlich ist, so kann man das von Ammoniumchlorid abgesaugte Filtrat nicht wie bei dem aliphatischen Ortho-ester durch Behandeln mit Eiswasser von Ammoniumchlorid und Säureamid trennen, man verfährt vielmehr folgendermassen: das Filtrat wird nach dem Abtreiben des Äthers durch Erhitzen im Vakuum von Alkohol und von den letzten Spuren des Äthers völlig befreit. Beim Einstellen in Kältemischung scheidet sich das Phenylacetamid fast vollständig aus. Nach dem Abfiltrieren wird der Ortho-ester im absoluten Vakuum destilliert; auch dabei wird er nie rein erhalten, da ein Teil sich unter Alkoholabspaltung in Phenylketenacetal zersetzt. Diese Zersetzung findet fast vollständig bei der Destillation im Vakuum bei 15—20 mm statt. Der Ortho-ester ist ein farbloses Öl vom Sdp. 80° bei 0,5 mm.

0,2505 gr Subst. gaben 0,6543 gr CO₂ und 0,1963 gr H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O ₃	Ber. C 70,59	H 9,24 %
	Gef. „ 71,20	„ 8,77 %

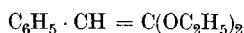
¹⁾ Vergl. *Pinner's* Monographie über Imidoäther und seine Derivate, S. 65. Ferner *E. Schmidt*, B. 47, 2545 (1914).

Der Ortho-ester wird beim Schütteln mit Wasser momentan in Phenylessigester zersetzt. 5 gr Ortho-ester vom Sdp. 85—86° bei 0,5 mm wurden im Schütteltrichter mit Wasser kräftig durchgeschüttelt und der Ester in Äther aufgenommen. Im Wasser liess sich dann Alkohol nachweisen, die ätherische Lösung enthielt Phenylessigester, der bei 0,2 mm bei 72° destilliert, also ca. 10° tiefer übergeht, als der Ortho-ester. Zur Kontrolle wurde der Phenylessigester analysiert:

0,1342 gr Subst. gaben 0,3601 gr CO₂ und 0,0884 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Ber. C 73,17	H 7,37 %
	Gef. „ 73,20	„ 7,37 %

Phenylketenacetal.



Destilliert man den Ortho-ester mehrmals im Vakuum bei 12 mm, so geht er unter Alkoholabspaltung in Phenylketenacetal über. Bei der Zersetzung unter Atmosphärendruck bildet sich dagegen neben Acetal auch Phenylessigester; es erfolgt also eine Zersetzung wie bei den aliphatischen Ortho-estern.

15 gr Ortho-phenylessigester wurden bei 12—15 mm langsam destilliert. Nach einmaliger Destillation konnten 1,2 gr Alkohol, der in einer gekühlten Vorlage kondensiert wurde, und 6 gr reines Phenylketenacetal erhalten werden, das von noch unverändertem Ortho-ester durch wiederholte Destillation leicht zu trennen war¹⁾. Der Ortho-ester siedet unter Zersetzung ca. bei 142—145° (12 mm), während das reine Phenylketenacetal bei 136° (12 mm) siedet.

0,1856 gr Subst. gaben 0,5056 gr CO₂ und 0,1372 gr H₂O

0,1676 gr Subst. gaben 0,4560 gr „ und 0,1235 gr „

0,3108 gr Subst. gaben 0,8539 gr „ und 0,2278 gr „

C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Ber. C 74,96	H 8,34 %
--	--------------	----------

	Gef. „ 74,32	„ 8,27 %
--	--------------	----------

	„ 74,23	„ 8,25 %
--	---------	----------

	„ 74,95	„ 8,20 %
--	---------	----------

Reaktionen des Phenylketenacetals.

Versuch zur Polymerisation. Das Phenylketenacetal verändert sich bei längerem Erhitzen (6 Stunden) auf 260—270°; im Bombenrohr ist darnach starker Druck enthalten, vermutlich von Äthylen herrührend.

¹⁾ Die Zersetzung verläuft nicht ganz glatt, denn es verbleibt bei jeder Destillation ein Rückstand, event. infolge Polymerisation.

Die braungefärbte Flüssigkeit besteht grösstenteils aus Phenylessigester der bei 12 mm zwischen 108 und 110° überdestillierte und durch Überführen in Acetamid charakterisiert wurde. Im Rückstand bleibt in geringer Menge ein farbloser Körper vom Smp. 136—137°, der auch bei der Zersetzung des Ortho-phenylessigesters beobachtet wurde.

Autoxydation. Das Acetal ist bei gewöhnlicher Temperatur gegen Sauerstoff recht beständig, bei höherer Temperatur (100°) wird es verändert und zwar bildet sich hauptsächlich wieder Phenylessigester.

Einwirkung von Brom. Phenylketenacetal entfärbt Brom in Schwefelkohlenstofflösung sehr rasch, und zwar wird nach quantitativen Bestimmungen 1 Mol. Brom aufgenommen. Bei der Destillation wurde Phenylbromessigester vom Sdp. 150—151° (12 mm) erhalten.

Einwirkung von Diphenylketen. Erhitzt man 4 gr Ketene (2 Mol.) mit 2 gr Acetal (1 Mol.) zwei Tage lang in Kohlendioxidatmosphäre auf 60°, so erhält man eine farblose Krystallmasse, aus der durch Umkrystallisieren mit Alkohol weisse Krystalle vom Smp. 138° in einer Ausbeute von 5,3 gr erhalten werden. Es sei hier nur das Ergebnis der Analyse angeführt.

$C_{40}H_{36}O_4$	Ber.	C 82,76	H 6,21 %	Molgew. 580	} Mittel 542
	Gef. „	82,58	„ 6,20 %	Molgew. 543	
		82,58	„ 6,14 %	Molgew. 541	

Bei der Verseifung des Produktes entsteht eine Säure, die noch nicht näher untersucht ist. Das gleiche Produkt erhält man, wenn man auf Ortho-phenylessigester 3 Mol. Diphenylketen einwirken lässt; dabei entsteht Diphenylessigester, der durch seine Löslichkeit in Petroläther leicht von dem Reaktionsprodukt vom Smp. 138° abgetrennt werden kann.

Versuch zur Darstellung von Diphenylketenacetal.

a) Aus Diphenylacetonitril. Wir versuchten den Diphenylortho-essigester aus dem Diphenylacetonitril herzustellen. Diphenylacetonitril geht beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure nach dem üblichen Verfahren nicht in den Iminoäther über; man muss vielmehr hier das Nitril mit der berechneten Menge Alkohol bei Gegenwart von Petroläther mit überschüssigem Chlorwasserstoffgas, das bei —80° im Bombenrohr eingeleitet wird, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur reagieren lassen. Es scheidet sich dann ein gelbes Öl aus,

das voraussichtlich ein Dichlorhydrat des Iminoäthers darstellt. Das Öl geht im Vakuumexsiccator unter Salzsäureabspaltung in einen festen Körper über, der mit Petroläther und Äther ausgewaschen wird. Die so erhaltene farblose Krystallmasse stellt das Diphenyl-acetimin-äther-chlorhydrat dar, es schmilzt bei 128—130° unter Abspaltung von Chloräthyl und Bildung von Diphenylelessigsäureamid.

0,2840 gr Subst. verbrauchten 20,15 cm³ 0.05-n. AgNO₃ entsprechend 0,03564 gr Cl
0,2581 gr Subst. verbrauchten 18,25 cm³ „ „ „ entsprechend 0,03236 gr „

C₁₆H₁₈NOCl Ber. Cl 12,86 %

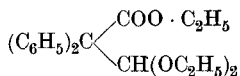
Gef. „ 12,55; 12,54 %

Der Iminoäther ist gegen Wasser und Alkohol viel beständiger als die andern Produkte. In der Kälte wirkt Alkohol sehr langsam ein; beim Aufarbeiten wurden unter den verschiedensten Bedingungen nur Diphenylacetamid, Diphenylacetonitril und Diphenylelessigester erhalten, dagegen kein Ortho-ester.

b) Asymmetrisches Diphenyl-dichlor-äthylen und Natriumäthylat¹⁾. Das asymmetrische Diphenyl-dichlor-äthylen reagiert mit trockenem Natriumäthylat in Benzol auch bei 36stündigem Erhitzen auf 180° nicht. Mischt man dagegen trockenes Natriumäthylat (2 Mol.) mit 1 Mol. Diphenyldichloräthylen, und erhitzt in einer Retorte mit freier Flamme, so tritt unter Zersetzung Reaktion ein, das Destillat wird in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und fraktioniert. Der tiefsiedende Teil des Destillates (Sdp. 50—80°) besteht aus Methylalkohol und wahrscheinlich Benzol, die höher siedenden Produkte (Sdp. 200—300°) aus einem Gemisch von Tolan und Diphenylmethan, die durch Lösungsmittel nicht zu trennen waren. Gibt man Brom in Schwefelkohlenstoff bis zum Bestehen der Farbe zu, so wird das Tolan in Tolandibromid übergeführt und das Diphenylmethan kann nun durch Petroläther leicht abgetrennt werden. Das Tolandibromid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205 bis 208° (Mischprobe). Seine Zusammensetzung wurde durch Analyse bestätigt, ferner wurde es zu Dibenzyl, Smp. 49—51° reduziert. In den höchst siedenden Anteilen des Destillates, die leicht krystallisierten, befand sich neben Tolan unverändertes Diphenyldichloräthylen, das wieder nach Überführen des Tolans in das schwer lösliche Tolan-dibromid abgetrennt werden konnte.

¹⁾ Dieser Versuch wurde von Hrn. Paul J. Meyer gemeinsam mit Hrn. E. Rudolph ausgeführt.

Ortho-ameisensäure-ester und Diphenylketen. Acetal des Diphenylmalonestersäure-aldehyds.



In einem mit Kohlendioxyd angefüllten Bombenrohr wurden 8 gr Diphenylketen (1 Mol.) mit 6,3 gr Ortho-ameisensäure-äthylester (1 Mol.) bei einer Temperatur von 60° 14 Tage reagieren gelassen.

Das Reaktionsgemisch ist ein hellgelbes, zähflüssiges Produkt, das beim Reiben mit einem Glasstab zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert, schmilzt das Anlagerungsprodukt bei 58°. Die Mischprobe mit Diphenylelessigsäure-äthylester (57—58°) ergab starke Depression. In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich.

0,1247 gr Subst. gaben 0,3369 gr CO₂ und 0,0862 gr H₂O

0,1366 gr Subst. gaben 0,3694 gr „ und 0,0947 gr „

C₂₁H₂₆O₄ Ber. C 73,64 H 7,66 %

Gef. „ 73,70 „ 7,74 %

„ 73,77 „ 7,76 %

Das Acetal ist ausserordentlich beständig, in kleinen Mengen kann es unverändert destilliert werden, mit alkoholischem Kali wird es nicht verändert; bekanntlich werden ja Ester von tertiären Säuren schwer verseift. Mit Anilin und Phenylhydrazin reagiert der Körper auch beim Erwärmen nicht.

Dagegen tritt leicht Zersetzung beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure ein. 4,7 gr der Substanz wurden mit ungefähr 20 cm³ Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, nach Zusatz von Wasser wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung von etwas Diphenylelessigsäure mit Sodalösung geschüttelt. Im Äther war fast quantitativ Diphenylelessigester enthalten, Smp. 57° (Mischprobe mit Ester 57°, mit dem Ausgangsmaterial starke Depression). Bei der Zersetzung entweicht Chloräthyl, das in einer auf —80° gekühlten Vorlage aufgefangen wurde; aus der wässrigen Lösung kann durch Extraktion mit Äther etwas Ameisensäure isoliert und durch Reduktion von Mercurichlorid charakterisiert werden.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Ketene: Über die Methylenkohlsäurederivate

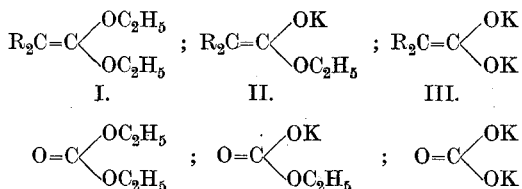
XLI. Mitteilung¹⁾

von

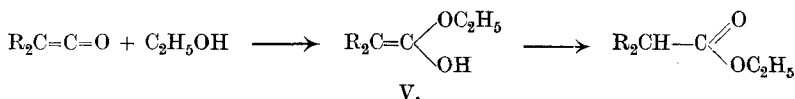
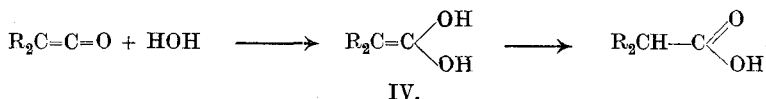
H. Staudinger und P. Meyer²⁾.

(12. VII. 22.)

Methylenkohlsäurederivate können in drei Reihen auftreten: als Ester, als Estersalze und schliesslich als normale Salze, wie sie nachstehend den entsprechenden Kohlsäurederivaten gegenübergestellt sind.



Diese bisher wenig beobachteten Körper haben wir einer genaueren Untersuchung unterzogen; einmal, um die beiden oben stehenden Verbindungsreihen zu vergleichen, dann um den Einfluss der Substituenten auf die Äthylenbindung kennen zu lernen. Schliesslich stehen, wie in einer andern Arbeit auseinandergesetzt wurde³⁾, die Ketene mit diesen Methylenkohlsäurederivaten in naher Beziehung. Nach einer dort begründeten Annahme bilden sich bei der Addition von Wasser und Alkohol an die Ketene primär Methylenkohlsäurederivate, die sich erst sekundär in eigentliche Säurederivate umlagern.



¹⁾ Ketene, XL. Mitt., siehe vorstehend.

²⁾ Vergl. P. J. Meyer, Diss. Zürich 1922. Die Arbeit war im wesentlichen Teil Oktober 1921 abgeschlossen.

³⁾ Vergl. Helv. 5, 87 (1922).

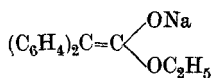
Wie im folgenden gezeigt wird, sind die Methylenkohlsäurederivate überaus unbeständig, so dass auch in dieser Hinsicht die obige Annahme wahrscheinlich ist. Dadurch wird auch erklärt, dass sich die Säuren in der Regel nicht direkt durch Wasserentziehung in die Ketene überführen lassen, da diese nicht die Anhydride der Säuren, sondern der Methylenkohlsäurederivate (IV) darstellen.

Methylenkohlsäure-esterderivate.

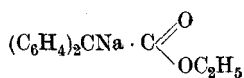
Die normalen Ester der Methylenkohlsäure, die Ketenacetale, sind in der vorigen Arbeit behandelt.

Methylenkohlsäure-esterderivate sind die Enolverbindungen von Säure-estern; in Form von Salzen sind Vertreter dieser Körperklasse schon lang bekannt und liegen in Derivaten des Malonesters vor, die — hauptsächlich nach den Untersuchungen von *Kurt Hans Meyer*¹⁾ — sicher als Enolverbindungen aufzufassen sind. Die freie Säure ist überaus unbeständig und lagert sich in die Carbonylverbindung um.

Bei den gewöhnlichen Estern tritt die Enolisierung unter ähnlichen Bedingungen wie beim Malonester nicht ein. Nur bei dem Diphenyl-essigester haben *W. Wislicenus* und *W. Mocker*²⁾ vor einiger Zeit beobachtet, dass dort ein ähnlich bewegliches Wasserstoffatom wie beim Malonester vorliegt. Das erhaltene gelbe Salz ist wohl sicher eine Enolverbindung (Formel VI) und nicht ein Derivat des Fluorennatriums (Formel VII), da dieses farblos sein müsste³⁾.



VI. gelb



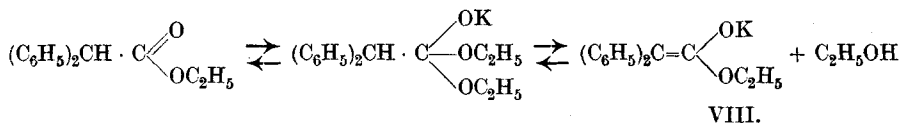
VII. farblos (?)

In gleicher Weise, wie bei diesem Ester kann man aus dem Diphenyl-essigester durch Einwirken von Kaliumäthylat, das in Benzol suspendiert ist, eine Kaliumverbindung herstellen; nur ist die Tendenz zur Enolisierung hier weniger gross. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Komponenten, so dass nur bei einem grossen Überschuss des Äthylats die Enolverbindung glatt entsteht.

¹⁾ Vergl. *Kurt Hans Meyer*, B. 45, 2864 (1912).

²⁾ Vergl. *W. Wislicenus* und *W. Mocker*, B. 46, 2772 (1913).

³⁾ Nach den Analysen enthält das gelbe Salz 1 Mol. Alkohol, so dass vielleicht ein Gleichgewicht zwischen dem Ortho-esterderivat und dem Methylenkohlsäurederivat vorliegt.

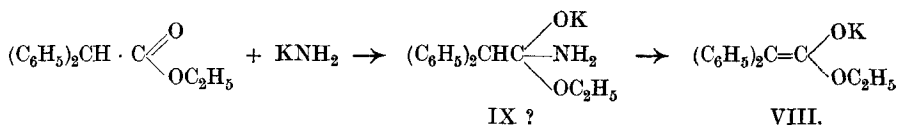


Dies kann man durch die Alkylierung erkennen, die zu Diphenyl-alkylessigestern führt, aber nur dann in guter Ausbeute, wenn ein grosser Überschuss von Alkoholat angewendet wird.

Die Alkylierung von andern Säure-estern unter gleichen Bedingungen soll noch untersucht werden.

Um das reine methylenkohlenestersaure Salz VIII herzustellen, versuchten wir folgende Wege: Wir erhitzen einmal Diphenyl-essigester mit der berechneten Menge Natriumalkoholat im absoluten Vakuum, in der Hoffnung, dass die flüchtigere Säure (in diesem Fall der Alkohol) ausgetrieben würde. Wir konnten auch in der Tat quantitative Umsetzungen beobachten, beim Erhitzen wurde aber das entstehende Salz VIII grösstenteils zersetzt.

Viel besser kommt man zum Ziel, wenn man Diphenyl-essigester mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak umsetzt, dann eindampft und schwach erhitzt. Primär entsteht hier wohl ein Additionsprodukt IX, wie in dem obigen Fall, aber Ammoniak wird sehr viel leichter ausgetrieben als der Alkohol und man kann so reines Enolat erhalten.



Diese Methode soll noch an weitem Beispielen geprüft werden; mittlerweile ist von *Scheibler* und *H. Ziegner*¹⁾ bei aliphatischen Fettsäure-estern in ähnlicher Weise verfahren worden.

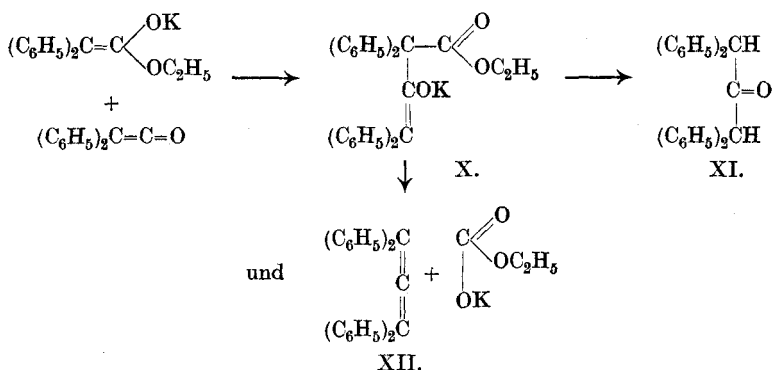
Endlich haben wir das Enolat nach der von *Scheibler* und *Voss*²⁾ veröffentlichten Methode aus Diphenyl-essigester und gepulvertem Kalium hergestellt; diese Reaktion geht hier besonders glatt, weil infolge der Phenylsubstitution keine Nebenreaktionen eintreten.

Das Enolat des Diphenyl-essigesters, das diphenyl-methylenkohlenestersaure Salz, ist eine sehr reaktionsfähige Substanz, wird von Wasser sofort in den gewöhnlichen Säure-ester umgewandelt;

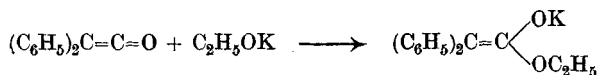
¹⁾ Vergl. *H. Scheibler* und *H. Ziegner*, B. 55, 789 (1922).

²⁾ Vergl. *H. Scheibler* und *J. Voss*, B. 53, 388 (1920).

wir konnten also hier die Beobachtung von *Scheibler* bestätigen. Beim Einwirken von Diphenylketen bildet sich Tetraphenylaceton, neben mehr oder weniger grossen Mengen Tetraphenylallen. Das Entstehen des letzteren ist nicht völlig aufgeklärt; das primäre Anlagerungsprodukt muss direkt in das Allen zerfallen, denn Tetraphenylaceton lässt sich durch Behandeln mit Natriumalkoholat nicht in Allen überführen.

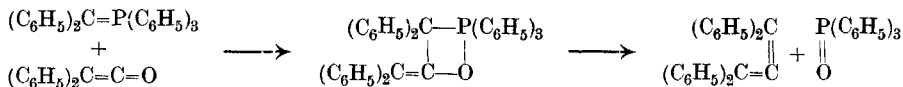
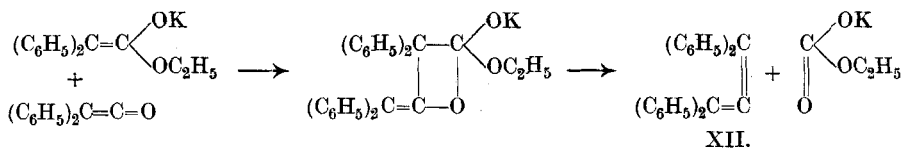


Diese Bildung von Tetraphenylallen und Tetraphenylaceton beobachtet man auch, wenn man Diphenylketen auf Natriumalkoholat in Benzol- oder Äthersuspension einwirken lässt. Dabei entsteht methylenkohlen-saures Salz, das sich zum Teil mit noch unverändertem Diphenylketen sofort weiter umsetzt. Natürlich sind die Ausbeuten an den beiden Verbindungen besonders günstig, wenn man 2 Mol. Keten auf 1 Mol. Alkoholat zur Reaktion bringt. Die Bildung des diphenyl-methylenkohlen-sauren Salzes kann auch hier wieder durch die Alkylierung nachgewiesen werden, während die Reindarstellung nicht gelingt, da die Trennung von kohlenestersaurem Salz nicht möglich ist.

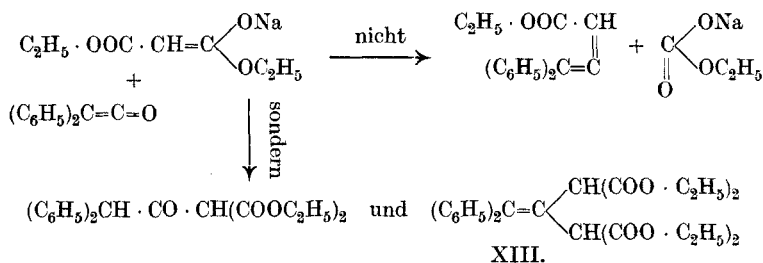


Anfangs glaubten wir, die Allenbildung durch folgendes Reaktionsschema erklären zu müssen — Diphenylketen reagiert ja mit Phosphinmethylenderivaten, Phosphinimininen ebenfalls an der CO-Gruppe¹⁾ —; eine Vermutung, die sich später allerdings als irrtümlich erwies.

¹⁾ Vergl. G. Lüscher, Diss. Zürich 1922.



Denn mit Phenylisocyanat, Phenylsenföl und Schwefelkohlenstoff beobachteten wir nie eine analoge Umsetzung, wie bei den Phosphinderivaten¹⁾. Wir studierten weiter von neuem die Einwirkung von Diphenylketen auf Natriummalonester und fanden hier ebenfalls nicht die erwartete Reaktion unter Bildung eines Allenderivates, sondern nur eine Umsetzung, wie sie schon früher beobachtet und beschrieben worden ist²⁾.



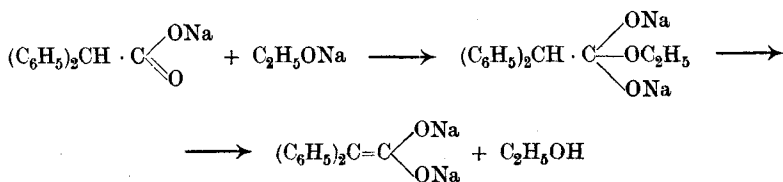
Ferner setzt sich Diphenylketen mit Natriumacetón nicht glatt um, sondern es findet völlige Zersetzung statt.

Normale Salze der Methylenkohlenensäure.

Die normalen Salze der Methylenkohlenensäure sind die bisher unbekannten Enolate der Carbonsäuren. Die Tendenz zur Umlagerung ist bei diesen ausserordentlich gering; wir haben vergeblich versucht, durch Erhitzen von diphenyl-essigsäurem Natrium und isobuttersäurem Natrium mit 1 Mol. Natriumäthylat unter Austreiben von Alkohol die methylenkohlen-säuren Salze zu gewinnen.

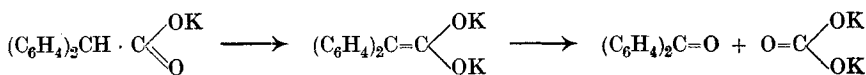
¹⁾ *Staudinger* und *E. Hauser*, *Helv.* **4**, 866 (1921).

²⁾ Vergl. A. **356**, 91 (1907). Nach Untersuchungen von *Hrn. H. Sibenmann* hat die schliesslich entstehende Säure aus 2 Mol. Malonester und 1 Mol. Keten die obige Formel XIII, da beim Einwirken von Ozon Benzophenon entsteht.



XIV.

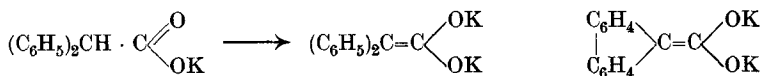
Nur die Diphenylen-essigsäure zeigt wieder so starke Tendenz zur Enolisierung, dass man mit Natriumäthylat in Benzol ein tief gelbes Salz erhält, das sicher zum Teil aus dem methylenkohlsauren Salz besteht, denn durch Sauerstoff wird es glatt zu Fluorenon und Kohlensäure oxydiert¹⁾.



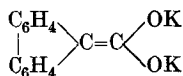
XV.

Weitere Versuche, die Methylenkohlsäurederivate durch Erhitzen mit Natrium-, Kaliumamid aus den carbonsauren Salzen zu erhalten, hatten ebenfalls keinen Erfolg; es trat hier vielmehr völlige Zersetzung ein²⁾.

Trägt man dagegen diphenyl-essigsäures Kalium in eine Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak ein, so bildet sich diphenylenkohlsaures Salz, das sich als tiefgelber Niederschlag aus dem flüssigen Ammoniak abscheidet.



XIV.



XV.

Ganz analog kann man das Diphenylen-methylenderivat XV aus der Diphenylen-essigsäure erhalten, das Phenyl-methylenderivat aus der Phenyl-essigsäure. Bei Essigsäure, Isobuttersäure und Bernsteinsäure gelingt es dagegen nicht³⁾, die methylenkohlsauren Salze herzustellen; die Tendenz zur Enolisierung ist bei diesen wohl zu gering.

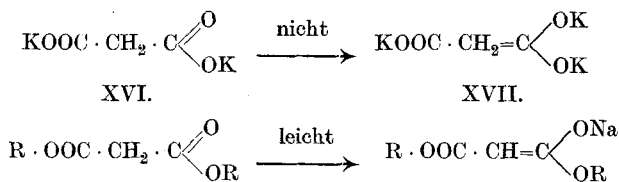
¹⁾ Diese Oxydation von Diphenylen-essigsäure in alkalischer Lösung zu Fluorenon ist schon von *W. Wislicenus* und *W. Mocker* beobachtet worden, in der farblosen wässrigen Lösung muss also in Spuren das methylenkohlsaure Salz entstehen.

²⁾ Diese Versuche wurden von *Hrn. Dr. H. Schneider* 1914 im Privatlaboratorium ausgeführt.

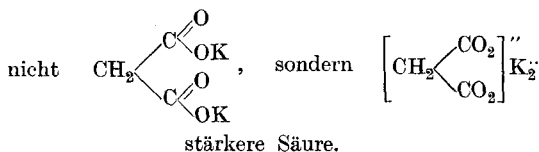
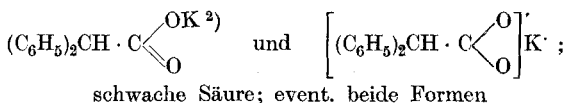
³⁾ Ob die Löslichkeit der Salze in flüssigem Ammoniak dabei eine Rolle spielt, muss noch untersucht werden.

Zu den obigen methylenkohlsauren Salzen kommt man weiter durch Einwirken von Kalium in flüssigem Ammoniak auf die entsprechenden Salze unter Wasserstoffentwicklung. Auch hier beobachtet man nur bei der Diphenyl-essigsäure und Phenyl-essigsäure Umsetzung unter Entfärbung der Lösung, während auf die andern carbonsauren Salze Kalium in flüssigem Ammoniak nicht einwirkt.

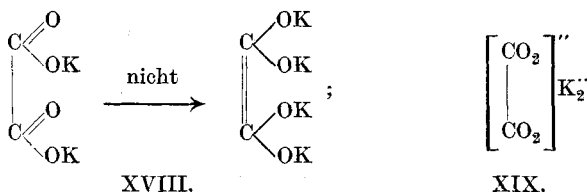
Auffallend ist dabei, dass man nach keiner der Methoden aus dem malonsauren Kalium ein Enolderivat herstellen kann, da doch Malonester viel leichter als Diphenyl-essigester in das Enolderivat übergeht.



Möglicherweise bestehen hier Zusammenhänge zwischen Säurestärke und Enolisierungsmöglichkeit, denn bei den stärkern Säuren tritt der Komplexcharakter¹⁾ mehr hervor und damit verschwindet die Möglichkeit zur Umlagerung.



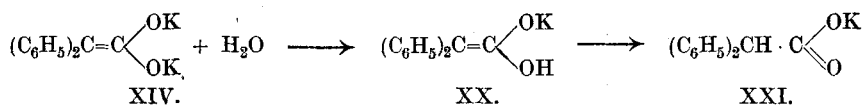
So gelang es auch nicht, an oxalsaures Kalium in flüssigem Ammoniak Kalium anzulagern und folgendes Methylenkohlsäurederivat herzustellen; vielleicht, weil oxalsaures Kalium nicht Formel XVIII, sondern XIX besitzt.



¹⁾ Vergl. über die beiden Formen der Säuren: A. Hantzsch, B. 50, 1422 (1917).

²⁾ Salze dieser Form, die event. mit der Komplexform in geringer Menge im Gleichgewicht sind, wären den Alkoholaten zu vergleichen.

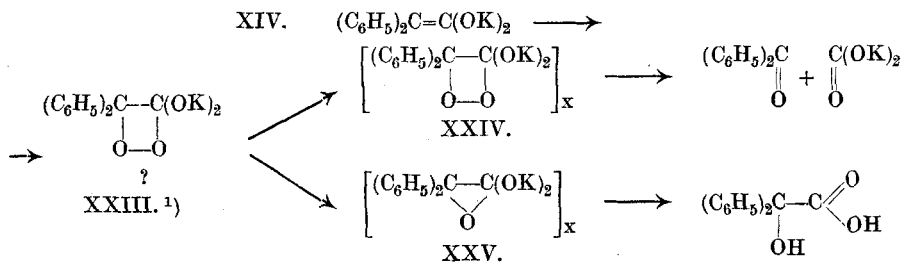
Die methylenkohlsauren Salze sind gelbe Verbindungen, die noch weit reaktionsfähiger sind, als die kohlenestersauren Salze; durch Feuchtigkeit werden sie sofort unter Entfärbung zersetzt und in normale Salze übergeführt.



Autoxydation.

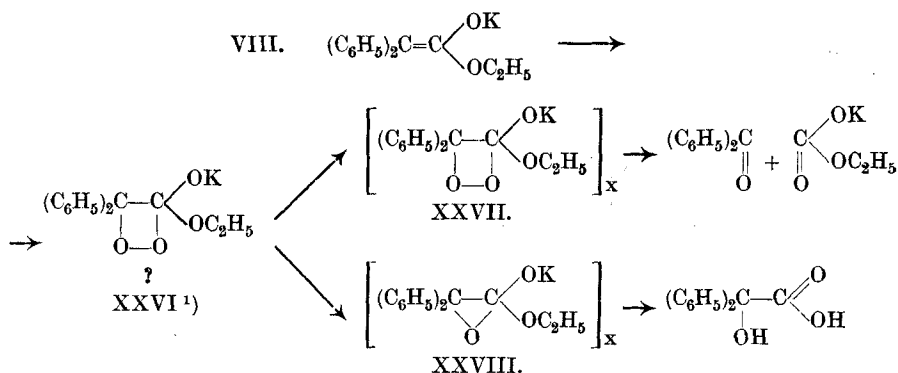
Die methylenkohlsauren Salze sind, wie die Salze der Methylenkohlsäure-ester, autoxydabel, aber die ersteren weit stärker als die letzteren. Lässt man Luft oder Sauerstoff auf diphenyl-methylenkohlsaures Kalium einwirken, so bildet sich unter starkem Erwärmen ein explosives Peroxyd XXIV und die Reaktion erfolgt häufig so intensiv, dass Explosion eintritt. Bei tiefer Temperatur und langsamer Einwirkung von trockener Luft auf das Salz kann man das Peroxyd annähernd rein erhalten. Es ist eine farblose Verbindung, die sich bei schwachem Erhitzen unter mehr oder weniger starker Explosion in Benzophenon und kohlsaures Kalium zersetzt. Dieser Zerfall tritt auch beim längern Stehen und hauptsächlich bei langsamem Zutritt von Feuchtigkeit ein.

Autoxydiert man dagegen das methylenkohlsäure Salz in Toluol-suspension mit Sauerstoff, besonders in der Wärme, so entsteht kein Peroxyd; nur geringe Mengen von Benzophenon und hauptsächlich ein Monoxyd XXV, das nicht analysenrein hergestellt werden konnte, dessen Zusammensetzung man aber durch Übergang in Benzilsäure beim Behandeln mit Säuren oder Laugen erkennen kann. In welcher Form der Sauerstoff beim Übergang in das Monoxyd abgespalten wird, konnte bisher nicht festgestellt werden.

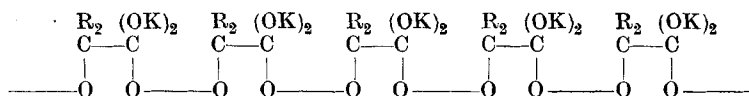


¹⁾ Ob die primären Moloxyde derart zu formulieren sind, ist nicht sicher; event. sind es sehr unbeständige Molekelverbindungen, deren Formel nicht angegeben werden kann. Vergl. *Staudinger J. pr.* [2] **85**, 330 (1912).

Das diphenyl-methylenkohlensäure Salz VIII in trockener Form nimmt ebenfalls Sauerstoff auf; das Peroxyd konnte hier bisher nicht erhalten werden, wohl aber die Zerfallsprodukte, Benzophenon und kohlensäures Salz. Nach dem Verseifen erhält man mehr oder weniger grosse Mengen Benzilsäure, wohl aus dem Monoxyd XXVIII, das ebenfalls nicht rein zu gewinnen war. Benzilsäure entsteht ausschliesslich, wenn man das Enolat in Benzol- oder Toluolsuspension autoxydiert. Die Tendenz zur Monoxydbildung ist also hier grösser als bei dem normalen Salz XIV¹⁾.



Erwähnt sei schliesslich noch, dass das Peroxyd voraussichtlich hochmolekular ist; dies kann man durch folgende Formeln wiedergeben²⁾:



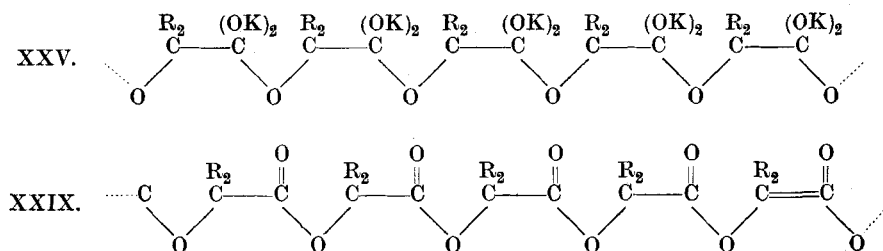
Auch andere Peroxyde sind ganz analog konstituiert, wie in einer späteren Mitteilung ausgeführt werden soll. Die Monoxyde (XXV und XXVIII) dürften ebenfalls hochmolekular sein, wie das Monoxyd des Diphenylketens XXIX³⁾. Dafür spricht die Beobachtung, dass man beim Aufarbeiten derselben primär nicht krystallisierbare,

¹⁾ Die Autoxydation der Malonester-enolate soll noch studiert werden, diese scheinen gegen Sauerstoff weit beständiger zu sein als die obigen Verbindungen.

²⁾ Über die Konstitution hochmolekularer Polymerisations- und Kondensationsprodukte vergl. *H. Staudinger*, B. 53, 1081 (1920).

³⁾ Vergl. darüber *Dyckerhoff*, Diss. Karlsruhe 1910.

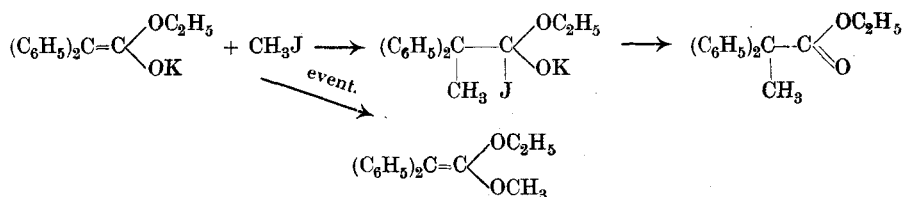
harzige Säuren, eventuell kondensierte Benzilsäuren, erhält, die erst bei längerem Kochen mit Säuren oder Laugen in Benzilsäure übergehen.



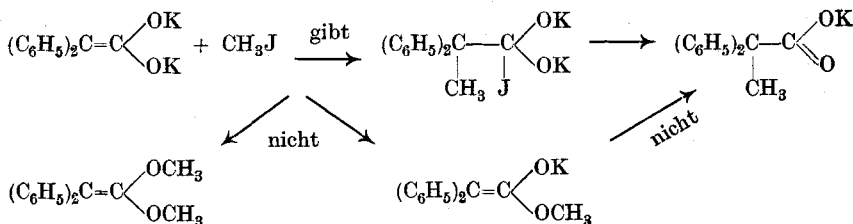
Interessant ist obiger Autoxydationsvorgang dadurch, dass es geglückt ist, sowohl ein Peroxyd und sein Spaltprodukt als auch ein Monoxyd zu erhalten. Dieser Befund ist eine gute Bestätigung der Engler'schen Autoxydationstheorie.

Alkylierungen.

Das diphenyl-methylenkohlenestersaure Salz liefert bei Einwirkung von Alkyljodid Derivate der Diphenyl-alkylessigsäure; die Alkylierung verläuft also ganz analog wie bei den Enolaten des Malonesters und des Diphenyl-essigesters, und ist folgendermassen zu formulieren:



Lässt man auf das diphenyl-methylenkohlenensaure Kalium Methyljodid einwirken, so erhält man diphenyl-methylessigsäures Kalium, während mit dem reaktionsfähigeren Dimethylsulfat Diphenyl-methylessigester entsteht.



Das erwartete Diphenylketenacetal entsteht in letzterem Fall auch nicht in Spuren, während bei der ersten Reaktion eventuell geringe Mengen als Nebenprodukte auftreten¹⁾.

Die beiden Reaktionen geben nun Aufklärung über den Verlauf der Alkylierung von Enolverbindungen; ein Problem, das bis jetzt nicht in allen Punkten klar gelöst war²⁾.

Da man bei der Alkylierung der methylenkohlen-sauren Salze, deren Konstitution durch Bildung und Zerfall des Peroxyds einwandfrei feststeht, nur C-Alkylprodukte erhält, so können diese nicht durch Umlagerung von O-Alkylprodukten entstanden sein, da diese ja die Enolverbindungen der Säure-ester darstellen. Das Halogenalkyl muss sich also, entsprechend früheren Annahmen, an die sehr reaktionsfähige Kohlenstoffdoppelbindung angelagert haben.

Ob C- oder O-Alkylprodukte bei der Alkylierung von Enolaten entstehen, wird allgemein von der *Reaktionsgeschwindigkeit* abhängen, mit der sich das Alkylhaloid, resp. Alkylsulfat an die Kohlenstoffdoppelbindung anlagert oder sich mit dem Metallatom umsetzt. Bei Silbersalzen ist die Bildung von O-Alkylprodukten, also den normalen Verbindungen, in allen Fällen begünstigt, weil das Silber rascher als das Natriumatom mit dem Halogenalkyl reagiert, eine Erfahrung, die man ja allgemein macht. Bei den Alkalisalzen der Enolverbindungen hängt es dagegen von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, mit der Anlagerung an die Kohlenstoffdoppelbindung, resp. Umsetzung mit dem Metallatom eintritt. Es widerspricht natürlich dieser Auffassung nicht, dass die primären Anlagerungsprodukte bisher nie gefunden wurden; denn diese sind sicher sehr unbeständig.

Vergleiche und Schlussfolgerungen.

Vergleicht man die drei Gruppen der Methylenkohlen-säurederivate unter sich, so kommt man zum Ergebnis, dass die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung in den Salzen weit grösser ist als in den Äthern. Diese Beobachtung macht man allgemein³⁾, so auch bei den

¹⁾ Der bei der Alkylierung erhaltene Diphenyl-alkylessigester ist mit einer ungesättigten Verbindung, event. dem Diphenylketenacetal, in geringem Masse verunreinigt.

²⁾ Vergl. den Vortrag von W. Wislicenus, Z. ang. Ch. **34**, 257 (1921), über die Umsetzungen von Metallverbindungen tautomerer Substanzen.

³⁾ Vergl. die Arbeit von K. H. Meyer über die aktiven Doppelbindungen, B. **54**, 2265 (1921). Ein Teil der Ergebnisse ist schon früher von einem von uns veröffentlicht worden, worauf in einer spätern Mitteilung eingegangen wird, H. Staudinger und Kon, A. **384**, 74 (1911).

Enolaten und ihren Äthern. Besonders deutlich zeigt dies *ein Vergleich der Salze der Phenole mit den freien Phenolen und Phenoläthern*. Auch hier finden wir einen grossen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit, besonders bei den mehrwertigen Phenolen; das Pyrogallol in alkalischer Lösung ist gegen Sauerstoff sehr empfindlich, zum Unterschied vom freien Pyrogallol und den Pyrogalloläthern. Der anormale Verlauf der Alkylierung der mehrwertigen Phenole, der zu C-Alkylprodukten führen kann, steht damit in Einklang. *Die Äthylenbindung des Benzolringes*, die bei *Phenoläthern relativ reaktionsträg* ist, ist in den *Salzen sehr reaktionsfähig*, so dass sich Halogenalkyl, wie bei den andern Enolaten, anlagern kann.

Parallel mit dieser grösseren Reaktionsfähigkeit ist die Farbe der Salze tiefer als die der Äther; die Salze der Methylenkohlenensäure sind zum Unterschied von den Estern (den Ketenacetale) gelb¹⁾. Die gleiche Farbvertiefung finden wir bei den Enolaten²⁾; ebenso besitzen die Phenolsalze eine stärkere Lichtabsorption als die freien Phenole und die Phenoläther, wie die Untersuchung des ultravioletten Spektrums ergeben hat. Wir finden also auch hier den schon oft betonten *Zusammenhang zwischen Farbe und Reaktionsfähigkeit*.³⁾




 Vertiefung der Farbe, Vergrösserung der Reaktionsfähigkeit.

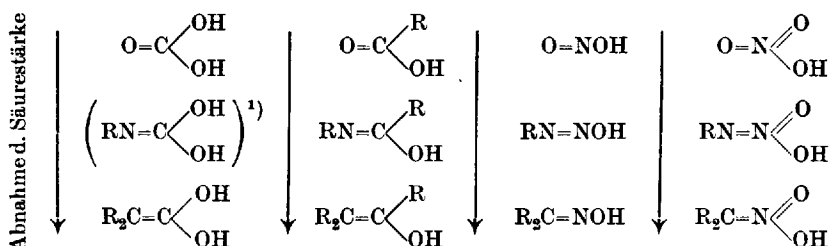
Vergleicht man endlich die Enolate mit den entsprechenden Salzen, bei denen die Äthylenbindung durch eine Carbonylgruppe

¹⁾ Es wäre von grossem Interesse zu prüfen, ob die methylenkohlen-sauren Salze ein anderes Spektrum haben, wie die Ketenacetale, ob wir also hier dieselben Verhältnisse treffen, wie bei den Enolaten und den Äthern der Enolverbindung, ferner bei den Phenolsalzen und Phenoläthern, die sich auch im Spektrum stark unterscheiden.

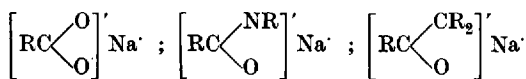
²⁾ Vergl. *Hantzsch*, B. **43**, 3049 (1910). Die Annahmen, die *Hantzsch* machte, um sich die Veränderung im Absorptionsspektrum zu erklären, sind vielleicht durch diejenigen zu ersetzen, die oben am Schluss dieser Arbeit vorgeschlagen werden.

³⁾ Vergl. *H. Staudinger*, Die Ketene, *Ferd. Encke*, Stuttgart, S. 98.

ersetzt ist, wie es in untenstehender Tabelle geschieht, so zeigt sich, dass ein Ersatz der Carbonylgruppe durch die Äthylengruppe den sauern Charakter sehr stark beeinträchtigt. Gleiches finden wir in zahlreichen Fällen; so sind die Isonitroverbindungen schwächer sauer als die Salpetersäure, die Oxime schwächer als die salpetrige Säure.



Nach *Hantzsch*'s²⁾ Untersuchungen sind die Salze der organischen Säuren nicht entsprechend den alten Strukturformeln konstituiert, sondern Komplexverbindungen. Entsprechend sollten dann auch alle übrigen Verbindungen formuliert werden. Weiter haben *Henrich* und *Vorländer*³⁾ schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, dass das Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe nur dann sauren Charakter erhält, wenn diese an ein ungesättigtes Atom gebunden ist; die Säure ist um so stärker, der Komplexcharakter tritt also um so mehr hervor, je elektronegativer dieses ungesättigte Atom ist. Ersetzt man in einer Carbonsäure das Sauerstoffatom durch einen Imin- oder Methylenrest, so nimmt also der saure Charakter ab.



Abnahme der Beständigkeit des Komplexes.

Die besondere Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung in den Enolaten und Phenolaten ist danach so zu deuten, dass hier keine normale Doppelbindung vorliegt, da dieselbe Bestandteil eines Komplexes ist. Mit dieser Auffassung stimmt gut überein, dass nach früheren Untersuchungen alle diese Verbindungen, wie schon oben angeführt, ein andersartiges Absorptionsspektrum als die Äther haben.

¹⁾ Salze dieses Typus sind bisher noch nicht hergestellt.

²⁾ Vergl. *Hantzsch*, B. **50**, 1422 (1917).

³⁾ Vergl. *Henrich*, B. **32**, 668 (1899); *Vorländer*, A. **320**, 66 (1901); B. **34**, 1632 (1901).

Experimenteller Teil ¹⁾.

I. Versuche über diphenyl-kohlenestersaure Salze ²⁾.

Diphenylessigester und Kaliumäthylat.

1:1 in Benzol. Zu Kaliumäthylat, das aus 2 gr Kalium und 2,3 gr Alkohol in 50 cm³ Benzol und 70 cm³ Äther hergestellt war, gibt man eine Lösung von 12 gr Diphenyl-essigester in Äther, wobei ein schwachgelbes Salz ausfällt. Dieses wurde nicht weiter untersucht, sondern sofort mit überschüssigem Äthyljodid gekocht; beim Aufarbeiten erhält man ein Gemisch von viel Diphenyl-essigester mit wenig Diphenyl-äthylessigester. Der erstere kann durch Ausfrieren abgetrennt werden, der flüssige Diphenyl-äthylessigester, 2,5 gr, wird verseift und liefert nach mehrmaligem Umkrystallisieren reine Diphenyl-äthylessigsäure vom Smp. 171^o³⁾.

1:4 in Benzol. Die Alkylierung gelingt quantitativ, wenn man einen grossen Überschuss von Kaliumäthylat anwendet. Es wurde also aus 8 gr Kalium und 9,2 gr Äthylalkohol in Toluol-Äthersuspension Kaliumäthylat (4 Mol) hergestellt und darauf 12 gr Diphenyl-essigester einwirken gelassen, dann mit überschüssigem Äthyljodid gekocht und beim Aufarbeiten 8 gr Diphenyl-äthylessigester erhalten, der nach dem Verseifen sofort fast reine Diphenyl-äthylessigsäure, Smp. 173^o, liefert.

Autoxydation. Leitet man durch das Reaktionsprodukt von 1 Mol. Kaliumäthylat und 1 Mol. Diphenyl-essigester in Benzol-Äthersuspension längere Zeit trockenen Sauerstoff, arbeitet dann auf neutrale und saure Bestandteile auf, so erhält man unter den neutralen Produkten schmierige Substanzen, aus denen sich durch Ausziehen mit Petroläther Benzophenon nicht oder nur in Spuren isolieren lässt. Als saure Anteile entstehen Diphenyl-essigsäure und Benzilsäure, resp. harzige Säuren, eventuell polymere Benzilsäure; durch längeres Kochen mit heissem Wasser wird die Benzilsäure herausgelöst und von der schwerer löslichen Diphenyl-essigsäure getrennt; aus 8,2 gr Ester wurden so 4,7 gr Benzilsäure erhalten.

Dasselbe wurde in alkoholischer Lösung wiederholt; dabei blieb der Diphenyl-essigester unverändert. Es trat keine Autoxydation

¹⁾ Nähere Angaben vergl. Diss. P. Meyer, Zürich 1922.

²⁾ Die folgenden Versuche werden fast alle, wenn nichts besonderes erwähnt ist, in trockener Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

³⁾ Vergl. Klingemann, A. 275, 86 (1893). Smp. 173–174^o.

ein, ein Zeichen, dass hier die Enolverbindung nicht beständig ist, sondern durch Alkohol vollständig hydrolysiert wird.

Erhitzen von Ester mit Alkalialkoholat. In einem genau gewogenen Fraktionierkolben wurden 12 gr Diphenyl-essigester (1 Mol.) in eine konz. Natriumäthylatlösung eingetragen, der Alkohol vorsichtig verdampft und das zurückbleibende Salz im absoluten Vakuum während einer Stunde auf 100° erhitzt. Der Kolbenrückstand wog bei drei verschiedenen Versuchen 13,10 gr, 13,65 gr, 13,35 gr; berechnet 13,15 gr für Bildung des Enolats.

Wenn auch diese Versuche für die Bildung des Enolats unter Alkoholabspaltung sprechen, so konnte es hier doch weder durch Alkylierung noch durch Autoxydation charakterisiert werden. Es entstanden neben geringen Mengen Benzilsäure nur harzige Produkte, so dass weitergehende Zersetzung, resp. Kondensation eingetreten sein muss. Die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt.

Diphenyl-essigester und Kaliumamid.

Kaliumamid aus 0,9 gr Kalium (hergestellt wie im zweiten Teil der Arbeit genauer beschrieben) wurde in flüssigem Ammoniak unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Bei Zugabe von Diphenyl-essigsäuremethylester, 4,5 gr, entstand eine hellrote Färbung; das Reaktionsprodukt bleibt gelöst. Konzentriert man die Lösung durch Abdampfen des Ammoniaks und setzt dann Äther zu, so fällt ein schwach gelbliches Salz aus; nach Abtreiben des Äthers im Vakuum erhält man ein fast weisses Pulver, das wohl ein Anlagerungsprodukt von Kaliumamid an Diphenyl-essigester darstellt. Es wurde eine abgewogene Menge mit Wasser zersetzt und das Ammoniak übergetrieben.

1,185 gr Subst. verbrauchten 4,45 cm³ Schwefelsäure,
ber. für 1 Mol. Ammoniak 4,22 cm³.

Erhitzt man das Anlagerungsprodukt längere Zeit im Vakuum auf 100—120°, so wird Ammoniak fast vollständig abgespalten. Sauerstoff reagiert in der Kälte mit dem Salz, ohne dass ein beständiges Peroxyd entsteht. Beim Aufarbeiten durch Zusatz von Wasser erhält man Benzophenon (0,5 gr aus 3,3 gr Ester) und Benzilsäure, Smp. 148—150°, neben nicht krystallisierten Produkten.

Behandelt man das Salz mit Methyljodid und verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht Diphenyl-methylelessigsäure, die zwischen 169—172° schmilzt¹⁾.

¹⁾ Vergl. Böttinger, B. 14, 1595 (1881), Smp. 171—172°.

Diphenyl-essigester und Kalium.

2 gr Kalium werden in 80 cm³ Toluol¹⁾ zerstäubt und eine Lösung von 15 gr Diphenyl-essigester in 80 cm³ Äther dazu gegeben; unter Wasserstoffentwicklung tritt Reaktion ein, die nach 24-stündigem Kochen beendet ist, wobei das diphenyl-methylenkohlenestersaure Salz als weisser Niederschlag ausgeschieden ist. Zum Reaktionsgemisch werden 11 gr Diphenylketen unverdünnt zugegeben, wobei unter Aufsieden Reaktion eintritt. Nach halb-stündigem Kochen wird zum Aufarbeiten Wasser zugefügt; beim Ansäuern entwickelte sich Kohlendioxyd durch Zersetzung des kohlenestersauren Salzes und es fällt Diphenyl-essigsäure aus. Die Äther-Toluollösung hinterlässt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen schmierigen Rückstand, der zur Verseifung des beigemengten Diphenyl-essigesters mit alkoholischer Kalilauge behandelt wird. Nach Zusatz von Wasser werden die neutralen Teile abfiltriert, mit heissem Alkohol behandelt, und so das darin lösliche Tetraphenylacetone von dem schwer löslichen Tetraphenylallen getrennt²⁾. Ausbeute an ersterem 6 gr, fast reines Produkt³⁾, Smp. ca. 132°, Mischprobe 135°; Ausbeute an Tetraphenylallen 2 gr, Smp. 163°, Mischprobe 164—165°. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fielen 11 gr Diphenyl-essigsäure aus.

Diphenylketen und Kaliumäthylat, resp. Methylat.

a) 1 Mol. Ketene und 1 Mol. Äthylat. Zu Kaliumäthylat — hergestellt aus 3,4 gr Kalium mit der berechneten Menge Äthylalkohol in einer Mischung von Benzol und Äther — werden 17 gr Diphenylketene zugegeben, wobei unter Aufsieden sofort Reaktion eintritt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weisses Salz aus, während die überstehende Lösung tiefrot (wohl durch Zersetzungsprodukte) gefärbt ist. Das Salz besteht aus einem Gemisch von methylenkohlen-saurem Salz und kohlenestersaurem Kalium. Die Bestandteile wurden in der Regel nicht isoliert, sondern, wie unten beschrieben, direkt durch Autoxydation oder Alkylierung weiter verarbeitet. Die Benzol-Ätherlösung enthält neben Diphenyl-essigester Tetraphenylallen und

¹⁾ Entsprechend den Angaben von *H. Scheibler* und *J. Voss*, *B.* **53**, 388 (1920).

²⁾ Vergl. *Vorländer*, *B.* **39**, 1024 (1906), Smp. 167—168°.

³⁾ Vergl. *H. Staudinger*, *B.* **44**, 531 (1911), Smp. 135°.

Tetraphenylaceton, die, wie oben angegeben, getrennt wurden. Das Tetraphenylallen, Smp. 165°, wurde analysiert.

0,1730 gr Subst. gaben 0,5948 gr CO₂ und 0,0917 gr H₂O

C ₂₇ H ₂₀	Ber. C	94,2	H	5,8 %
	Gef. „	93,7	„	5,93 %

Zur Charakterisierung wurde es in das Bromderivat, Smp. 165°, übergeführt.

Das aus der alkoholischen Lösung erhaltene Tetraphenylaceton¹⁾ schmolz bei 135°, Mischprobe 135°.

0,1579 gr Subst. gaben 0,5169 gr CO₂ und 0,0887 gr H₂O

C ₂₇ H ₂₂ O	Ber. C	89,51	H	6,08 %
	Gef. „	89,30	„	6,28 %

b) 2 Mol. Keten und 1 Mol. Kaliumäthylat. Die beiden zuletzt genannten Reaktionsprodukte werden in bessern Ausbeuten gewonnen, wenn man 2 Mol. Keten auf 1 Mol. Äthylat einwirken lässt; so wurden aus Kaliumäthylat (hergestellt aus 1,6 gr Kalium) und 16 gr Diphenylketen, 3 gr Tetraphenylallen und 3 gr Tetraphenylaceton erhalten. Das Gemisch von methylenkohlenestersaurem Salz und kohlenestersaurem Kalium wurde bei diesem Versuch im Stickstoffstrom abfiltriert, das Enolat durch Zusatz von Alkohol in Diphenylessigester übergeführt, der in Alkohol leicht löslich ist. Beim Stehen krystallisiert das kohlenestersaure Kalium in feinen Schüppchen aus, die abfiltriert und charakterisiert werden konnten.

c) Autoxydation. Es wurden auch hier eine grössere Reihe Autoxydationsversuche ausgeführt; durch Einleiten von Sauerstoff direkt in die Suspension des Enolats in Benzol-Äther oder durch Behandeln des abfiltrierten Enolats (gemischt mit kohlenestersaurem Kalium) mit trockener Luft. In allen Fällen wurde beim Aufarbeiten in grösserer Menge Benzilsäure nachgewiesen; Benzophenon konnte dagegen nie sicher charakterisiert werden.

Es wurde auch bei sehr tiefen Temperaturen, — 80°, gearbeitet, um das primäre Autoxydationsprodukt, das Peroxyd, zu erhalten, aber ohne Erfolg.

d) Alkylierung. Um die Entstehung des methylenkohlen-sauren Salzes aus Diphenylketen und Äthylat zu charakterisieren, liessen wir Äthyljodid auf das unter a) beschriebene Reaktionsgemisch aus

¹⁾ Tetraphenylaceton geht durch Einwirkung von Natrium-äthylat nicht in Tetraphenylallen über, sodass letzteres nicht auf diese Weise entstanden ist.

Diphenylketen und Kaliumäthylat einwirken und isolierten den Diphenyl-äthylessigester durch Vakuumdestillation; fast farblose Flüssigkeit vom Sdp. 137—140° bei 0,2 mm.

0,2674 gr Subst. gaben 0,7887 gr CO₂ und 0,1768 gr H₂O

C ₁₈ H ₂₀ O ₂	Ber. C 80,6	H 7,40 %
	Gef. „ 80,46	„ 7,40 %

Zur Identifizierung wurde ein Teil des Esters zur Diphenyl-äthylessigsäure, Smp. 171—172° verseift; bei der Destillation im Vakuum blieb im Kolben eine schmierige Masse als Rückstand, aus der durch Behandeln mit Alkohol Tetraphenylallen erhalten werden konnte.

In gleicher Weise wurde durch Behandeln mit Methyljodid auch das Reaktionsprodukt aus Kaliummethylat und Diphenylketen in Diphenyl-methylessigsäure-methylester übergeführt, der wieder durch Vakuumdestillation (Sdp. ca. 134° bei 0,5 mm) isoliert wurde. Das Destillat war gegen Brom schwach ungesättigt, und zwar ergab die Titration einen Gehalt von ca. 3% ungesättigter Verbindung, ber. auf Diphenylketenacetal. Beim Verseifen wurde Diphenyl-methylessigsäure, die mit wenig Diphenyl-essigsäure verunreinigt war, erhalten, Smp. 171—172°.

Diphenylketen und Kaliumphenolat.

Kaliumphenolat wirkt auf Diphenylketen ähnlich ein, wie die Alkalialkoholate; bei der Alkylierung erhält man ebenfalls kein Ketenacetalderivat, sondern Diphenyl-methylessigsäure-phenylester.

Aus 4 gr Kalium und 9,4 gr Phenol wurde in einem Gemisch von Äther und Benzol Kaliumphenolat hergestellt, dazu eine Lösung von 19,4 gr Diphenylketen in 50 cm³ absolutem Äther langsam zugegeben. Das Reaktionsprodukt, das sich zum Teil als Salz ausscheidet, wurde sofort mit 17 gr Methyljodid gekocht, der Rückstand nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Lösungsmittels im absoluten Vakuum destilliert. Es resultierten so 7 gr Diphenyl-methylessigsäure-phenylester vom Sdp. 78—85° bei 0,3 mm als farbloses Öl.

0,4530 gr Subst. gaben 1,3877 gr CO₂ und 0,2400 gr H₂O

C ₂₁ H ₁₈ O ₂	Ber. C 83,45	H 5,96 %
	Gef. „ 83,56	„ 5,93 %

Der Ester wurde durch Verseifen in Diphenyl-methylessigsäure übergeführt; aus dem Rückstand der Destillation konnte hier weder Tetraphenylallen, noch Tetraphenylaceton isoliert werden.

II. Methylenkohlen saure Salze.

Erhitzen von carbonsauren Salzen mit Natriumäthylat, resp. Natriumamid.

In eine Natriumäthylatlösung, hergestellt aus 2,3 gr Natrium (2 Mol.), wurden 10,5 gr Diphenyl-essigsäure (1 Mol.) eingetragen. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde erst auf 100°, dann schliesslich auf 180—200° im absoluten Vakuum erhitzt, ohne dass Alkoholabspaltung eintrat und ohne dass das methylenkohlen saure Salz sich bildete. Gefunden wurde 15,33 gr, 14,86 gr und 14,76 gr des Gemisches, ber. für 1 Mol. diphenylessigsäures Salz und 1 Mol. Natriumäthylat 15,1 gr. Das gleiche Resultat wurde bei Isobuttersäure erhalten. Bei der Diphenylen-essigsäure dagegen tritt Gelbfärbung bei Mischung des Äthylats und dem Salz der Säure ein, was auf Bildung des methylenkohlen sauren Salzes hindeutet. Der Versuch konnte aber nicht quantitativ durchgeführt werden, weil eine homogene Durchmischung der Reaktionsprodukte wegen Schwerlöslichkeit des Salzes nicht zu erreichen war.

Es wurde weiter diphenyl-essigsäures Natrium, isobuttersäures und essigsäures Natrium mit trockenem Natriumamid erhitzt und die Ammoniakabspaltung gemessen. In manchen Fällen tritt dieselbe fast quantitativ ein, aber im Rückstand war das methylenkohlen saure Salz nie zu erhalten; hier wie in anderen Fällen wirkt Natriumamid zersetzend.

Diphenyl-methylenkohlen saures Kalium aus diphenyl-essigsäurem Kalium.

Die Darstellung des Salzes gelingt beim Eintragen von diphenyl-essigsäurem Kalium in eine Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak¹⁾. In einem ca. 100—150 cm³ fassenden Kolben wurden 50 cm³ trockenes Ammoniak verflüssigt, dann ca. 0,5 gr Kalium eingetragen, das Ammoniak im Stickstoffstrom verdampft, und so das Kalium in fein verteilter Form erhalten. Durch Erhitzen auf 150

¹⁾ Derartige Lösungen wurden anfangs so hergestellt, dass eine Lösung von Kalium in Ammoniak in einer Stahlbombe unter Druck bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Dabei macht man die auffallende Beobachtung, dass in manchen Fällen die Umsetzung zu Kaliumamid sehr rasch erfolgt, manchmal — vielleicht wenn Feuchtigkeit und Sauerstoff vollständig ausgeschlossen sind — die Lösung von Kalium und Ammoniak sehr beständig ist und auch beim Erwärmen auf 100° kein Amid liefert.

bis 180° im Ammoniakstrom wird es innerhalb einer Stunde fast vollständig in Kaliumamid übergeführt. Um völlige Umsetzung zu erreichen, wurde das Kaliumamid in der Regel nochmals in flüssigem Ammoniak gelöst, dieses nochmals verdampft und dadurch eingeschlossene Teile von Kalium in Kaliumamid übergeführt, das dann durch erneutes Einleiten von Ammoniak (ca. 50 cm³) in der Kälte gelöst wird. In diese farblose Lösung wird im Stickstoffstrom unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit die berechnete Menge von gebeuteltem trockenem diphenyl-essigsäurem Kalium eingetragen. Zuerst löst sich das Salz unter intensiver Gelbfärbung auf, dann scheidet das Reaktionsprodukt sich häufig spontan, immer aber beim Konzentrieren der Lösung, als gelbes Pulver aus. Das Ammoniak wird in Stickstoffatmosphäre vertrieben und das Dikaliumsalz durch Erhitzen im Vakuum auf 100° von Ammoniak völlig befreit, und so als gelbes, äusserst luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver gewonnen, das nur Spuren von Ammoniak enthält, herrührend von einem kleinen Überschuss Kaliumamid.

Das gelbe Salz konnte bisher nicht umkrystallisiert werden; die Analysen des Rohproduktes ergaben ungünstige Werte, weil in der Regel ein geringer Überschuss von Kaliumamid angewandt wurde. Wir bestimmten einmal nach Versetzen mit Wasser durch Titration das freie Kaliumhydroxyd, das durch Hydrolyse entstanden ist; weiter wurde nach dem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure eine Gesamtkaliumbestimmung vorgenommen.

- I. 0,573 gr Subst. verbrauchten 2,15 cm³ n. Schwefelsäure.
 II. 0,845 gr Subst. verbrauchten 3,23 cm³ n. Schwefelsäure.
 III. 0,728 gr Subst. ergaben 0,4640 gr Kaliumsulfat.

	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ K ₂	Ber. für 1 K	13,58 %
			für 2 „ 27,15 %
Gef.	I.		14,70 %
		II.	14,96 %
		III.	28,60 %

Autoxydation des methylenkohlsauren Salzes.

Lässt man das gelbe Dikaliumsalz an der Luft stehen, so entfärbt es sich nach einigen Augenblicken unter starkem Erwärmen durch Aufnahme von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die letztere Reaktion kann dabei so heftig erfolgen, dass Explosion eintritt; dies auch, wenn man trockenen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt.

Um das Peroxyd herzustellen, wurde die abgewogene Menge des Dikaliumsalzes in einen mit Stickstoff gefüllten Exsiccator gebracht und durch schwaches Evakuieren und allmähliches Einlassen von Luft Sauerstoff so langsam einwirken gelassen, dass die Entfärbung erst nach 1—2 Tagen beendet war.

2,166 gr Dikaliumsalz nahmen 0,2055 gr Sauerstoff auf, entsprechend 85,4 %
 1,823 gr Dikaliumsalz nahmen 0,175 gr Sauerstoff auf, entsprechend 86,55 %
 2,691 gr Dikaliumsalz nahmen 0,264 gr Sauerstoff auf, entsprechend 88,4 %

Das Peroxyd ist eine farblose Verbindung, die manchmal — wohl beim Zutritt geringer Feuchtigkeit — spontan und heftig explodiert; hauptsächlich dann, wenn das Präparat sehr rein ist; erhitzt man kleinere Mengen im Reagenzrohr, so tritt mehr oder weniger starkes Verpuffen ein. Nach längerem Stehen des Salzes wird die Zersetzung immer weniger intensiv, weil schon ein Teil in Benzophenon und Kaliumcarbonat zerfallen ist.

Besonders glatt erfolgt dieser Zerfall, wenn man das Peroxyd mit trockenem Äther übergießt und dann durch Zusatz von feuchtem Äther allmählich zersetzt. In der ätherischen Lösung befindet sich dann Benzophenon, während das ungelöste Salz fast aus reinem Kaliumcarbonat besteht.

Autoxydiert man dagegen in Benzol-, Toluol- oder Xylollösung in der Wärme, so tritt ebenfalls zum Teil ein Zerfall in Benzophenon und Kaliumcarbonat ein, zum Teil erhält man aber ein Produkt, das wahrscheinlich ein Monoxyd des methylenkohlen-sauren Salzes darstellt, denn durch Kochen mit Alkalien oder Säuren konnte daraus Benzilsäure, Smp. 149°, isoliert werden. Diese bildet sich nicht direkt, sondern es entsteht ein Salz, das nach dem Lösen in Wasser beim Ansäuern schmierige Produkte — eventuell kondensierte Benzilsäure — liefert, aus denen erst nach längerem Kochen mit Wasser Benzilsäure extrahiert werden kann. Wir versuchten bisher vergeblich, das Monoxyd durch Überführen in die Methoxybenzilsäure zu charakterisieren¹⁾.

Alkylierung des diphenyl-methylenkohlen-sauren Salzes.

a) Mit Dimethylsulfat. 4,5 gr des Dikaliumsalzes wurden mit 40 cm³ Äther übergossen und mit 6 gr Dimethylsulfat sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Zusatz von Wasser

¹⁾ Das Diphenylketenoxyd lässt sich durch Kochen mit Methylalkohol in Methoxybenzilsäure überführen. Dyckerhoff, Diss. Karlsruhe, 1910.

entstand ein neutrales Öl, Diphenyl-methylelessigsäure-methylester, der durch Verseifen in die Diphenyl-methylelessigsäure, Smp. 171—173°, übergeführt wurde. Freie Diphenyl-methylelessigsäure war hierbei nicht entstanden, das neutrale Öl war vollständig gesättigt; es hatte sich also auch kein Ketenacetal gebildet.

b) Mit Methyljodid. Kocht man in gleicher Weise diphenyl-methylenkohlsaures Kalium in ätherischer Suspension sechs Stunden mit Methyljodid und versetzt mit Wasser, so scheidet sich beim Ansäuern der wässrigen Lösung Diphenyl-methylelessigsäure, Smp. 170° bis 173° aus, während hier neutrale Teile beim Abdunsten des Äthers fast nicht zurückbleiben.

Weitere Reaktionen des methylenkohlsauren Salzes.

Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Essigsäure-anhydrid wurden in ätherischer Suspension auf das Salz einwirken gelassen, ohne dass charakteristische Reaktionsprodukte zu erhalten waren.

Bei Einwirkung von Diphenylketen hofften wir wie beim ester-sauren Salz Tetraphenylallen resp. -aceton zu erhalten; es entstand beim Aufarbeiten aber neben Diphenyl-essigsäure polymeres Keten und Harze.

Einwirkung von anderen carbonsauren Salzen auf eine Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak.

Lässt man, wie oben beschrieben, diphenylen-essigsäures Kalium mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak reagieren, so erhält man ein gelbes Salz, das sehr autoxydabel ist und dabei in Fluorenon und Kohlendioxyd zerfällt. Aus phenyl-p-tolylessigsäurem Kalium und Kaliumamid wurde ebenfalls das Dikaliumsalz hergestellt, das durch Autoxydation in das Phenyltolylketen übergeht.

Beim Eintragen von phenylelessigsäurem Kalium in eine Lösung von Kaliumamid entsteht ein gelbes Salz, das nach dem Trocknen beim Zersetzen mit Wasser nur einen geringen Ammoniakgehalt aufwies, also aus dem Dikaliumsalz der Phenyl-essigsäure bestand; die Autoxydation muss hier noch untersucht werden. Lässt man dagegen isobuttersaures oder malonsaures Kalium auf eine Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak einwirken, erhitzt nach dem Abdampfen im Vakuum auf 100° zum Vertreiben des Ammoniaks und zersetzt schliesslich mit Wasser, so konnten im ersten Fall 86,6%, im zweiten Fall 87,6% Ammoniak erhalten werden; ein Zeichen, dass sich das Kaliumamid mit diesen Salzen nicht umgesetzt hat.

Einwirken von Kalium auf carbonsaure Salze.

Gibt man zu einer Lösung von 1 Mol. Kalium in flüssigem Ammoniak 1 Mol. trockenes diphenyl-essigsäures Kalium, so tritt unter Wasserstoffentwicklung Entfärbung der blauen Lösung ein und es scheidet sich das gelbe Dikaliumsalz aus; die Umsetzung erfolgt allerdings langsam und ist bei der tiefen Temperatur (ca. — 80°) erst nach 72 Stunden beendet. Der Wasserstoff wurde über Schwefelsäure aufgefangen, durch Verbrennung bestimmt und 78,8% der berechneten Menge erhalten. Nach vorläufigen Versuchen reagiert auch phenyl-essigsäures Kalium mit einer Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak, allerdings langsam. Isobuttersäures Kalium, essigsäures, bernsteinsäures und malonsäures Kalium setzen sich dagegen bei Ausschluss von Feuchtigkeit nicht um; es tritt auch keine Reaktion ein, wenn man oxalsäures Kalium auf eine Lösung von Kalium in trockenem Ammoniak einwirken lässt; möglicherweise ist im letzteren Fall die Umsetzung auch durch die Unlöslichkeit des Salzes in flüssigem Ammoniak behindert.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

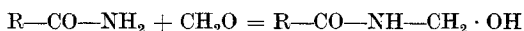
Dérivés formaldéhydiques de la 2,5-dicétopipérazine

par

Emile Cherbuliez et Emanuel Feer.

(14. VII. 22.)

Par les travaux de *Einhorn*¹⁾ on sait que les amides d'acide se combinent à l'aldéhyde formique d'après le schéma suivant:



Einhorn n'a pas pu réaliser cette réaction avec des amides substituées à l'azote telles que la N-éthylbenzamide²⁾. On a isolé cependant des dérivés N-oxyméthylés des diméthylurées symétrique et

¹⁾ A. 343, 207 (1905) et 361, 113 (1908).

²⁾ A. 343, 207 (1905).

dissymétrique¹⁾ ainsi que de certains corps (acide urique²⁾, acides uriques méthylés³⁾, créatinine⁴⁾) renfermant le groupement amide substitué dans un cycle.

Cette réaction nous a semblé présenter un certain intérêt pour la chimie des matières protéiques. En effet, ces substances sont capables de fixer en solution aqueuse, à la température ordinaire, un très grand nombre de molécules d'aldéhyde formique (jusqu'à 49 CH₂O sur 100 N⁵). Il se forme dans cette réaction des corps qui sont stables à la température ordinaire, mais qui dégagent assez facilement sous l'influence de la chaleur ou en présence d'acides forts tout ou partie de l'aldéhyde absorbée. La constance de la composition des protéides formolisés⁶⁾ porte à les considérer comme des produits résultant d'une action chimique entre les composants.

Lorsqu'on veut interpréter ces faits par l'hypothèse de la formation d'une combinaison formaldéhydique, il faut admettre l'intervention d'un groupement qui se trouve un grand nombre de fois dans la molécule protéique. On pensera tout d'abord à la fonction amide substituée à l'azote qui caractérise les liens peptiques des chaînes ouvertes ou fermées des protéides.

Pour vérifier si ce groupement est capable de fixer l'aldéhyde formique, nous nous sommes adressés d'abord à un corps cyclique, l'anhydride du glycocolle ou 2,5-dicétopipérazine (I). C'est le dérivé le plus simple des acides α -aminés qui ne contient l'azote que sous la forme d'amide substituée.

La solution de la dicétopipérazine dans le formol à chaud abandonne par refroidissement un produit d'addition. Comme nous l'avons pu transformer en un corps connu, la 1,4-dibenzyl-2,5-dicétopipérazine (VI), il faut le considérer comme la 1,4-di-oxyméthyl-2,5-dicétopipérazine (II). C'est une substance relativement stable. Elle se laisse cristalliser dans l'eau au bain-marie. Sa solution aqueuse ne se colore qu'après quelques minutes avec le réactif de *Schiff*. A l'ébullition, la dissociation plus rapide se manifeste par l'odeur de l'aldéhyde dégagée. La dissociation est favorisée par les acides.

¹⁾ A. 361, 116 (1908).

²⁾ Cotton, Rép. de Pharm. 1897, 54; Weber et Tollens, A. 299, 340 (1898).

³⁾ Böhringer & Söhne, D.R.P. 102158; C. 99, I, 1261.

⁴⁾ Jaffé, B. 35, 2896 (1902).

⁵⁾ Schwarz, H. 31, 460 (1900/01).

⁶⁾ Schwarz, loc. cit.; Lumière et Seyewetz, Bl. [3] 36, 872 (1906).

Nous retrouvons ainsi dans le corps extrêmement simple que nous avons examiné, quelques-unes des propriétés de la molécule protéique si complexe, et ces faits sont à l'appui de l'hypothèse que nous venons de mentionner.

La di-oxyméthyl-dicétopipérazine est neutre en solution aqueuse. C'est la confirmation d'une observation de *Glagolew*¹⁾, qui avait constaté que la présence d'anhydrides d'acides aminés n'avait pas d'influence sur les résultats du titrage au formol d'après *Soerensen*. Notre produit d'addition formaldéhydique a cependant des propriétés légèrement acides; il se dissout plus facilement dans les alcalis dilués que dans l'eau. Cette augmentation de la solubilité par les alcalis n'est pas due à une dissociation en dicétopipérazine et aldéhyde formique, mais bien à la formation d'un sel. Car la dicétopipérazine elle-même est hydrolysée très facilement par les alcalis, son dérivé N,N'-di-oxyméthylé par contre cristallise sans altération de sa solution alcaline après neutralisation et se laisse transformer avec un bon rendement en 1,4-di-méthoxyméthyl-2,5-dicétopipérazine (III) par l'action du sulfate de méthyle en présence de soude caustique.

D'après *Schotten-Baumann*, on obtient, avec un rendement médiocre, le dérivé dibenzoylé insoluble dans l'eau et dans l'alcali dilué. Le même corps se forme avec un rendement très satisfaisant par l'action de l'anhydride benzoïque en solution pyridique²⁾.

Comme les N-oxyméthylamides de *Einhorn*³⁾, la di-oxyméthyl-dicétopipérazine se condense facilement avec la pipéridine, en donnant la 1,4-di-pipéridométhyl-2,5-dicétopipérazine.

Par le pentachlorure de phosphore, le produit d'addition formaldéhydique est transformé en 1,4-di-chlorométhyl-2,5-dicétopipérazine (V). Ce dérivé halogéné très facile à obtenir est intéressant parce qu'il permet d'obtenir une quantité de dicétopipérazines substituées à l'azote. Les atomes d'halogène de ce corps sont doués d'une très grande réactivité, c'est un produit qui se comporte presque comme un chlorure d'acide. Lorsqu'on en introduit un cristal dans une solution diluée de nitrate d'argent, il s'y forme de suite un précipité de chlorure d'argent. Le nouveau corps se dissout dans l'eau en régénérant la di-oxyméthyl-dicétopipérazine à côté d'acide chlorhydrique. Chauffé au bain-marie avec un alcool, le dérivé chloré s'y dissout avec dégagement de gaz chlorhydrique et formation de la di-alcoyl-

¹⁾ *P. Glagolew*, *Bio. Z.* **70**, 119 (1915).

²⁾ méthode de *Verley* et *Bölsing*, *B.* **34**, 3354 (1901).

³⁾ loc. cit.

oxyméthyl-dicétopipérazine correspondante. Par cette méthode indirecte on obtient, avec de l'alcool méthylique, la di-méthoxyméthyl-dicétopipérazine (III), avec un rendement meilleur et plus facilement que par méthylation directe du produit d'addition formaldéhydique.

Avec les alcools polyatomiques, le glycol par exemple, nous n'avons obtenu jusqu'à présent que des produits sirupeux. Il se forme probablement dans ce cas au lieu d'un éther cyclique, des corps à chaîne ouverte plus ou moins longue dont le mélange ne cristallise pas.

La facilité d'hydrolyse et d'alcoolyse du dérivé chloré se retrouve en partie du moins dans le cas analogue des N-halogénométhylphthalimides (VIII). Ces corps, cependant, entrent beaucoup moins facilement en réaction. Ils se forment par l'action des acides halogénohydriques concentrés sur la N-oxyméthylphthalimide¹⁾; la di-oxyméthyl-dicétopipérazine n'est pas halogénée dans ces circonstances. Nous avons trouvé que la chlorométhylphthalimide se laisse cristalliser dans de l'alcool éthylique bouillant presque sans altération, dans les mêmes conditions la bromométhylphthalimide n'est transformée complètement que par une ébullition de plusieurs minutes.

La di-chlorométhyl-dicétopipérazine se condense très facilement avec des corps aromatiques. Par la réaction de *Friedel-Crafts* on obtient avec le benzène la 1,4-dibenzyl-dicétopipérazine²⁾ (VI). Nous avons mentionné ce corps plus haut parce que cette transformation prouve que dans les corps que nous avons préparés, le carbone formaldéhydique est fixé à l'azote.

A une température dépassant celle du bain-marie, il peut y avoir condensation avec les hydrocarbures aromatiques sans le concours d'un catalyseur. La solution naphthalinique de la di-chlorométhyl-dicétopipérazine commence à dégager du gaz chlorhydrique vers 150°. Après addition de cuivre réduit, la réaction s'accomplit en quelques minutes avec formation d'une di-naphtylméthyl-dicétopipérazine.

Les dérivés aromatiques substitués tels que le phénol, le naphtol, l'acide benzoïque, entrent en réaction déjà à la température du bain-marie. Il se forme dans ces cas des corps solubles dans l'alcali qui sont donc bien le résultat d'une condensation dans le noyau, sans intervention de l'hydroxyle de ces corps, qui est acide. Nous avons fait l'analyse de la 1,4-di- β -oxy- α -naphtylméthyl-dicétopipérazine (VII)

¹⁾ Gabriel, B. 41, 242 (1908), note.

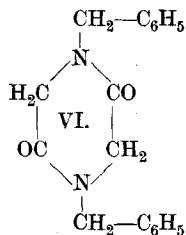
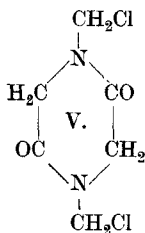
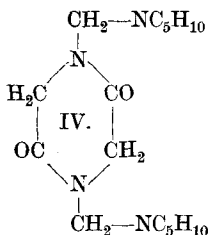
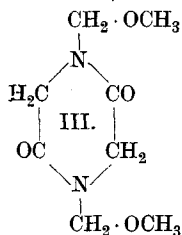
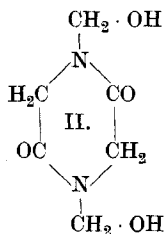
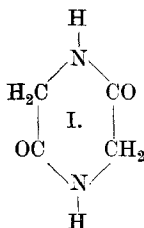
²⁾ Mason et Winder, Soc. 65, 190 (1894); Mannick et Kuphal, B. 45, 317 (1912); Sasaki et Hashimoto, B. 54, 2688 (1921).

dérivée du β -naphtol. La condensation en α est rendue probable par le fait que nous n'avons pas pu copuler ce β -naphtol substitué avec un corps diazoté.

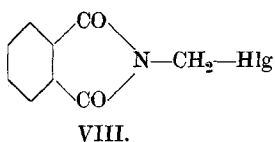
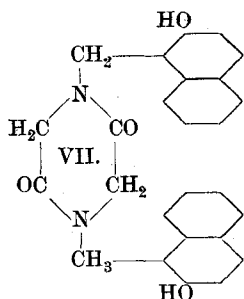
La mobilité des deux atomes d'halogène du dérivé chloré nous a porté à tenter leur élimination avec cyclisation intramoléculaire. On aboutirait ainsi à un dérivé de la tri-éthylènediamine encore inconnue. Jusqu'à présent, cependant, le résultat de ces expériences a été négatif comme pour la cyclisation par réaction avec un alcool polyatomique. Les dérivés de la dicétopipérazine, di-substitués à l'azote peuvent exister dans deux modifications, *cis* et *trans*, d'après le schéma suivant dans lequel le plan du cycle est normal à la surface du papier.



On pourrait faire valoir notre échec dans nos essais de cyclisation pour attribuer à la di-oxyméthyl-dicétopipérazine et à ses dérivés la configuration *trans*. Il convient cependant de faire remarquer que toutes les tentatives d'établir un troisième lien entre les deux atomes d'azote du cycle pipérazique par addition d'un dérivé bivalent ont échoué¹⁾.



¹⁾ A. W. Hofmann, Travaux inédits mentionnés par Harries, A. **294**, 350 (1896); Feist, B. **30**, 1982 (1897); Ladenburg et ses collaborateurs B. **30**, 1584, 1586, 3043 (1897).



Hlg = Cl,
Br,
I.

1,4-Di-oxyméthyl-2,5-dicétopipérazine (II).

10 gr. de dicétopipérazine pulvérisée sont dissous au bain-marie dans 60 gr. de formol neutralisé. Après un séjour de 24 heures dans la glace, on filtre et lave à l'eau. On obtient 15,5 gr. (90 % de la théorie) d'aiguilles microscopiques fondant à 177° avec dégagement de gaz. Après recristallisation dans de l'alcool méthylique bouillant, le produit est en prismes macroscopiques, incolores, fondant à 178° avec départ d'aldéhyde formique. Il est soluble à chaud dans 15 parties d'eau, 30 parties d'alcool méthylique, 55 parties d'alcool éthylique et 18 parties de pyridine; il est insoluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans la soude caustique et l'ammoniaque concentrée. La solution ammoniacale se trouble après quelques minutes et laisse déposer la dicétopipérazine régénérée.

Séché dans le vide sulfurique pour l'analyse.

0,1663 gr. de subst.	ont donné	0,2514 gr. CO ₂	et	0,0797 gr. H ₂ O
0,1368 gr. de subst.	ont donné	20,0 cm ³ N ₂	(18°, 731 mm, KOH 1:3)	
C ₈ H ₁₀ O ₄ N ₂	Calculé	C 41,36	H 5,79	N 16,10%
	Trouvé	„ 41,23	„ 5,36	„ 16,15%

Méthylation: 1,4-di-méthoxyméthyl-2,5-dicétopipérazine (III).

3,4 gr. de di-oxyméthyl-dicétopipérazine pulvérisée sont suspendus dans 10 cm³ d'eau et 9,3 gr. de sulfate de méthyle (2,2 mol.) et additionnés par portions, en agitant et en refroidissant dans de la glace, de 16,9 cm³ NaOH 5-n. (2,2 mol.). Le produit d'addition se dissout assez rapidement. Après une demi-heure, le sulfate de méthyle a disparu. On neutralise à la phénolphthaléine (1,5 cm³ HCl n.), filtre de quelques flocons et concentre à petit volume dans le vide. La solution aqueuse est reprise ensuite 10 fois avec beaucoup d'éther acétique. Si la concentration a été poussée trop loin, il se forme pen-

dant l'extraction une cristallisation de méthylsulfate de sodium qu'on redissout par addition d'un peu d'eau. Par distillation de l'éther acétique on obtient une huile incolore qui ne tarde pas à cristalliser (3 gr. de produit brut fondant environ à 85°). Par reprise dans 50 parties d'éther bouillant et concentration au bain-marie jusqu'au début de la cristallisation, on obtient la di-méthoxyméthyl-dicétopipérazine (III) en paillettes incolores fondant à 99—100°, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'éther acétique et dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'éther. En solution aqueuse, qui est neutre au tournesol, la substance est parfaitement stable. L'acide chlorhydrique bouillant provoque une hydrolyse complète avec régénération de glycolle (chlorhydrate fondant à 165—166°, chlorhydrate de l'éther éthylique fondant à 144°).

0,1264 gr. de subst. ont donné 0,2213 gr. CO₂ et 0,0744 gr. H₂O

0,1212 gr. de subst. ont donné 15,1 cm³ N₂ (16°, 736 mm., KOH 1:3)

0,825 gr. de subst. dans 8,9 gr. d'eau, abaissement du point de congélation 0,91°

C₈H₁₄O₄N₂ Calculé C 47,49 H 6,99 N 13,86% P. M. 202

Trouvé „ 47,74 „ 6,59 „ 13,99% „ 195

Benzoylation: 1,4-di-benzoxyméthyl-2,5-dicétopipérazine.

0,5 gr. de di-oxyméthyl-dicétopipérazine et 1,3 gr. d'anhydride benzoïque (2 mol.) avec 2 gr. de pyridine sont chauffés une demi-heure au bain-marie. A mesure que la réaction s'accomplit, le produit d'addition se dissout. On verse le liquide devenu limpide dans 100 cm³ d'eau. Il se sépare une huile qui se prend en une masse dure. Après trituration dans l'eau on filtre et lave à l'eau et à l'éther. Par dissolution dans quelques cm³ de pyridine et addition d'alcool on obtient des cristaux dont le point de fusion de 182° ne change plus par recristallisation. Rendement en produit cristallisé deux fois, 0,6 gr. (50 % de la théorie).

Paillettes très brillantes, très solubles dans la pyridine, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau et l'éther. Par ébullition avec de la soude concentrée jusqu'à dissolution (quelques minutes) on a une hydrolyse complète.

0,1113 gr. de subst. ont donné 0,2572 gr. CO₂ et 0,0514 gr. H₂O

0,1487 gr. de subst. ont donné 10,1 cm³ N₂ (18°, 733 mm., KOH 1:3)

C₂₀H₁₈O₆N₂ Calculé C 62,79 H 4,76 N 7,33%

Trouvé „ 63,02 „ 5,16 „ 7,53%

Condensation avec la pipéridine:
1,4-di-pipéridométhyl-2,5-dicétopipérazine (IV).

On chauffe à reflux 0,5 gr. de di-oxyméthyl-dicétopipérazine avec 0,6 gr. de pipéridine et 5 gr. d'alcool méthylique. La solution devenue presque limpide est filtrée au bout d'une heure. Les cristaux obtenus par concentration et refroidissement sont séparés par décantation des eaux-mères huileuses et recristallisés dans de l'acétone. On obtient ainsi des losanges ou prismes qui peuvent atteindre plusieurs mm. de longueur, fondant à 156—157°, solubles dans l'eau, l'acétone et l'alcool méthylique. Par l'action de l'eau chaude ou par ébullition de la solution dans de l'alcool de 96% il y a hydrolyse en dicétopipérazine, aldéhyde et pipéridine. Rendement 0,65 gr. (56 % de la théorie).

0,1555 gr. de subst.	ont donné 0,3558 gr. CO ₂	et 0,1253 gr. H ₂ O
0,1032 gr. de subst.	ont donné 17,35 cm ³ N ₂	(24°, 726 mm., KOH 1:3)
C ₁₆ H ₂₈ O ₂ N ₄	Calculé C 62,25	H 9,15 N 18,17%
	Trouvé „ 62,45	„ 9,02 „ 17,98%

1,4-Di-chlorométhyl-2,5-dicétopipérazine (V).

Dans un mortier, on broye 6 gr. de pentachlorure de phosphore avec 5 gr. de tétrachlorure de carbone et 5 gr. de chlorure d'acétyle. A cette suspension on ajoute par petites portions 2 gr. de di-oxyméthyl-dicétopipérazine. La réaction se manifeste par un dégagement immédiat de gaz chlorhydrique, accompagné d'une légère élévation de température, ainsi que par la cristallisation du nouveau corps qui commence bientôt. Le dégagement de gaz terminé, on refroidit à -15° et on filtre à la trompe. Rendement en produit brut séché dans le vide 2,2 gr. (91 % de la théorie). On reprend à chaud dans 30 parties de chloroforme sec. La solution filtrée abandonne par évaporation dans le vide, à l'abri de l'humidité, de petits cristaux blancs et durs. Leur point de fusion, même après plusieurs cristallisations, n'est pas net; vers 140°, ils commencent à suinter pour fondre à environ 162° avec décomposition. Ils sont solubles sans altération dans le benzène, l'acétone, le chloroforme secs, l'acide acétique glacial à chaud, et un peu dans l'éther. En présence de corps à fonction hydroxyle non acide (eau, alcools) ainsi que de bases primaires ou secondaires, il y a réaction avec dégagement de gaz chlorhydrique. Le corps halogéné se dissout au premier moment dans la pyridine, la solution limpide se trouble très rapidement en laissant cristalliser le chlorhydrate d'une base quaternaire formé par addition de pyridine.

Analyse de la di-chlorométhyl-dicétopipérazine:

0,1168 gr. de subst. ont donné 14,6 cm³ N₂ (20°, 724 mm., KOH 1 : 3)

0,0414 gr. de subst. décomposés par l'eau sont équivalents à 3,68 cm³ AgNO₃ 0,1-n.

C₆H₈O₂N₂Cl₂ Calculé N 13,28 Cl 32,6%

Trouvé „ 13,55 „ 31,6%

Action des alcools sur la di-chlorométhyl-dicétopipérazine.

Lorsqu'on chauffe 0,5 gr. de dérivé halogéné avec 3 cm³ d'alcool méthylique au bain-marie, on constate la dissolution du solide avec dégagement de gaz chlorhydrique. Par refroidissement on obtient 0,56 gr. (86 % de la théorie) de la *1,4-di-méthoxyméthyl-2,5-dicétopipérazine (III)* fondant à 100°, identique au produit obtenu par méthylation de la di-oxyméthyl-dicétopipérazine.

Par l'action de l'alcool éthylique absolu, on obtient dans les mêmes conditions la *1,4-di-éthoxyméthyl-2,5-dicétopipérazine*, cristaux rhombiques fondant à 92—93°, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther.

0,1642 gr. de subst. ont donné 18,6 cm³ N₂ (18°, 723 mm., KOH 1 : 3)

C₁₀H₁₈O₄N₂ Calculé N 12,17%

Trouvé „ 12,34%

Condensation de la di-chlorométhyl-dicétopipérazine avec des dérivés aromatiques.

1,4-Di-benzyl-2,5-dicétopipérazine (VI).

On ajoute 0,5 gr. de di-chlorométhyl-dicétopipérazine dans 30 cm³ de benzène à 2 gr. de chlorure d'aluminium anhydre dans 60 gr. de sulfure de carbone. On chauffe à reflux jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique (15 heures). On décompose par addition de glace. Une partie du produit de la réaction se dépose en flocons bruns, l'évaporation de la couche organique fournit le reste. Par cristallisations répétées dans de l'alcool absolu bouillant, d'abord en présence de noir animal, on obtient 0,3 gr. (43 % de la théorie) de paillettes brillantes fondant à 173—174° et correspondant aux indications bibliographiques¹⁾.

0,0478 gr. de subst. ont donné 4,2 cm³ N₂ (24°, 728 mm., KOH 1 : 3)

C₁₈H₁₈O₂N₂ Calculé N 9,52%

Trouvé „ 9,37%

¹⁾ Mason et Winder, Soc. 65, 190 (1894); Mannich et Kuphal, B. 45, 317 (1912); Sasaki et Hashimoto, B. 54, 2688 (1921).

1,4-Di-naphtylméthyl-dicétopipérazine.

0,5 gr. de dérivé halogéné sont chauffés avec 3 gr. de naphthaline à 150—160°. Après fusion de la naphthaline il y a formation d'une solution homogène qui commence à dégager du gaz chlorhydrique vers 150°. Par addition d'un peu de cuivre, réduit d'après *Piccard*¹⁾, la réaction est accélérée considérablement. Le départ de gaz terminé, on ajoute 30 cm³ d'alcool absolu avant la solidification de la naphthaline. La solution filtrée est chauffée au bain-marie jusqu'à la volatilisation complète de la naphthaline. On obtient ainsi un résidu difficile à faire cristalliser. Par dissolution dans un peu de pyridine, addition de 20 cm³ d'alcool, puis d'eau jusqu'à la formation d'un trouble persistant on obtient, après repos de quelques heures, 0,6 gr. d'une poudre blanche, cristalline, fondant à 189—192°. Rendement 64 % de la théorie. C'est un corps très soluble dans la pyridine et l'acétone, soluble dans le benzène, le chloroforme et l'acide acétique glacial, insoluble dans l'eau. Les acides et les alcalis en solution aqueuse ne l'attaquent que difficilement.

0,1387 gr. de subst. ont donné 9,7 cm³ N₂ (23°, 728 mm, KOH 1 : 3)

C₂₆H₂₂O₂N₂ Calculé N 7,11 %

Trouvé „ 7,50 %

1,4-Di-β-oxy-α-naphtylméthyl-2,5-dicétopipérazine (VII).

0,5 gr. de dérivé halogéné et 1 gr. de β-naphtol dans 4 cm³ de benzène sont chauffés à reflux jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique (environ une heure). Une partie du produit de condensation cristallise pendant la réaction, le reste se dépose après refroidissement. On filtre et lave à l'alcool et à l'éther. On obtient de la sorte une poudre cristalline, peu colorée, fondant à 285—286° avec décomposition. Par recristallisation on obtient 0,9 gr. (89 % de la théorie) d'un produit incolore présentant le même point de fusion, soluble dans le phénol, le naphtol, la pyridine, très peu soluble dans les dissolvants ordinaires, soluble dans la soude ou la potasse caustiques diluées. La solution alcaline ne donne pas de colorant avec l'acide 1,7-naphtylamine-sulfonique diazoté.

0,2042 gr. de subst. ont donné 12,1 cm³ N₂ (23°, 729 mm, KOH 1 : 3)

C₂₆H₂₂O₄N₂ Calculé N 6,58 %

Trouvé „ 6,40 %

Dérivé dibenzoylé, d'après *Schotten-Baumann*. Par dissolution dans de la pyridine et addition d'alcool on obtient de fines aiguilles incolores, fondant à 267°—268°, solubles dans la pyridine, l'acide acétique glacial, l'anhydride acétique, peu solubles dans les autres dissolvants ordinaires, insolubles dans l'alcali dilué.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ Helv. 5, 147 (1922).

Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsäure

von

A. Jung.

(15. VII. 22.)

Es gibt wohl keinen Stoff in der physiologischen Chemie, vielleicht sogar in der ganzen Chemie, über dessen Löslichkeit eine so umfangreiche Literatur existiert, wie über diejenige der Harnsäure; wohl aus dem Grund, weil eine sehr verbreitete Stoffwechselstörung, die Gicht, mit der Harnsäureabscheidung einhergeht und man sie durch „Harnsäurelösungsmittel“ therapeutisch zu beeinflussen sucht.

Leider sind die meisten Untersuchungen, namentlich die von Klinikern und Biologen, unter wenig durchsichtigen Versuchsbedingungen ausgeführt und infolge der Variabilität der vielen in Betracht kommenden Faktoren nichts weniger als einwandfrei. Wie fehlerhaft auch Befunde aus neuerer Zeit sind, mag die Angabe illustrieren, dass *Smale*¹⁾ 1895 eine Löslichkeit der Harnsäure von 1 : 2400 bei 40° fand, während *W. His* und *Th. Paul*²⁾ sie als 1 : 39480 bei 18° einwandfrei feststellten.

Die folgenden Versuche gelten der biologisch wichtigen Frage, ob geringe Schwankungen der Alkaleszenz um den Neutralpunkt herum, so wie wir sie jetzt durch Puffersysteme leicht und sicher herstellen können, erhebliche Änderungen in der Löslichkeit der Harnsäure bedingen; dabei wurden aber, wie aus folgendem hervorgeht, auch einige weitere Befunde für das Verhalten der Harnsäure in Lösungen gewonnen.

Auf die Literatur, deren Umfang in keinem Verhältnis zu ihrem Wert steht, einzugehen, erübrigt sich, da eine Reihe von Zusammenstellungen auch aus neuester Zeit vorliegt. Hervorgehoben sei nur aus älterer Zeit als für die vorliegende Frage wichtige Arbeiten die von *C. Voit* und *Hofmann*³⁾, ferner die von *W. Roberts*⁴⁾, *Johns* und

¹⁾ Zentrbl. f. Physiol. (1895).

²⁾ H. 31, 1 (1900).

³⁾ Ber. d. K. Bayr. Akad. d. W. 1867, 279.

⁴⁾ S. Kohler, Ergeb. d. inn. Med. 17, 473 (1919).

E. Pfeiffer, *Ringer*¹⁾ und *Kohler*²⁾ waren unseres Wissens dann die ersten, die, unabhängig voneinander, systematisch die Löslichkeit der Harnsäure bei wechselnder Wasserstoffionenkonzentration untersuchten. Die Resultate *Ringers* scheinen aber keine einheitliche Kurve ergeben zu haben und vor allen Dingen war unseres Erachtens die Streuung ziemlich gross.

Kohler richtete sein Augenmerk hauptsächlich auf den Bodensatz und das Verhältnis von Harnsäure zu Urat und stellte dessen Abhängigkeit von der Wasserstoff-, Natrium- und Harnsäureionenkonzentration fest.

1. Versuchsreihe.

Die Versuchsanordnung war folgende: Zu einem Puffergemisch von einem bestimmten p_H wurde Harnsäure im Überschuss zugegeben, anderthalb bis zwei Stunden im Schüttelapparat kräftig geschüttelt, sofort oder meistens nach ein bis drei Tagen abfiltriert. Bestimmt wurde die im Filtrat vorhandene Harnsäure. Alle Versuche fanden bei etwa 22° C statt.

Als Puffergemische wurden verwendet:

0,1-n. Na-Acetat +	0,1-n. Essigsäure	($p_H = 3,24-6,30$)
0,067-m. KH_2PO_4 +	0,067-m. Na_2HPO_4	($p_H = 5,6-8,2$)
0,1-m. Borax +	0,2-m. Borsäure	($p_H = 6,77-9,24$)
(19,1 gr/L)		
0,1-m. Borax +	0,1-m. Natronlauge	($p_H = 9,44-11,08$)

Wir machten zuerst einen Vorversuch mit Acetat- und Phosphatpuffer von $p_H = 3,24-7,38$.

Versuch Nr. 57. 2,0 cm³ 0,067-m. KH_2PO_4 , 8,0 cm³ 0,067-m. Na_2HPO_4 , $p_H = 7,381$.

Mit überschüssiger Harnsäure zwei Stunden geschüttelt. Dann blieb der Versuch, wie die folgenden (58-67) vier Tage stehen mit gutem Korkverschluss. Im Filtrat wurde gefunden:

In 1 cm³ 1,025 mgr Harnsäure.

Nr. 58. 3,0 cm³ KH_2PO_4 , 7,0 cm³ Na_2HPO_4 , $p_H = 7,168$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,666 mgr Harnsäure.

Nr. 59. 5,0 cm³ KH_2PO_4 , 5,0 cm³ Na_2HPO_4 , $p_H = 6,813$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,36 mgr Harnsäure.

Nr. 60. 7,0 cm³ KH_2PO_4 , 3,0 cm³ Na_2HPO_4 , $p_H = 6,468$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,083 mgr Harnsäure.

¹⁾ Berl. klin. Wochenschr. **40**, 913 (1894).

²⁾ *Kohler*, *Ergeb. d. inn. Med.* **17**, 473 (1919).

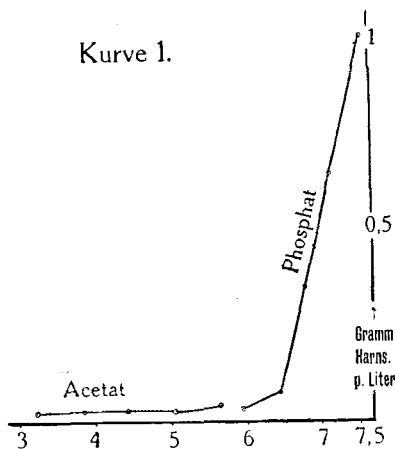
- Nr. 61. 9,0 cm³ KH₂PO₄, 1,0 cm³ Na₂HPO₄, p_H = 5,906.
In 1 cm³ Filtrat: 0,036 mgr Harnsäure.
- Nr. 63. 8,89 cm³ Acetat, 1,11 cm³ Essigsäure p_H = 5,66.
In 1 cm³ Filtrat: 0,0455 mgr Harnsäure.
- Nr. 64. 6,67 cm³ Acetat, 3,33 cm³ Essigsäure, p_H = 5,05.
In 1 cm³ Filtrat: 0,0333 mgr Harnsäure.
- Nr. 65. 3,33 cm³ Acetat, 6,67 cm³ Essigsäure, p_H = 4,44.
In 1 cm³ Filtrat: 0,0312 mgr Harnsäure.
- Nr. 66. 1,11 cm³ Acetat, 8,89 cm³ Essigsäure, p_H = 3,84.
In 1 cm³ Filtrat: 0,0297 mgr Harnsäure.
- Nr. 67. 0,3 cm³ Acetat, 9,7 cm³ Essigsäure, p_H = 3,24.
In 1 cm³ Filtrat: 0,0271 mgr Harnsäure.

Die Versuche sind in Tabelle I und Kurve 1 zusammengestellt:

Tabelle I.

Versuch Nr.	p _H	gr/Liter	1 gr in x gr Lösungsmittel	1 Mol. in L.
57	7,381	1,025	1 : 975,5	163,9
58	7,168	0,666	1 : 1 502	252,2
59	6,813	0,36	1 : 2 778	466,7
60	6,468	0,083	1 : 11 920	2002
61	5,906	0,036	1 : 27 780	4666
63	5,66	0,0455	1 : 22 030	3701
64	5,05	0,0333	1 : 30 030	5045
65	4,44	0,0312	1 : 32 050	5385
66	3,84	0,0297	1 : 33 670	5656
67	3,24	0,0271	1 : 36 900	6199

Kurve 1.



Die Kurven fallen also nicht ganz zusammen. Wir setzten daher eine neue Reihe an, um zu sehen, ob sich die vorige Versuchsreihe bestätigt.

2. Versuchsreihe.

Die Versuche wurden alle mit überschüssiger Harnsäure andert-halb Stunden geschüttelt. Nr. 77—86 nach zwei Tagen abfiltriert und bestimmt, die übrigen nach drei Tagen.

Versuch Nr. 77. 8,0 cm³ 0.1-n. Natriumacetatlösung, 2,0 cm³ 0.1-n. Essigsäure-lösung, $p_H = 5,35$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,045 mgr Harnsäure.

Nr. 78. 8,89 cm³ Acetat, 1,11 cm³ Essigsäure, $p_H = 5,66$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,065 mgr Harnsäure.

Nr. 79. 9,1 cm³ Acetat, 0,9 cm³ Essigsäure, $p_H = 5,75$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,06 mgr Harnsäure.

Nr. 80. 9,24 cm³ Acetat, 0,76 cm³ Essigsäure, $p_H = 5,8$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,063 mgr Harnsäure.

Nr. 81. 9,52 cm³ Acetat, 0,48 cm³ Essigsäure, $p_H = 5,9$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,111 mgr Harnsäure.

Nr. 82. 9,65 cm³ Acetat, 0,35 cm³ Essigsäure, $p_H = 5,95$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,125 mgr Harnsäure.

Nr. 83. 9,74 cm³ Acetat, 0,26 cm³ Essigsäure, $p_H = 6,0$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,142 mgr Harnsäure.

Nr. 84. 9,81 cm³ Acetat, 0,19 cm³ Essigsäure, $p_H = 6,10$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,192 mgr Harnsäure.

Nr. 85. 9,84 cm³ Acetat, 0,16 cm³ Essigsäure, $p_H = 6,2$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,217 mgr Harnsäure.

Nr. 86. 9,88 cm³ Acetat, 0,12 cm³ Essigsäure, $p_H = 6,3$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,25 mgr Harnsäure.

Nr. 87. 9,5 cm³ prim. Phosphat, 0,5 cm³ sek. Phosph. $p_H = 5,6$.

Im Filtrat waren nur Spuren von Harnsäure vorhanden, die wir nicht genau bestimmen konnten.

Nr. 88. 9,2 cm³ prim. Phosph., 0,8 cm³ sek. Phosph. $p_H = 5,8$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,0112 mgr Harnsäure.

Nr. 89. 8,78 cm³ prim. Phosph., 1,22 cm³ sek. Phosph. $p_H = 6,0$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,062 mgr Harnsäure.

Nr. 90. 8,16 cm³ prim. Phosph., 1,84 cm³ sek. Phosph. $p_H = 6,2$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,097 mgr Harnsäure.

Nr. 91. 7,34 cm³ prim. Phosph., 2,66 cm³ sek. Phosph. $p_H = 6,4$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,166 mgr Harnsäure.

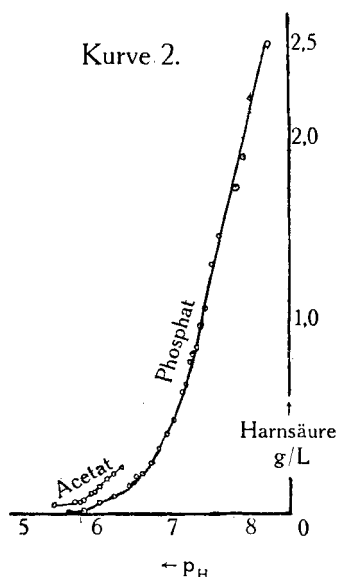
- Nr. 92. 6,86 cm³ prim. Phosph., 3,14 cm³ sek. Phosph. p_H = 6,5.
In 1 cm³ Filtrat: 0,2 mgr Harnsäure.
- Nr. 93. 6,27 cm³ prim. Phosph., 3,73 cm³ sek. Phosph. p_H = 6,6.
In 1 cm³ Filtrat: 0,217 mgr Harnsäure.
- Nr. 94. 5,7 cm³ prim. Phosph., 4,3 cm³ sek. Phosph. p_H = 6,7.
In 1 cm³ Filtrat: 0,27 mgr Harnsäure.
- Nr. 95. 5,08 cm³ prim. Phosph., 4,92 cm³ sek. Phosph. p_H = 6,8.
In 1 cm³ Filtrat: 0,357 mgr Harnsäure.
- Nr. 96. 4,46 cm³ prim. Phosph., 5,54 cm³ sek. Phosph. p_H = 6,9.
In 1 cm³ Filtrat: 0,435 mgr Harnsäure.
- Nr. 97. 3,87 cm³ prim. Phosph., 6,13 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,0.
In 1 cm³ Filtrat: 0,5 mgr Harnsäure.
- Nr. 98. 3,31 cm³ prim. Phosph., 6,69 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,1.
In 1 cm³ Filtrat: 0,645 mgr Harnsäure.
- Nr. 99. 3,01 cm³ prim. Phosph., 6,99 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,15.
In 1 cm³ Filtrat: 0,69 mgr Harnsäure.
- Nr. 100. 2,74 cm³ prim. Phosph., 7,26 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,2.
In 1 cm³ Filtrat: 0,816 mgr Harnsäure.
- Nr. 101. 2,45 cm³ prim. Phosph., 7,55 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,25.
In 1 cm³ Filtrat: 0,851 mgr Harnsäure.
- Nr. 102. 2,24 cm³ prim. Phosph., 7,76 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,3.
In 1 cm³ Filtrat: 0,888 mgr Harnsäure.
- Nr. 103. 2,01 cm³ prim. Phosph., 7,99 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,35.
In 1 cm³ Filtrat: 1,0 mgr Harnsäure.
- Nr. 104. 1,82 cm³ prim. Phosph., 8,18 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,4.
In 1 cm³ Filtrat: 1,1 mgr Harnsäure.
- Nr. 105. 1,47 cm³ prim. Phosph., 8,53 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,5.
In 1 cm³ Filtrat: 1,33 mgr Harnsäure.
- Nr. 106. 1,14 cm³ prim. Phosph., 8,86 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,6.
In 1 cm³ Filtrat: 1,48 mgr Harnsäure.
- Nr. 123. 1,14 cm³ prim. Phosph., 8,86 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,6.
In 1 cm³ Filtrat: 1,48 mgr Harnsäure.
- Nr. 124. 0,64 cm³ prim. Phosph., 9,36 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,8.
In 1 cm³ Filtrat: 1,74 mgr Harnsäure.
- Nr. 125. 0,44 cm³ prim. Phosph., 9,56 cm³ sek. Phosph. p_H = 7,9.
In 1 cm³ Filtrat: 1,905 mgr Harnsäure.
- Nr. 126. 0,3 cm³ prim. Phosph., 9,7 cm³ sek. Phosph. p_H = 8,0.
In 1 cm³ Filtrat: 2,22 mgr Harnsäure.
- Nr. 127. 0,18 cm³ prim. Phosph., 9,82 cm³ sek. Phosph. p_H = 8,1.
In 1 cm³ Filtrat: 1,66 mgr Harnsäure.
- Nr. 128. 0,08 cm³ prim. Phosph., 9,92 cm³ sek. Phosph. p_H = 8,2.
In 1 cm³ Filtrat: 2,50 mgr Harnsäure.

Die Versuche sind in Kurve 2 und Tabelle II zusammengefasst:

Tabelle II.

Versuch Nr.	PH	gr/Liter	1 gr in x gr Lösungsmittel	1 Mol. in L.
77	5,35	0,045	1: 22 220	3 733,5
78	5,66	0,065	1: 15 385	2 585
79	5,75	0,060	1: 16 665	2 800
80	5,80	0,063	1: 15 875	2 667
81	5,90	0,111	1: 9 009	1 513,7
82	5,95	0,125	1: 8 000	1 344
83	6,00	0,142	1: 7 042	1 183
84	6,10	0,192	1: 5 208	875
85	6,20	0,217	1: 4 608	774,2
86	6,30	0,25	1: 4 000	672
87	5,6	ca. 0,005	1: 200 000	33 600
88	5,8	0,0112	1: 89 280	15 000
89	6,0	0,062	1: 16 130	2 710
90	6,2	0,097	1: 10 310	1 732
91	6,4	0,166	1: 6 024	1 012
92	6,5	0,2	1: 5 000	840
93	6,6	0,217	1: 4 608	774,2
94	6,7	0,27	1: 3 704	622,2
95	6,8	0,357	1: 2 801	470,6
96	6,9	0,435	1: 2 299	386,2
97	7,0	0,5	1: 2 000	336
98	7,1	0,645	1: 1 550	260,5
99	7,15	0,69	1: 1 450	243,5
100	7,2	0,816	1: 1 225	205,9
101	7,25	0,851	1: 1 175	197,4
102	7,3	0,888	1: 1 126	189,6
103	7,35	1,000	1: 1 000	168
104	7,4	1,1	1: 909,1	157,7
105	7,5	1,33	1: 751,9	126,3
106	7,6	1,48	1: 675,7	113,5
123	7,6	1,48	1: 675,7	113,5
124	7,8	1,74	1: 574,7	96,5
125	7,9	1,905	1: 525	88,2
126	8,0	2,22	1: 450,4	75,7
127	8,1	1,60	1: 625	105
128	8,2	2,50	1: 400	67,2

Wir haben also in Reihe 2 eine Bestätigung unserer Vorversuche gefunden, die Phosphat- und die Acetatkurve sind jedoch wieder



nicht ganz zusammengefallen, was auf den verschiedenen Gehalt an Na- resp. K-Ionen zurückgeführt werden kann. Die Phosphatkurve zeigt auch insofern eine Unregelmässigkeit, als sie von $p_H = 7,6$ an abbiegt, sich die Löslichkeitszunahme also vermindert. Es wird anzunehmen sein, dass der relativ hohe Gehalt an Na-Ionen die Bildung und den Ausfall von Biurat oder einer anderen Harnsäureverbindung begünstigt.

Um zu sehen, ob sich die Lösungen nachträglich noch veränderten, liessen wir die Versuche 123—128 in gut verschlossenem Zustand 14 Tage stehen. Es trat nach fünf Tagen eine leichte Opalescenz auf, die nach und nach stärker wurde, bis sich ein geringer Niederschlag absetzte. Die Versuche wurden dann nochmals auf ihren Harnsäuregehalt und auf die Wasserstoffionenkonzentration geprüft und wir fanden folgende Werte:

Tabelle III.

Versuch Nr.	Harnsäure 24 Stunden nach d. Schütteln	14 Tage später	p_H (zuerst)	p_H (nachher)
124	1,74	0,2	7,8	7,55
125	1,905	1,0	7,9	7,7
126	2,222	0,8	8,00	7,15
127	1,60	0,015	8,10	7,3
128	2,50	0,005	8,20	8,0

In den Versuchen 124, 125 und 128 ist die Harnsäure jedenfalls als Biurat ausgefallen, in den anderen beiden jedoch ist die p_H -Verminderung bedeutend grösser, als dem Ausfall als Biurat entsprechen würde. Wir werden später noch auf diese Erscheinungen zurückkommen.

Da *Gudzent*¹⁾ nachgewiesen hatte, dass der Sättigungsgrad mit der Schüttelzeit abnimmt und nach einem Maximum bei 1—2stündigem Schütteln einem Minimum zustrebt, und *Kohler*²⁾ festgestellt hatte, dass dabei auch die Menge des Bodensatzes eine Rolle spielte, interessierte es uns, ob durch längeres Schütteln ähnliche Werte erhalten würden, wie durch langes Stehen. Wir brachten daher die Versuche Nr. 104, 105 und 123 mit ziemlich starkem Bodensatz von Harnsäure in den Schüttelapparat und liessen 70 Stunden kräftig schütteln.

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Nach 1½ Stunden Schütteln	Nach weiteren 70 Stunden Schütteln
104	1,1	0,7
105	1,33	0,308
123	1,48	0,93

Wir erhielten also ähnliche Resultate, wie in den Versuchen 124 bis 126 nach 14tägigem Stehen.

3. Versuchsreihe.

Um zu sehen, ob ein neues Puffergemisch wieder eine eigene Kurve habe, setzten wir eine neue Versuchsreihe an mit Borax-Borsäure als Puffergemisch. Wir hatten hier zugleich ein Mittel, die Phosphatkurve in den alkalischen Teil fortzusetzen.

Die Versuche wurden wieder anderthalb Stunden im Schüttelapparat kräftig geschüttelt, nach zwei Tagen abfiltriert und bestimmt.

Versuch Nr. 68. 0,3 cm³ Boraxlösung, 9,7 cm³ Boraxsäurelösung, $p_H = 6,77$.

In 1 cm³ Filtrat: 0,37 mgr Harnsäure.

Der Wert stimmt gut mit dem in Versuch 95 erhaltenen überein.

¹⁾ *Gudzent*, H. 56, 150 (1908); 60, 25, 38 (1909); 63, 455 (1909).

²⁾ *Kohler*, *Ergeb. d. inn. Med.* 17, 473 (1919).

- Nr. 69. 0,6 cm³ Borax, 9,4 cm³ Borsäure, pH = 7,09.
In 1 cm³ Filtrat: 0,59 mgr Harnsäure. Vergl. 97 und 98!
- Nr. 71. 1,5 cm³ Borax, 8,5 cm³ Borsäure, pH = 7,6.
In 1 cm³ Filtrat: 1,54 mgr Harnsäure gleich wie in Nr. 106 und 123.
- Nr. 108. 2,0 cm³ Borax, 8,0 cm³ Borsäure, pH = 7,78. Wie die folgenden Versuche 1½ Stunden geschüttelt, nach 24 Stunden abfiltriert und bestimmt.
In 1 cm³ Filtrat: 2,08 mgr Harnsäure.
- Nr. 109. 2,15 cm³ Borax, 7,85 cm³ Borsäure, pH = 7,83.
In 1 cm³ Filtrat: 2,17 mgr Harnsäure.
- Nr. 110. 2,3 cm³ Borax, 7,7 cm³ Borsäure, pH = 7,88.
In 1 cm³ Filtrat: 2,5 mgr Harnsäure.
- Nr. 111. 2,5 cm³ Borax, 7,5 cm³ Borsäure, pH = 7,94.
In 1 cm³ Filtrat: 2,85 mgr Harnsäure.
- Nr. 112. 3,0 cm³ Borax, 7,0 cm³ Borsäure, pH = 8,08.
In 1 cm³ Filtrat: 3,44 mgr Harnsäure.
- Nr. 113. 3,5 cm³ Borax, 6,5 cm³ Borsäure, pH = 8,20.
In 1 cm³ Filtrat: 3,77 mgr Harnsäure.
- Nr. 114. 4,0 cm³ Borax, 6,0 cm³ Borsäure, pH = 8,31.
In 1 cm³ Filtrat: 4,347 mgr Harnsäure.
- Nr. 115. 4,5 cm³ Borax, 5,5 cm³ Borsäure, pH = 8,41.
In 1 cm³ Filtrat: 4,76 mgr Harnsäure.
- Nr. 116. 5,0 cm³ Borax, 5,0 cm³ Borsäure, pH = 8,51.
In 1 cm³ Filtrat: 5,26 mgr Harnsäure.
- Nr. 117. 5,5 cm³ Borax, 4,5 cm³ Borsäure, pH = 8,60.
In 1 cm³ Filtrat: 5,8 mgr Harnsäure.
- Nr. 118. 6,0 cm³ Borax, 4,0 cm³ Borsäure, pH = 8,69.
In 1 cm³ Filtrat: 6,25 mgr Harnsäure.
Nach 3 × 24 Stunden stellte sich ein voluminöser Niederschlag ein, zugleich sank der Wert der gelösten Harnsäure auf 0,333 mgr/cm³.
- Nr. 119. 7,0 cm³ Borax, 3,0 cm³ Borsäure, pH = 8,84.
In 1 cm³ Filtrat: 3,84 mgr Harnsäure.
- Nr. 120. 8,0 cm³ Borax, 2,0 cm³ Borsäure, pH = 8,98.
In 1 cm³ Filtrat: 3,57 mgr Harnsäure.
- Nr. 121. 9,0 cm³ Borax, 1,0 cm³ Borsäure, pH = 9,11.
In 1 cm³ Filtrat: 0,322 mgr Harnsäure.
- Nr. 131. 8,0 cm³ Borax, 2,0 cm³ 0.1-n. NaOH, pH = 9,44.
Da schon beim blossen Umschütteln ein dicker Niederschlag entstand, wurden die Versuche 131 – 134 nicht in den Schüttelapparat gebracht, sondern sogleich abfiltriert und bestimmt.
In 1 cm³ Filtrat: 0,833 mgr Harnsäure.

- Nr. 132. 7,0 cm³ Borax, 3,0 cm³ 0.1-n. NaOH, p_H = 9,67.
 In 1 cm³ Filtrat: 2,35 mgr Harnsäure.
 Nr. 133. 6,0 cm³ Borax, 4,0 cm³ 0.1-n. NaOH, p_H = 9,975.
 In 1 cm³ Filtrat: 2,22 mgr Harnsäure.
 Nr. 134. 5,0 cm³ Borax, 5,0 cm³ 0.1-n. NaOH, p_H = 11,08.
 In 1 cm³ Filtrat: 1,0 mgr Harnsäure.

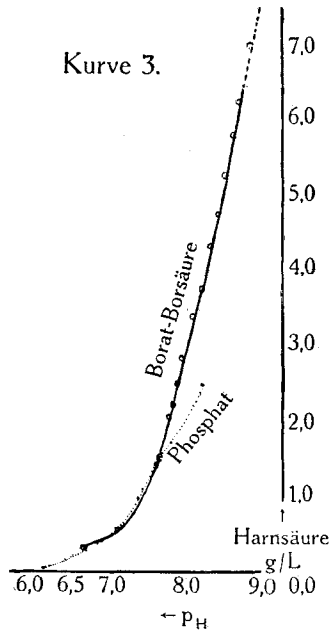
Bei allen Versuchen, deren p_H höher war als 8,69, entstand schon während des Schüttelns ein voluminöser Niederschlag, der sowohl die gelöste Harnsäuremenge stark zurückgehen, als auch parallel damit eine starke p_H-Verminderung eintreten liess. Diese Niederschlagsbildung dehnte sich in den folgenden 14 Tagen auf die ganze Boratreihe aus (wie auf die Versuche der Phosphatreihe von p_H = 7,6 an). In Tabelle V und Kurve 3 sind die Versuche übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle V.

Nr.	p _H	gr/L	1 gr in x gr Lösungs- mittel	1 Mol. in L	nach 14 Tagen p _H	gr/L (Harns.)
68	6,77	0,37	1: 2 703	454		
69	7,09	0,59	1: 1 695	284,8		
71	7,60	1,54	1: 649,3	109		
108	7,78	2,08	1: 480,8	80,7		
109	7,83	2,17	1: 460,8	77,4	7,78	1,6
110	7,88	2,5	1: 400	67,2	7,8	1,66
111	7,94	2,85	1: 350,9	59		
112	8,08	3,44	1: 290,7	48,8	7,9	1,81
113	8,20	3,77	1: 265,3	44,5	8,1	2,1
114	8,31	4,347	1: 230	38,6		
115	8,41	4,76	1: 210	35,3	8,0	0,188
116	8,51	5,26	1: 190	31,9	8,05	0,1
117	8,60	5,8	1: 172,4	28,9	6,90	0,454
118	8,69	6,25	1: 160	26,9	7,7	0,166
119	8,84	3,84			7,75	0,4
120	8,98	3,57			7,9	0,37
121	9,11	0,322			8,0	0,285
131	9,44	0,833			7,98	
133	9,975	2,22			7,78	
134	11,08	1,0			7,2	

Wie aus den Versuchsprotokollen sowohl als auch aus den Tabellen und Kurven klar hervorgeht, ist die Wasserstoffionenkonzentration von sehr grosser Bedeutung für die Löslichkeit der Harnsäure, nament-

lich um den Neutralpunkt herum. So steigt z. B. die in einem Liter gelöste Menge von 0,59 gr bei $p_H = 7,09$ auf 1,54 gr bei $p_H = 7,6$. Die normale Menge im menschlichen Blut beträgt 0,01—0,04 gr, doch steigt sie gelegentlich bis auf 0,143 gr.



Wie schon erwähnt, nahm man bisher an, dass die Anionen für die Löslichkeit ganz gleichgültig sind. Das erscheint aber unwahrscheinlich, da bei den meisten dieser Lösungsversuche Puffersubstanzen verwendet waren, deren *Anionen den Zentralkomplex von Molekelverbindungen* bilden können. Das tut sowohl die Borsäure als auch die Phosphorsäure. Es ist daher sehr wohl möglich, dass die enorm ansteigende Löslichkeit auf die *Bildung solcher komplexer Salze* zurückzuführen ist. Ob auch im Niederschlag solche komplexe Salze vorhanden sind, wie es nach den Untersuchungen von *E. Pfeiffer*¹⁾ möglich wäre, lassen wir vorläufig dahin gestellt. Jedenfalls ist aber der nach längerem Stehen eintretende Niederschlag entweder auf die Zersetzung der komplexen Salze und die Bildung von Biurat zurückzuführen oder auf das Ausfallen der komplexen Salze mit dem Biurat.

¹⁾ Berl. klin. Wochenschrift 40, 913, 934 (1894).

Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, dass die alte Anschauung, dass sich die Harnsäure im Harn und in den Körpersäften als Doppelsalz z. B. Biurat-Biphosphat befindet, in dem Sinne zu Recht besteht, dass sie als komplexes Salz, ähnlich der Phosphor- resp. Bormolybdänsäure kreist.

Die Annahme, dass die Harnsäure mit geeigneten Molekeln komplexe Verbindungen eingehen kann, was durch obige Versuche für Phosphate und Borate erwiesen zu sein scheint, ist geeignet, auf eine Reihe biologischer Tatsachen Licht zu werfen; denn seit *Minkowski* nehmen die besten Kenner des Purinstoffwechsels (*Thannhauser*, *Bass*, *Benedict*, *Bernstein*¹⁾ an, dass sich im Blute neben freier auch „gebundene“ Harnsäure befindet, die im Mittel 51% der gesamten Harnsäure beträgt. Damit erklärt sich auch das verschiedene Verhalten der Säure je nach ihrer „Zustandsform“ gegenüber Farbstoffkolloiden; die grossen Molekelkomplexe verhalten sich bezüglich Adsorption, Oberflächenerscheinungen usw. natürlich anders als die Harnsäure selbst und deren Salze. Leider wird dadurch die Frage der Löslichkeit der Harnsäure, deren Natriumsalz auch schwer löslich ist und vielleicht in zwei tautomeren Modifikationen existiert, leicht aussalzbar und hydrolysierbar ist (*Kanitz*)²⁾ von einer kaum mehr übersehbaren Kompliziertheit.

Dass nicht in allen Versuchen nur Natriumbiurat ausgefallen sein kann, zeigt sich ganz offensichtlich durch die nachträglichen p_H -Bestimmungen. (Vergl. Tab. III und V.)

Wenn wir berechnen, um wieviel das p_H bei einzelnen Versuchen gesunken sein muss, wenn die „Harnsäure“ als Natriumbiurat ausfiel, so ergibt dies folgendes:

Versuch Nr. 112. In der ursprünglichen Lösung 3 cm³ Boraxlösung (19,1 gr im Liter) auf 10 cm³ Lösung, also 1,305 mgr Na pro cm³. Für die Bildung von Biurat mit 1,63 mgr Harnsäure werden gebraucht 0,2245 mgr Na. Es bleiben noch in Lösung 1,085 mgr/cm³ Na, die 2,484 cm³ Boraxlösung, also $p_H = 7,9$ entsprechen. Bestimmt: 79. Der Niederschlag wird also aus Biurat bestehen.

Nr. 113. 3,5 cm³ Boraxlösung auf 10 cm³ Lösung = 1,522 mgr/cm³
 Mit 1,67 mgr Harnsäure ausgefallen: 0,230 mgr/cm³ Na
 Im Filtrat: 1,292 mgr/cm³ „
 die 2,974 cm³ Boraxlösung, also $p_H = 8,07$ entsprechen.
 Bestimmt: $p_H = 8,1$. Der Niederschlag wird aus Biurat bestehen.

¹⁾ Bio. Z. **106**, 190 (1921).

²⁾ H. **116**, 96 (1921).

- Nr. 115. 4,5 cm³ Boraxlösung auf 10 cm³ Lösung = 1,957 mgr/cm³ Na
Mit 4,72 mgr Harnsäure ausgefallen: 0,6153 mgr/cm³ „
Im Filtrat: 1,3417 mgr/cm³ „
die 3,0846 cm³ Boraxlösung, also p_H = 8,1 entsprechen. Be-
stimmt: p_H = 8,0. Der Niederschlag wird in der Hauptsache
aus Biurat bestehen.
- Nr. 116. 5 cm³ Boraxlösung auf 10 cm³ Lösung = 2,1748 mgr/cm³ Na
Mit 5,16 mgr Harnsäure ausgefallen: 0,7106 mgr/cm³ „
Im Filtrat: 1,4642 mgr/cm³ „
die 3,366 cm³ Boraxlösung, also p_H = 8,14 entsprechen. Be-
stimmt: p_H = 8,05. Der Niederschlag wird auch hier in der
Hauptsache aus Biurat bestehen. Doch ist der Mangel an Na-
Ionen in der Lösung schon grösser.
- Nr. 118. 6 cm³ Boraxlösung auf 10 cm³ Lösung = 2,61 mgr/cm³ Na
Mit 6,084 mgr Harnsäure ausgefallen: 0,8379 mgr/cm³ „
Im Filtrat: 1,7721 mgr/cm³ „
die 4,0736 cm³ Boraxlösung, also p_H = 8,33 entsprechen. Be-
stimmt: 7,7.
Hier muss mehr Natriumion ausgefallen sein als der Bildung
des Biurats entspricht.
- Nr. 119. 7,0 cm³ Boraxlösung auf 10 cm³ Lösung = 3,044 mgr/cm³ Na
Mit 6,35 mgr Harnsäure ausgefallen: 0,8745 mgr/cm³ „
Im Filtrat: 2,1695 mgr/cm³ „
2,1695 mgr Na entsprechen 4,99 cm³ Boraxlösung, also p_H = 8,5.
Bestimmt: p_H = 7,75. Der Na-Ionenmangel im Filtrat ist also
noch grösser als im vorigen Versuch.

Ebenso ist in den Versuchen 120—122, 126 und 127 die p_H-Ver-
minderung bedeutend grösser, als dem Ausfall der „Harnsäure“ als
Biurat entsprechen würde.

Wir müssen also damit rechnen, dass in stärker alkalischen Lö-
sungen, in denen die Na-Ionen überwiegen, die Harnsäure nicht ein-
fach als Biurat ausfällt, sondern kompliziertere Verbindungen eine
Rolle spielen. Da wir vorläufig auf die Analyse des Bodensatzes ver-
zichteten, wollen wir hier nicht näher darauf eintreten, wollen aber
doch noch bemerken, dass in den Versuchen 131 und 133, bei denen
ebenfalls eine starke p_H-Verminderung eingetreten war, Borsäure-
bestimmungen vorgenommen wurden, die ergaben, dass nur Spuren
von Borsäure ausgefallen sein können. Es kann sich also nicht um
ein Doppelsalz wie Biurat-Borax handeln, sondern höchstens um ein
komplexes Borsäuresalz ähnlich der Bormolybdänsäure. *Jedenfalls
lehren diese Versuche, dass auch die kolloiden Harnsäurelösungen typisch
die Eigenschaft des „Alterns“ zeigen.*

Interessant ist es auch, dass sich die Harnsäure aus ihren Lösungen quantitativ durch Tierkohle entfernen lässt. Es scheint aber, dass nicht bloss die Harnsäure, sondern auch ihre Salze adsorbiert werden, da bei allen Tierkohleversuchen das p_H sank oder doch unverändert blieb.

Wir setzten zwei Tierkohleversuchsreihen an. Die erste mit Phosphatpuffer, die wir zu dem Zwecke hergestellt hatten, indem wir sie, wie in der ersten und zweiten Versuchsreihe anderthalb Stunden mit überschüssiger Harnsäure schüttelten, mit Bodensatz 14 Stunden stehen liessen, abfiltrierten und mit reichlichem Tierkohlezusatz eine Stunde kräftig schüttelten. Es war nirgends mehr eine Spur von Harnsäure festzustellen, während in Parallelversuchen ohne Tierkohle die gleichen Werte gefunden wurden, wie in den Reihen 1 und 2. Die p_H -Bestimmungen mit Indikatoren ergaben eine schwache p_H -Verminderung. Ein Versuch ohne Harnsäure zeigte keine p_H -Veränderung durch das Schütteln mit Tierkohle.

Tabelle VI.

Versuch Nr.	p_H zuerst	p_H nachher	Harnsäure	
			zuerst	nachher
141	6,0	6,0	0,062	—
142	6,5	6,45	0,2	—
143	6,8	6,75	0,375	—
144	7,0	6,95	0,5	—
145	7,2	7,1	0,816	—
146	7,355	7,25	1,0	—
147	7,5	7,45	1,33	—
148	7,355	7,355	—	—
150	7,355	7,30	1,0	1,0 (ohne Tierk.)

Die andere Reihe, die mit Tierkohle geschüttelt wurde, bestand aus den Versuchen der Boratreihe 3, die also bereits 14 Tage gestanden hatten und deren p_H und Harnsäuregehalt kurz vorher nochmals bestimmt worden waren. Auch hier war nach Schütteln mit reichlichem Tierkohlezusatz keine Harnsäure mehr nachzuweisen. Das p_H war aber, mit Ausnahme von Nr. 117, wo sich vorher schon eine besonders starke Verminderung gezeigt hatte (siehe Tabelle V), durchwegs weiter gesunken.

Tabelle VII.

Versuch Nr.	p _H (14 Tage gestanden)		Harnsäure	
	zuerst	nachher	zuerst	nachher
109	7,78		1,6	—
110	7,8		1,66	—
112	7,9	7,5	1,81	—
113	8,1		2,1	—
115	8,0	7,7	0,188	—
116	8,05	7,7	0,1	—

Die stärkere p_H-Verminderung lässt sich vielleicht auch hier dadurch erklären, dass die komplexen Salze adsorbiert werden.

Zusammenfassung.

1. Die Wasserstoffionenkonzentration ist von grossem Einfluss auf die Löslichkeit der Harnsäure, namentlich auch in der Nähe des Neutralpunktes (Reaktion des Blutes).
2. Verschiedene Puffersysteme (Essigsäure-Natriumacetat, primäres-sekundäres Phosphat, Borax-Borsäure) geben eine einheitliche Kurve.
3. Die Anionen dürfen nicht ganz vernachlässigt werden. Es besteht die Wahrscheinlichkeit der Bildung komplexer Salze, was zur Erklärung der im Blute vorhandenen, „gebundenen“ Harnsäure herangezogen wird.
4. Bei stärker alkalischer Reaktion kann im Bodensatz nicht nur Biurat vorhanden sein. Es besteht auch hier die Möglichkeit, dass komplexe Salze im Bodensatz auftreten, neben Biurat, doch fallen jedenfalls nur Spuren der Anionen der Lösung mit aus.
5. Harnsäure und ihre Salze können durch Schütteln mit Tierkohle vollständig aus ihren Lösungen entfernt werden.

Basel, Physiologisch-Chemische Anstalt der Universität.

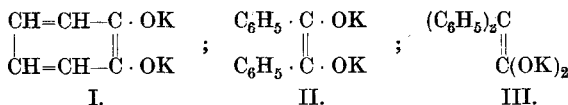
Über Alkalisalze des Benzils und über die Benzilsäure-umlagerung¹⁾

von

H. Staudinger und A. Binkert.

(17. VIII. 22.)

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Abhandlung²⁾ erhält eine Äthylenebindung durch Substitution von O-Me-Gruppen stark ungesättigten Charakter; die besondere Reaktionsfähigkeit der Salze von mehrwertigen Phenolen lässt sich damit in Zusammenhang bringen. Um diese Annahme an weiteren Beispielen zu prüfen, schien es uns wichtig, ein aliphatisches Äthylenderivat herzustellen, das wie das Brenzkatechin, resp. Pyrogallol, die OH-, resp. O-Me-Gruppen in symmetrischer Verteilung enthält. Wir suchten deshalb das Stilbendiolkalium II herzustellen, das dem diphenylmethylenkohlen-sauren Kalium (III) isomer ist.



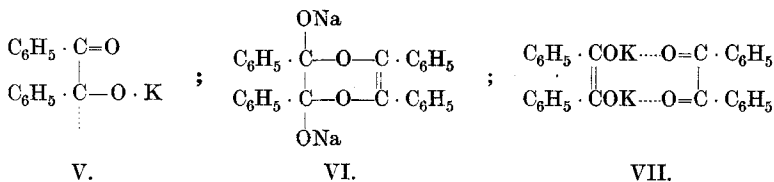
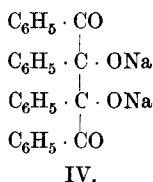
Das Stilbendiolkalium ist das Enolderivat des Benzoin und bildet sich nach Thiele³⁾ primär bei der Reduktion des Benzils. Sowohl sein Acetyl- wie sein Benzoylderivat sind bekannt; es sind beständige farblose Verbindungen. Das Kaliumsalz sollte man, entsprechend dem in der vorigen Arbeit beschriebenen Verfahren, durch Einwirkung von Kaliumamid auf Benzoin erhalten. Beim Arbeiten im flüssigen Ammoniak entsteht dabei eine tiefrote Verbindung, die das gesuchte Salz enthält, wie man durch Überführung in das Diacetyl- und das Benzoylderivat nachweisen kann; ebenso bildet sich durch Zusatz von Wasser Benzoin zurück. Die Ausbeuten sind aber schlecht, nur 10—20 %; dies rührt daher, dass das Benzoin durch flüssiges Ammoniak verändert wird.

¹⁾ Wir geben in dieser vorläufigen Mitteilung eine kurze Zusammenstellung der bisherigen Resultate, da in letzter Zeit einige Arbeiten publiziert worden sind, die sich mit ähnlichen Fragen beschäftigen.

²⁾ Helv. 5, 656 (1922).

³⁾ Vergl. Thiele, A. 306, 142 (1899).

Viel leichter erhält man das gesuchte Salz durch Addition von Kalium an Benzil. Alkaliadditionsprodukte des Benzils sind schon vielfach untersucht worden, zuerst von *Beckmann* und *Paul*¹⁾, die das Auftreten einer tiefvioletten Verbindung aus 1 Mol. Benzil und 1 Atom Natrium beobachtet haben und sie als ein dimolekulares Produkt der Formel IV ansahen. *Schlenk* und *Thal*²⁾ haben dann auf andere Weise eine entsprechend zusammengesetzte blaue Kaliumverbindung isoliert und formulierten dieselbe wie die Kaliumadditionsprodukte an Ketone als monomolekulares Metallketylderivat (Formel V), da sie auf eine analoge Weise wie andere Metallketylen erhalten worden war. Eine andere Auffassung über diese Verbindungen hat *Nef*³⁾ schon vor dieser letzten Arbeit vertreten; er hielt das Salz für eine molekulare Verbindung von Benzil mit dem Dinatriumsalz des Stilbendiols (vgl. Formel VI), die leicht dissoziiert und so die Reaktion des Stilbendiols zeigt; denn bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Acetylchlorid erhielt er neben Benzil 1 Mol. der entsprechenden Stilbendiolderivate.



Unsere Untersuchungen führten zu Ergebnissen, die mit den *Nef*'schen Anschauungen übereinstimmen, dagegen von der Ansicht von *Schlenk* und *Thal* abweichend sind.

Wir arbeiteten anfangs in flüssigem Ammoniak, entsprechend der von *H. Schlubach* empfohlenen Methode⁴⁾. Lässt man 1 Mol. Kalium auf 1 Mol. Benzil einwirken, so erhält man eine tiefblauviolette Lösung; bei Anwendung von 2 Mol. Kalium ist die Lösung und der Niederschlag tiefrot gefärbt. Weder das blauviolette Monokalium-, noch das tiefro-

¹⁾ Vergl. *Beckmann* und *Paul*, A. **266**, 1 (1891).

²⁾ Vergl. *Schlenk* und *Thal*, B. **46**, 2850 (1913).

³⁾ Vergl. *Nef*, A. **308**, 286 (1899).

⁴⁾ Vergl. *H. Schlubach*, B. **48**, 12 (1915).

Dikalium-salz sind rein, weil Benzil auch bei tiefer Temperatur mit flüssigem Ammoniak unter Bildung hochschmelzender stickstoffhaltiger Produkte reagiert.

Zu annähernd reinen Körpern kommt man dagegen bei Vor-
nahme der Reaktion in kochender Benzollösung. Lässt man 1 Mol.
fein gepulvertes Kalium in kochendem Benzol in Stickstoffatmosphäre
unter peinlichem Ausschluss von Sauerstoff oder Feuchtigkeit unter
heftigem Umschütteln auf Benzil einwirken, so erhält man eine tief-
blauviolette Lösung, aus der sich ein schwarzvioletter Niederschlag
abscheidet. Gibt man ein weiteres Atom Kalium zu, so wird die
Lösung tiefrot unter Abscheidung eines dunkelroten Niederschlages.
Diese roten Salze können durch Zusatz von 1 Mol. Benzil wieder in die
blaue Verbindung, diese durch Zusatz von 1 Mol. Kalium wieder in die
rote übergeführt werden.

Das rote Salz (Formel II), ist das Dikaliumsalz des Stilbendiols.
Seine Zusammensetzung geht daraus hervor, dass es mit Essigsäure-
anhydrid in ein Gemisch von α - und β -Stilbendioldiacetat über-
geführt wird. Mit Benzoylchlorid erhält man zwei entsprechende
Dibenzoylderivate vom Smp. 159° und Smp. 187°, beim Methylieren
mit Dimethylsulfat den farblosen bisher unbekannten Dimethyläther
des Stilbendiols vom Smp. 127°; allerdings bis jetzt nur eine Modifikation.
Mit Wasser endlich entsteht durch Umlagerung des Stilbendiols —
der Enolverbindung — das Ketoderivat, das Benzoin.

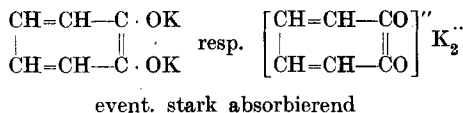
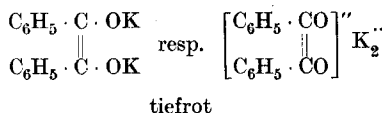
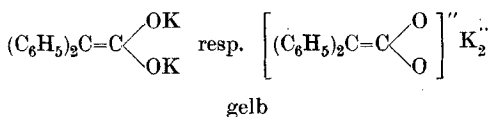
Die blaue Verbindung, das vermeintliche Monokaliumsalz, das
Metallketylderivat nach *Schlenk* und *Thal*, ist als Chinhydron (VII)
aufzufassen, das sich aus 1 Mol. Benzil mit 1 Mol. des Dikaliumsalzes
bildet. Die Farbvertiefung entspricht der allgemein bei der Chin-
hydronbildung beobachteten; diese Verbindung ist also den tieffarbigen
Chinhydronen aus Phenanthrenhydrochinonkalium und Phenanthren-
chinon, aus Hydrochinonkalium und Chinon, an die Seite zu stellen.
Bei Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Benzoylchlorid, resp.
Dimethylsulfat erhält man entsprechend neben 1 Mol. des Stilben-
diolderivats 1 Mol. Benzil.

Auffallend ist die tiefrote Farbe des Kaliumsalzes des Stilbendiols
im Vergleich zu den farblosen Äthern und Estern; das gleiche beobachteten
wir bei den in der vorigen Arbeit beschriebenen Methylenkohlen säure-
derivaten, wenn auch dort die Unterschiede in der Farbe nicht so gross
sind. Es wurde auch schon angeführt, dass die Salze der Phenole und
der Enolverbindungen andersartig und weit stärker im Ultraviolett
absorbieren als die entsprechenden Phenoläther und Ester. Ein Ver-

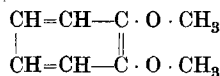
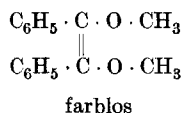
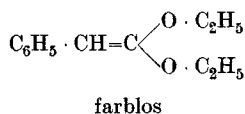
gleich der Stilbendiolverbindungen mit den entsprechenden Derivaten des Brenzkatechins ist hier von besonderem Interesse¹⁾).

Entsprechend der tiefen Farbe sind die Stilbendiolsalze zum Unterschied von den alkylierten und acetylierten Produkten sehr reaktionsfähig und genau so wie die Salze der Methylenkohlenensäure sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Wir haben hier wieder die Parallele zu den Salzen der mehrwertigen Phenole, speziell zu dem Brenzkatechin, die viel autoxydabler sind als Äther und Ester und können nach den Ausführungen der vorstehenden Arbeit annehmen, dass die Äthylenbindung in den Salzen infolge des Komplexcharakters besonders reaktionsfähig ist.

Salze reaktionsfähig (autoxydabel)



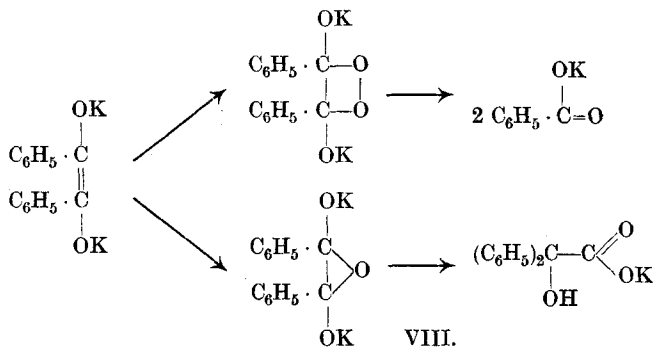
Äther reaktionsträg



Bei der Einwirkung von Sauerstoff erhält man ähnliche Resultate wie bei den methylenkohlen-sauren Salzen. Lässt man Sauerstoff auf das feste Kaliumsalz des Stilbendiols einwirken, so entsteht hauptsächlich benzoësaures Kalium, das durch den Zerfall des Peroxyds gebildet sein muss; letzteres konnte hier auch beim Arbeiten bei tiefer Temperatur nicht isoliert werden. Nebenher erhält man ca. 20—30% Benzilsäure. Leitet man dagegen in der Wärme Sauerstoff oder Luft bei Gegenwart von viel Benzol als Verdünnungsmittel ein, so erhält man beim Aufarbeiten ca. 50% Benzilsäure und nur 30—40% Benzoë-säure. Da die Benzilsäure durch Umlagerung eines Monoxyds ent-

¹⁾ Das Brenzkatechinkalium sollte ebenso wie die Salze des Phenols eine sehr starke Absorption im Ultraviolett zeigen und sich von den Brenzkatechinäthern stark unterscheiden. Über das Spektrum des Brenzkatechins vergl. C. 1904, II, 935.

standen sein muss, so bestätigt sich auch hier die in andern Fällen gemachte Beobachtung, dass man in der Kälte ein Peroxyd, resp. dessen Zersetzungsprodukt erhält, während in der Wärme die Monoxydbildung begünstigt ist¹⁾).



Über die Benzilsäure-umlagerung.

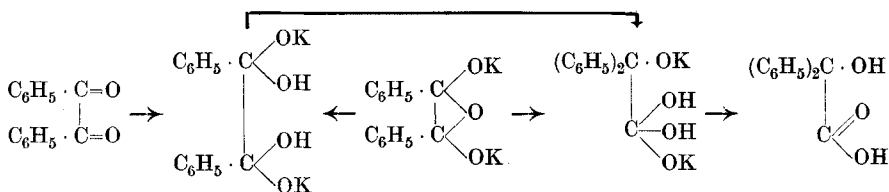
Über die Benzilsäure-umlagerung und das Zwischenprodukt, das die Ursache dazu gibt, ist schon vielfach gearbeitet worden, ohne dass bisher ein abschliessendes Resultat erhalten worden wäre²⁾. Die oben angegebene Bildung von Benzilsäure bei der Autoxydation des Dikaliumsalzes des Stilbendiols lässt nun folgende Erklärung zu: Durch Einwirkung von Alkali auf Benzil tritt primär Anlagerung ein. Das primäre Anlagerungsprodukt ist ein Pinakonderivat, und die Benzilsäure-umlagerung wäre somit ein Spezialfall des viel untersuchten Überganges der Pinakone in die Pinakoline³⁾. Ob dabei aus dem Pinakonderivat primär ein Äthylenoxydderivat entsteht und dieses sich umlagert, oder ob das Äthylenoxydderivat VIII, das sich bei der Autoxydation bildet, bei Zusatz von Wasser in die pinakonartige Verbindung

¹⁾ Vergl. z. B. die Autoxydation des Phenylmethylketens, *L. Ruzicka*, Diss. Karlsruhe (1911), ferner die der methylenkohlen-sauren Salze; ob dabei das Peroxyd in der Wärme in das Monoxyd übergeht, ist noch nicht sicher entschieden, aber nicht wahrscheinlich. Möglicherweise geht ein primäres Moloxyd je nach den Bedingungen in ein Peroxyd oder Monoxyd über, wie es obige Formeln wiedergeben.

²⁾ Vergl. die Arbeiten von *A. Hantzsch* und *W. H. Glower*, *B.* **40**, 1519 (1907) und *G. Schröter*, *B.* **42**, 3356 (1909).

³⁾ *F. Henrich* bringt in seinen Theorien der organischen Chemie, IV. Aufl. S. 466 die Benzilsäure-umlagerung im Anschluss an die Pinakolin-umlagerung, ohne aber eine genaue Ansicht darüber zu entwickeln.

übergeht, die dann die Pinakolin-umlagerung erleidet, dies ist auf Grund der vorstehenden Untersuchungen nicht zu entscheiden¹⁾.



VIII.

Experimenteller Teil.

Kaliumsalz des Stilbendiols.

1,6 gr Kalium (2 Atome) werden in 200 cm³ Benzol im Stickstoffstrom auf der *Steinkopf'schen* Schüttelmaschine unter Erhitzen und starkem Umschütteln pulverisiert und 4,2 gr Benzil (1 Mol.) eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort blau-violett (Farbe des Chinhydrons), nach einer Stunde ist die Farbe tief rotbraun (Farbe des Dikaliumsalzes). Trägt man von neuem 1 Mol. Benzil (4,2 gr) ein und schüttelt einige Zeit, so wird die Farbe wieder violett, da sich das Chinhydron bildet; gibt man 1,6 gr Kalium zu, so schlägt sie wieder in rotbraun um (Bildung des Dikaliumsalzes). Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und immer wurde die gleiche Farbänderung beobachtet. Das blauviolette Chinhydron ist, wie es scheint, leichter in Benzol löslich als das rote Dikaliumsalz, das sich hauptsächlich als dunkler Niederschlag aus dem Benzol abscheidet. Wir haben bisher vergeblich versucht, die Salze durch Umkrystallisieren rein herzustellen. Eine Analyse der Rohprodukte, die ausgeführt ist, hat an sich geringe Bedeutung, da natürlich die Zusammensetzung den angewandten Mengen entsprechen muss.

Nach Zusatz von Wasser zu dem roten Salz tritt momentan Entfärbung ein und man erhält beim Aufarbeiten fast quantitativ Benzoin (5,8 gr vom Smp. 135° aus 6,3 gr), und in den Mutterlaugen 0,4 gr nicht krystallisierter Produkte. Gibt man Wasser zu dem violetten Chinhydron, so tritt ebenfalls momentane Entfärbung ein und es entsteht

¹⁾ Nach einer Reihe von Versuchen — ich verweise speziell auf die Arbeit von *Meerwein*, A. **396**, 210 (1913) — ist es ja nicht wahrscheinlich, dass die Pinakolin-umlagerung über ein Äthylenoxydderivat verläuft, sondern dass primär unter Wasserabspaltung ein ungesättigtes Radikal entsteht.

ein Gemisch von Benzoin und Benzil, das hier nicht quantitativ getrennt werden konnte.

Bei Zugabe von Essigsäure-anhydrid bildet sich unter momentaner Entfärbung β -Stilbendioldiacetat (Smp. 108—110°); dasselbe krystallisiert erst bei längerem Stehen aus. Das α -Produkt vom Smp. 153° wurde hier bei diesem Versuch nicht beobachtet, wohl aber konnte es in geringen Mengen erhalten werden, als das Dikaliumsalz in flüssigem Ammoniak hergestellt wurde. Zu dem Dikaliumsalz in Benzol wurden 2 Mol. Benzoylchlorid zugegeben und so in der Hauptmenge das Stilbendioldibenzoat vom Smp. 159° erhalten, in kleiner Menge aus den Mutterlaugen Krystalle vom Smp. 185—187°, die aus einem Gemisch von Chloroform und Äther umkrystallisiert werden. Nach der Analyse liegt das stereo-isomere Stilbendioldibenzoat¹⁾ vor.

0,1124 gr Subst. gaben 0,3283 gr CO₂ und 0,0483 gr H₂O

C ₂₈ H ₂₀ O ₄	Ber. C 79,97	H 4,79 %
	Gef. „ 79,70	„ 4,81 %

Beim Methylieren mit Dimethylsulfat erhält man ein Öl, aus dem sich bei langem Stehen Krystalle ausscheiden, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 127° schmelzen; es liegt hier der Dimethyläther des Stilbendiols vor, wahrscheinlich das höher-schmelzende α -Derivat.

Die flüssigen Produkte, die Hauptmenge, enthalten wahrscheinlich das β -Derivat, das noch zu untersuchen ist.

Autoxydation.

Es wird wieder das Dikaliumsalz aus 4,2 gr Benzil und 1,6 gr Kalium in 200 cm³ Benzol hergestellt. Leitet man langsam einen trocknen Luftstrom in der Hitze ein, so geht die rote Farbe erst in violett, dann in braun über, schliesslich scheidet sich ein grauer Niederschlag aus. Es wurde durch Zusatz von Wasser aufgearbeitet und so wurden 4,2 gr Säuren und 0,1 gr neutrale harzige Bestandteile erhalten. Die Säuren lassen sich mit Petroläther in Benzilsäure und Benzoësäure trennen und wurden durch den Schmelzpunkt identifiziert. Um den Gehalt an Benzilsäure und Benzoësäure zu bestimmen, wurde die rohe Säure titriert und aus dem gefundenen Äquivalentgewicht auf die Menge

¹⁾ Das höher schmelzende Produkt ist wahrscheinlich das α -Produkt, das wie beim Acetat in geringerer Menge entsteht.

jeder Säure geschlossen. Die rohe Säure besteht aus 47% Benzilsäure und 53% Benzoësäure. Über einige Versuche, die den Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels zeigen, orientiert folgende Tabelle.

Nr.	Menge C_6H_6	Temp.	Gemisch von		Bemerkung
			Benzilsäure	Benzoësäure	
1	400 cm ³	ca. 80°	46%	54%	viel Harz
2	50 cm ³	ca. 80°	31%	69%	
3	400 cm ³	15°	24%	76%	
4	Salz in trockenem Zustand autoxydiert	0°	25%	75%	Autoxydationsprodukt rein weiss

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen VI¹⁾. Über die beiden vom Cadalin sich ableitenden Methyl-isopropyl-naphtaline

von

L. Ruzicka und M. Mingazzini.

(17. VIII. 22.)

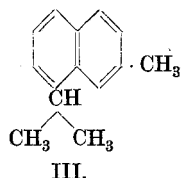
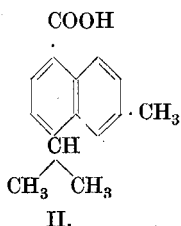
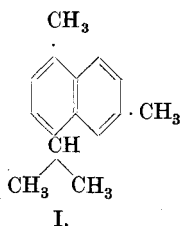
Für die Weiterentwicklung der Chemie der Sesquiterpene ist es aus verschiedenen Gründen von Interesse, die vom Cadalin²⁾ $C_{15}H_{18}$ (I) sich durch den Mindergehalt einer Methylgruppe ableitenden Naphtalin-kohlenwasserstoffe kennen zu lernen. Bei der Dehydrierung einiger Sesquiterpenverbindungen mit Schwefel wurde das Eudalin²⁾ $C_{14}H_{16}$ erhalten und es ergibt sich so direkt die Aufgabe, die Beziehungen desselben mit dem Cadalin zu ermitteln, und zwar zunächst nachzuprüfen, ob das Eudalin mit einem der Apo-cadaline identisch sei.

¹⁾ V. Mitt. Helv. 5, 581 (1922).

²⁾ Vergl. Helv. 5, 348 (1922).

Weiter ist anzunehmen, dass — entsprechend dem verschiedenen Verlauf der Dehydrierung mit Schwefel bei der Abietinsäure und dem Abietinol einerseits und dem zugehörigen Kohlenwasserstoff Methylabietin andererseits, wobei Reten bzw. Methylreten erhalten werden¹⁾ — auch aus Carbonsäuren und primären Alkoholen des Cadinentypus in analoger Weise Apo-cadalin $C_{14}H_{16}$ entstehen könnten, deren Konstitution die Lage der O-Substituenten im ursprünglichen Skelett anzeigen würde.

Zwei der drei möglichen Apo-cadalin haben wir jetzt gelegentlich der weiteren Verfolgung des Abbaus des Cadalins hergestellt. Für die früher²⁾ aus Cadalin durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig neben anderen Produkten erhaltene Naphtoësäure $C_{15}H_{16}O_2$ kamen zwei Formeln in Betracht, je nachdem das Methyl in Stellung 1 oder 6 oxydiert wurde. Zur Entscheidung stellten wir aus der Naphtoësäure durch Erhitzen mit Kalk den entsprechenden Naphtalinkohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ her und verglichen denselben mit dem synthetisch gewonnenen 1-Methyl-4-isopropyl-naphtalin (IX). Da die beiden Kohlenwasserstoffe voneinander verschieden sind, so folgt, dass der Naphtoësäure aus Cadalin die Formel II und dem zugehörigen Kohlenwasserstoff die Formel III zukommt.

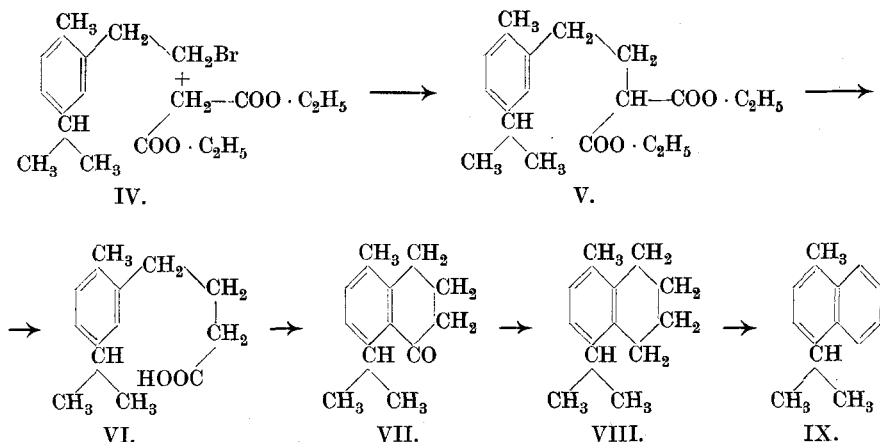


Das 1-Methyl-4-isopropyl-naphtalin (IX) wurde analog der Cadalin-synthese³⁾ gewonnen. Der aus dem Bromid IV und Malonester entstehende Ester V wurde verseift und durch Destillation in die Säure VI übergeführt. Das Chlorid der letzteren geht mit Aluminiumchlorid ins Keton VII über, das nach der Methode von *Clemensen* den Kohlenwasserstoff VIII lieferte. Bei der Behandlung des letzteren mit Schwefel entsteht der gesuchte Naphtalinkohlenwasserstoff IX.

¹⁾ Helv. 5, 581 (1922).

²⁾ Helv. 5, 351 (1922).

³⁾ Ruzicka und Seidel, Helv. 5, 369 (1922).



Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich die beiden Kohlenwasserstoffe III und IX als verschieden vom Eudalin erwiesen haben. Da es auf Grund der bisherigen Erfahrungen bei der Dehydrierung von Terpenverbindungen mit Schwefel¹⁾ wenig wahrscheinlich ist, dass das Eudalin dem dritten noch unbekannten Apo-cadalins, dem 1,6-Dimethyl-4-äthyl-naphtalin, entsprechen könnte, so kommt für dasselbe die Konstitution eines Apo-cadalins überhaupt nicht in Betracht.

Experimenteller Teil.

Überführung der 6-Methyl-4-isopropyl-1-naphtoësäure (II) ins 6-Methyl-4-isopropylnaphtalin (III).

16 gr der bei der Oxydation des Cadalins mit Chromsäure²⁾ erhaltenen Naphtoësäure vom Smp. 161° wurden in Alkohol gelöst, mit Barytlösung alkalisch gemacht und am Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 40 gr trockenen Calciumhydroxyds verrieben und unter Durchleiten von Wasserstoff aus einem Kupferkolben destilliert. Das hellgefärbte Destillat wurde in Äther aufgenommen, durch Schütteln mit Natronlauge geringe Mengen saurer Anteile entfernt und dann im Vakuum destilliert. Nach mehrmaligem Fraktionieren über Natrium siedet die Hauptmenge (ca. 5 gr) des erhaltenen farblosen Öls bei 139—141° (12 mm)

¹⁾ Vergl. die Zusammenstellung Helv. 5, 582 (1922).

²⁾ Helv. 5, 366 (1922).

$$d_4^{20} = 0,9833 \quad n_D^{20} = 1,5884 \quad M_D = 63,01$$

M_D ber. für $C_{14}H_{16}$ $\bar{5} = 60,11$, wonach sich ergibt für $EM_D = 2,90$ und $E\Sigma_D = 1,63$ ¹⁾

0,1507 gr Subst. gaben 0,5043 gr CO_2 und 0,1188 gr H_2O

$C_{14}H_{16}$	Ber. C	91,25	H	8,75 %
	Gef. „	91,30	„	8,82 %

Pikrat. Das aus dem Kohlenwasserstoff in alkoholischer Lösung hergestellte Pikrat wurde nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form orangegelber Nadelchen vom Smp. 101—102° erhalten. Die Mischprobe mit dem bei 91° schmelzenden Eudalinpikrat ²⁾ schmilzt bei ca. 75°.

0,2621 gr Subst. gaben 0,1558 gr Ammoniumpikrat

$C_{14}H_{16} \cdot C_6H_3O_7N_3$	Pikrinsäure	Ber. 55,43 %
	„	Gef. 55,33 %

Styphnat. Das in der üblichen Weise gewonnene Produkt bestand aus gelben Nadelchen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 163—164° schmolzen.

0,3148 gr Subst. gaben 0,2036 Diammoniumstyphnat

$C_{14}H_{16} \cdot C_6H_3O_8N_3$	Trinitroresorcin	Ber. 57,11 %
	„	Gef. 56,83 %

β -(1-Methyl-4-isopropyl-phenyl-2)-äthylmalonsäure-äthylester (V).

Zu 5,8 gr gepulvertem Natrium in 200 cm³ Benzol wurden 41 gr Malonester zugesetzt und zwei Tage stehen lassen. Darauf wurde mit 40 gr 1-Methyl-2-(ω -brom) äthyl-4-isopropylbenzol (IV) acht Stunden am Wasserbade gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser durchgeschüttelt und das in Benzol gelöste Produkt im Vakuum fraktioniert, wobei 25 gr des bei 200—210° (12 mm) siedenden Esters V als dickflüssiges farbloses Öl erhalten wurde.

γ -(1-Methyl-4-isopropyl-phenyl-2)-buttersäure (VI).

Die Gesamtmenge des gewonnenen Esters V wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, wobei das schwerlösliche Kaliumsalz der Dicarbonsäure ausfällt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge (= 16 gr) der Säure VI

¹⁾ Vergl. Helv. 5, 349 (1922).

²⁾ Helv. 5, 363 (1922).

siedet dabei als dickflüssiges, fast farbloses Öl bei 195—200° (12 mm). Zur Chlorierung wurde die Säure in wenig Benzol gelöst, mit 16 gr Thionylchlorid bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gekocht und dann direkt im Vakuum destilliert. Das Chlorid der Säure VI wird so als dünnflüssiges, bei etwa 165° (12 mm) siedendes Öl erhalten (13,5 gr).

1-Methyl-4-isopropyl-5-keto-tetrahydronaphtalin (VII).

Das obige Säurechlorid wurde in 50 cm³ Petroläther gelöst, allmählich mit 9 gr gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und bis zur Beendigung der Umsetzung am Rückflusskühler gekocht. Das flüssige braungefärbte Gemisch wurde mit Eis versetzt, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt. Beim Destillieren des neutralen Reaktionsprodukts werden 9,2 gr des Ketons vom Sdp. 160—170° (12 mm) als fast farbloses Öl gewonnen.

Semicarbazon. Ein Teil des Ketons wurde durch mehrtägiges Stehen mit Semicarbazidacetat in der üblichen Weise ins Semicarbazon verwandelt und dieses zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Prismen schmelzen bei 178—180°.

0,1270 gr Subst. gaben 0,3228 gr CO₂ und 0,0933 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₁ ON ₃	Ber. C 69,45	H 8,18 %
Gef. „	69,36	„ 8,22 %

1-Methyl-4-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin (VIII).

8,3 gr des Ketons VII wurden nach *Clemensen* mit 50 gr amalgamierten Zink und 20%iger Salzsäure mehrere Stunden im Ölbad gekocht. Das in Äther aufgenommene Reaktionsprodukt gibt beim Destillieren neben einem beträchtlichen Destillationsrückstand ca. 4 gr des fast vollständig bei 135—140° (12 mm) siedenden Kohlenwasserstoffs VIII. Bei nochmaligem Fraktionieren wurde ein mittlerer Anteil des farblosen Öls zur Analyse entnommen.

0,1244 gr Subst. gaben 0,4068 gr CO₂ und 0,1203 gr H₂O

C ₁₄ H ₂₀	Ber. C 89,32	H 10,68 %
Gef. „	89,22	„ 10,81 %

1-Methyl-4-isopropyl-naphtalin (IX).

2,8 gr des Kohlenwasserstoffs VIII wurden mit 0,9 gr Schwefel einige Stunden von 180—230° erhitzt und dann direkt destilliert.

Das erhaltene Öl wurde zur Reinigung nochmals über Natrium destilliert, wobei 1,8 gr eines fast farblosen Öls vom Sdp. 135—145° (12 mm) erhalten wurden, das aus ziemlich reinem Naphtalinkohlenwasserstoff besteht. Beim Versetzen mit einer heissen konzentrierten Lösung von 1,6 gr Pikrinsäure in Alkohol wird das Pikrat in guter Ausbeute erhalten. Die orangegelben Nadeln schmelzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 99—100°. Die Mischprobe mit dem Eudalinpikrat¹⁾ vom Smp. 91° schmilzt bei ca. 80°, und die mit dem Pikrat des 6-Methyl-4-isopropyl-naphtalins²⁾ (Smp. 101—102°) bei ca. 85°.

0,1811 gr Subst. gaben 0,1079 gr Ammoniumpikrat

$C_{14}H_{16} \cdot C_6H_3O_7N_3$ Pikrinsäure Ber. 55,43 %

„ Gef. 55,47 %

Zürich, Chem. Inst. der Techn. Hochschule.

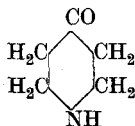
Zur Kenntniss des γ -Piperidonringes II³⁾

von

L. Ruzicka und C. F. Seidel.

(17. VIII. 22.)

Das von *Ruzicka* und *Fornasir*³⁾ dargestellte γ -Piperidon



ist in freiem Zustande nicht existenzfähig, sondern kondensiert sich spontan zu einer höhermolekularen Verbindung. Deren Konstitution ist zwar nicht genau bekannt, aber in Analogie mit dem Verhalten aliphatischer Aminoketone kann die Selbstkondensation des γ -Piperidons als Umsetzung zwischen der Keto- und der Iminogruppe gedeutet werden. Ist diese Annahme richtig, so müsste der Ersatz des reaktionsfähigen Iminowasserstoffs durch irgendein geeignetes Radikal eine

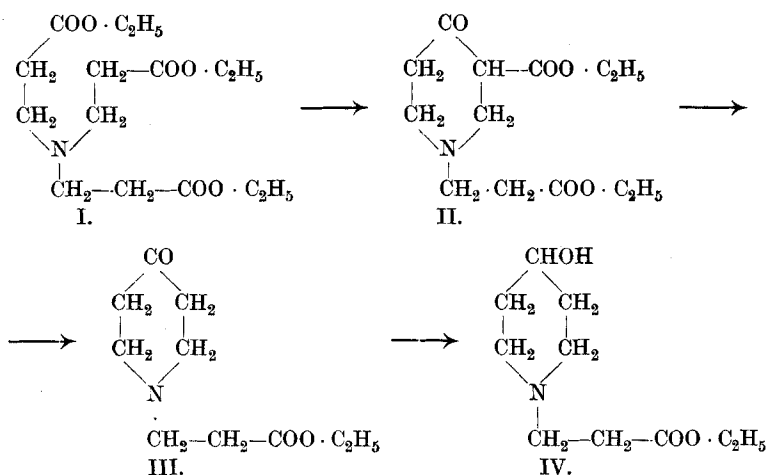
¹⁾ Helv. 5, 363 (1922).

²⁾ Siehe S. 713.

³⁾ I. Mitt. Helv. 3, 806 (1920).

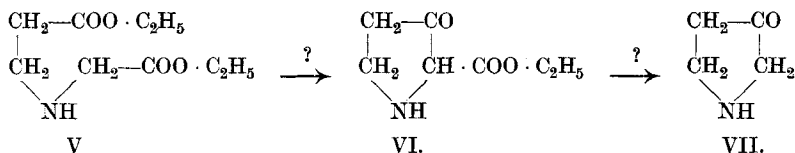
Stabilisierung des γ -Piperidons zur Folge haben. Eine derartige Verbindung wurde in folgender Weise gewonnen.

Durch Kondensation des β, β', β'' -Ammoniak-tripropionesters¹⁾ (I) mit Natriumäthylat in Benzollösung bildet sich der zu erwartende Ketoester (II).



Dieser wurde durch Kochen mit Salzsäure zur β -(4-Ketopiperidino)-propionsäure verseift und dann in den entsprechenden Ester (III) übergeführt. Im Gegensatz zum γ -Piperidon kann derselbe im Vakuum gut destilliert werden und neigt auch bei längerem Aufbewahren nicht zur Selbstkondensation.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde versucht, das Analogon des γ -Piperidons in der Pyrrolidinreihe, das noch unbekannte β -Pyrrolidon (VII), herzustellen unter Benützung der bei der Gewinnung des γ -Piperidons gemachten Erfahrungen. Der von *Ruzicka* und *Fornasir*²⁾ aus Glykokollester und β -Jodpropionester erhaltene Iminoessigester- β -propionester (V) verhält sich bei der Kondensation mit Natrium in Xylollösung normal, es bildet sich die feste Natriumverbindung eines Ketoesters, wie aus der starken Ferrichloridreaktion

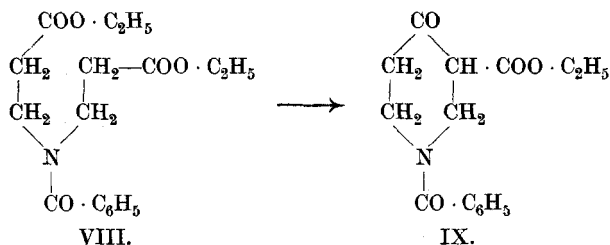


¹⁾ Gewonnen nach *Ruzicka* und *Fornasir*, *Helv.* **3**, 814 (1920).

²⁾ Diss. *Fornasir*, Zürich 1920, 79.

gefolgert werden kann. Ob dabei aber der erwartete Ketoester (VI) entstanden war, liess sich jedoch nicht einwandfrei feststellen, da nach der Verseifung desselben mit Salzsäure das im Reaktionsprodukt wahrscheinlich enthaltene β -Pyrrolidon nicht in eine zur Charakterisierung und Analyse geeignete Form überführbar war. Das β -Pyrrolidon neigt jedenfalls ähnlich dem γ -Piperidon ausserordentlich zur Selbstkondensation.

Auch bei der Kondensation des Benzoats des Imino-essigester- β -propionesters mit Natrium und Spaltung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure konnten keine klaren Resultate erzielt werden¹⁾. Dagegen war bei der Verarbeitung des Benzoyl- β, β' -imino-dipropionesters²⁾ (VIII) nach den gleichen Methoden die Bildung von γ -Piperidon leicht nachweisbar.



Experimenteller Teil.

Darstellung des β -(4-Ketopiperidino)-propionsäure-äthylesters (III).

Die Durchführung der Kondensation des β, β', β'' -Ammoniak-tripropionesters mit Natrium in Xylollösung, die sich beim β, β' -Imino-dipropionester bewährt hatte, ergab nur Spuren des normalen Kondensationsproduktes (Formel II) neben höhermolekularen Verbindungen.

Die gelinde Kondensationsmethode mittels Natriumäthylats führte dagegen besser zum Ziele. 28 gr des Ammoniak-tripropionesters wurden in 50 cm³ Benzol mit 9 gr gepulvertem Natriumäthylat $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei klare Lösung unter schwacher Gelbfärbung eintritt. Das Reaktionsprodukt wurde während mehreren Stunden mit 100 cm³ 20%iger Salzsäure gekocht, hierauf im Vakuum zur Trockne verdampft und durch eintägiges Kochen mit 100 cm³ absolut alkoholischer Salzsäure verestert. Nach dem Absaugen des Alkohols

¹⁾ Über die Einzelheiten vergl. Diss. Seidel, Zürich, 1922.

²⁾ Helv. 3, 817 (1920).

im Vakuum wurde der Rückstand in wenig Eiswasser gelöst, mit gepulverter Pottasche unter Eiskühlung gesättigt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche wurde der Ester durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Er siedet als dickflüssiges farbloses Öl bei 100—110° ($\frac{1}{2}$ mm) und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Ausbeute: 8 gr.

0,1113 gr Subst. gaben 0,2448 gr CO₂ und 0,0894 gr H₂O

0,2227 gr Subst. gaben 14,0 cm³ N₂ (15°, 715 mm)

C₁₀H₁₇O₃N Ber. C 60,26 H 8,61 N 7,03%

Gef. „ 60,02 „ 8,99 „ 6,77%

β-(4-Oxypiperidino)-propionsäure-äthylester (IV).

8 gr des Ketonesters III in 50 cm³ Eisessig gelöst nahmen beim Schütteln mit Platinschwarz und Wasserstoff 1 Mol. Wasserstoff auf. Zur Aufarbeitung wurde die Eisessiglösung vom Platin abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und unter Eiskühlung mit gesättigter Pottaschelösung alkalisch gemacht. Nach dem Zusatz von fester Pottasche bis zur Breikonsistenz wurde die ätherische Lösung abgetrennt und der Rückstand mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen mit Pottasche wurde der Äther verdampft und der in quantitativer Ausbeute erhaltene Oxyester IV im Hochvakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 125° ($\frac{1}{2}$ mm) als farbloses dickflüssiges Öl übergeht. Dasselbe ist im Wasser leicht löslich und wird aus der wässrigen Lösung durch Pottasche gefällt. Zur Analyse wurde nochmals destilliert.

0,1536 gr Subst. gaben 0,3338 gr CO₂ und 0,1342 gr H₂O

C₁₀H₁₆O₃N Ber. C 59,65 H 9,52%

Gef. „ 59,27 „ 9,77%

Benzoat. 7 gr des Oxyesters IV wurden in wenig Benzol gelöst und mit 5 gr Benzoylchlorid einige Stunden im Ölbad auf 120° erhitzt, wobei die Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser versetzt, die Benzollösung abgetrennt, und aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von etwas Pottasche das Benzoat gefällt und in Äther aufgenommen. Das nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und Verdunsten zurückbleibende Benzoat ist ein dickflüssiges, nicht krystallisierendes Öl. Um es in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, wurde in die absolut ätherische Lösung der Substanz trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das abgeschiedene weisse Pulver (Chlorhydrat vom Benzoat der Oxyverbindung IV) ist in Chloroform leicht löslich und kann daraus durch

Ätherzusatz wieder in gleicher Form gefällt werden. Aus heissem Alkohol scheidet es sich dagegen gut krystallisiert ab und schmilzt nach vorhergehendem starken Sintern bei ca. 195°.

0,1172 gr Subst. gaben 0,2549 gr CO₂ und 0,0763 gr H₂O

0,1229 gr Subst. gaben 0,2675 gr CO₂ und 0,0791 gr H₂O

0,2513 gr Subst. gaben 0,1049 gr AgCl

C₁₇H₂₄O₄NCl Ber. C 59,71 H 7,03 Cl 10,38 %

Gef. „ 59,32; 59,37 „ 7,28; 7,20 „ 10,33 %

Imino-essigester-β-propionester (V)

(mitbearbeitet von V. Fornasir).

46 gr β-Jodpropionester und 46 gr Glykokollester-chlorhydrat wurden mit 500 cm³ absoluten Alkohol versetzt, wobei nur teilweise Auflösung eintritt, und unter allmählichem Zusatz einer Lösung von 11,6 gr Natrium in absolutem Alkohol 24 Stunden gekocht. Der Alkohol wurde hierauf abdestilliert (zum Schluss im Vakuum) und der Rückstand unter Eiskühlung mit gesättigter Pottaschelösung und fester Pottasche versetzt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Neben tiefsiedenden Anteilen wird eine beträchtliche Menge des bei 100—105° (1/10 mm) siedenden Iminoessigester-β-propionesters erhalten.

0,1491 gr Subst. gaben 0,2918 gr CO₂ und 0,1122 gr H₂O

C₉H₁₇O₄N Ber. C 53,20 H 8,37 %

Gef. „ 53,37 „ 8,42 %

Die Kondensation des Esters mit Natrium wurde genau nach der für die Herstellung des γ-Piperidons gegebenen Vorschrift¹⁾ durchgeführt und dabei die gleichen Beobachtungen gemacht. Nach dem Kochen des Kondensationsproduktes mit Salzsäure, Eindampfen und Übersättigen mit Pottasche wurde mehrmals mit Chloroform ausgezogen. Beim Absaugen des Chloroforms im Vakuum bleibt auch hier ein anfangs dünnflüssiges, piperidinähnlich riechendes Öl zurück, das wohl aus β-Pyrrolidon besteht und sich rasch in eine glasige Masse verwandelt, die sich nicht weiter reinigen liess. Mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff konnte daraus im Gegensatz zum γ-Piperidon²⁾ kein charakteristisches Derivat erhalten werden.

¹⁾ Helv. 3, 815 (1920).

²⁾ Helv. 3, 817 (1920).

Benzoat. Der Imino-essigester- β -propionester wurde in wenig Benzol gelöst und mit Benzoylchlorid zehn Stunden gekocht. Zur Aufarbeitung wurde das überschüssige Benzoylchlorid durch Zusatz von Alkohol in den Ester übergeführt, mit Äther verdünnt und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Das neutrale Produkt ergibt beim Destillieren im Hochvakuum in guter Ausbeute das bei 170—180° ($\frac{1}{3}$ mm) siedende Benzoat.

0,1987 gr Subst. gaben 0,4574 gr CO₂ und 0,1221 gr H₂O

C ₁₆ H ₂₁ O ₅ N	Ber. C 62,54	H 6,84 %
	Gef. „ 62,80	„ 6,87 %

Gewinnung von γ -Piperidon aus dem Benzoyl- β,β' -imino-dipropionester (VIII).

Die Kondensation des Esters mit Natrium wurde nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ durchgeführt und nach der Verseifung des Kondensationsproduktes (IX) mit Salzsäure im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Eisessig gelöst und gibt nach dem Versetzen mit Benzaldehyd und Sättigen mit Chlorwasserstoff das salzsaure Dibenzal- γ -piperidon vom Smp. 275°²⁾.

Zürich, Chem. Institut der Technischen Hochschule.

¹⁾ Helv. **3**, 818 (1920).

²⁾ Helv. **3**, 817 (1920).

Über Benzaldehydkupfer und über die heterogene Bildungsgeschwindigkeit dieses Körpers

von

August L. Bernoulli und Fritz Schaaf.

(18. VIII. 22.)

Mit reaktionskinetischen Untersuchungen über Benzaldehyd beschäftigt, fanden wir, dass metallisches Kupfer sich mit smaragdgrüner Farbe in Gemengen von Benzaldehyd mit Chlorbenzol oder Brombenzol auflöst, und zwar schon bei Zimmertemperatur und ohne Zusatz irgend eines Katalysators. Da jede Art von Ionen ausgeschlossen war bei diesen Versuchen und da ferner *F. Schaaf* in der Folge fand, dass das Halogenbenzol auch durch Benzol, Toluol, m-Xylol, Mesitylen, Äthylbenzol oder auch durch reines Äthylacetat ersetzt werden kann, so schien uns diese neuartige Reaktion nicht nur in reaktionskinetischer, sondern auch in chemischer Hinsicht wichtig genug, um sie näher zu untersuchen, um so mehr, als wir fanden, dass der Benzaldehyd durch gewisse andere aromatische Aldehyde ersetzbar ist, aber nicht durch alle, und weil auch einige andere Metalle, vor allem Blei und Silber, sich als löslich in verdünntem Benzaldehyd erweisen. (Vgl. Tabellen 6 und 7 dieser Arbeit.)

I. Reaktionskinetische Untersuchungen.

In reinem Benzaldehyd¹⁾ ist das Kupfer dagegen ebensowenig löslich wie in einem der angegebenen Verdünnungsmittel allein, wohl aber, wie erwähnt, in verdünntem Benzaldehyd; hier aber auch wieder nicht in allen Lösungsmitteln für Benzaldehyd, wie sich aus Tabelle 1 ergibt:

¹⁾ Jedoch gibt Kupfer mit konzentriertem käuflichem Benzaldehyd, der also nach seiner Darstellungsart nicht chlorfrei sein kann, beim Schütteln schon nach wenigen Minuten selbst in der Kälte die intensiv grüne Farbe des gelösten Benzaldehydkupfers.

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Zusatz	Fluidität	$v \times 10^7$ Spezifische Lösungs- geschwindigkeit bei 50°
Äthylacetat	10 Volumprozent Benzaldehyd	158,74	128,9
Toluol	„ „	138,07	92,1
m-Xylol	„ „	134,58	80,2
Benzol	„ „	129,43	70,2
Mesitylen	„ „	124,35	63,2
Äthylbenzol	„ „	119,42	58,0
Chlorbenzol	„ „	108,03	44,2
Brombenzol	„ „	79,81	15,5
Jodbenzol	„ „	59,11	—
Äthylalkohol	„ „	48,91	—
Benzylbenzoat	„ „	13,84	—

Unter der spezifischen Auflösungsgeschwindigkeit v verstehen wir die in der Minute gelöste Kupfermenge in Gramm, dividiert durch die Quadratwurzel der Oberfläche des Metalls, ausgedrückt in cm^2 . Diese wie angegeben definierte Grösse erweist sich als konstant für gegebene Temperatur und gegebene Benzaldehydkonzentration, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, deren Angaben sich auf eine Temperatur von 50° C und eine Lösung von 10 Volumprozent Benzaldehyd in Toluol, jedoch auf verschiedene Zeiten und auf verschiedene Kupferproben von wechselnder Oberflächengrösse und verschiedenes Material beziehen.

Für zwei Drähte aus reinstem Elektrolytkupfer mit den Oberflächen $F = 0,32$ und $0,39 \text{ cm}^2$ ergaben sich die folgenden Daten, wobei t die Zeit in Minuten und x die Gewichtsabnahme in Gramm des Kupfers beim Digerieren der betreffenden Drahtspirale bei 50° im Thermostaten in einer Lösung von 1 Mol gleich 10,09 Volumprozent Benzaldehyd im Liter und Toluol als Lösungsmittel und ferner $u = x/t$ die Auflösungsgeschwindigkeit bedeuten.

Tabelle 2.

Versuch No. 1	x gr	t	$10^7 \times u_{0,32}$	
Kupfer 0,0353 gr $F = 0,32 \text{ cm}^2$	0,0013	230	56,5	Mittelwert: $10^7 \times u = 56,2$
	0,0059	1020	57,8	
	0,0063	1155	54,6	
	0,0073	1260	57,9	
	0,0075	1380	54,3	

Versuch No. 2	x gr.	t	$10^7 \times u_{0,39}$	
Kupfer 0,0437 gr $F = 0,39 \text{ cm}^2$	0,0008	120	66,6	Mittelwert: $10^7 \times u = 63,2$
	0,0034	540	62,9	
	0,0048	720	66,6	
	0,0058	960	61,6	
	0,0068	1080	62,9	
	0,0085	1440	59,0	

Demnach ist *die aufgelöste Menge der Zeit proportional* und wächst mit der Grösse der Kupferoberfläche, aber langsamer als letztere.

Die folgende Tabelle 3 gibt die Belege dafür, dass innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler bei gegebener Temperatur und Benzaldehyd-konzentration der Ausdruck $v = u/\sqrt{F}$ also die wie angegeben definierte spezifische Auflösungsgeschwindigkeit konstant wird. In den in Tabelle 3 in ihren Schlussresultaten wiedergegebenen Versuchsreihen variiert die Oberfläche im Verhältnis von 1:8 und das Gewicht von 1 zu etwa 80. Da die drei letzten der hier aufgeführten Versuchsreihen *mit gleichen Kupfergewichten, aber ganz verschiedenen Oberflächengrössen* durchgeführt sind, folgt daraus weiter, *dass das Gesamtgewicht ohne Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit* ist. Das Gesamtmittel der spezifischen Auflösungsgeschwindigkeit ergibt sich aus diesen sieben Versuchsreihen zu $v = 101,8 \times 10^7 \text{ gr/Min.} \times \text{cm}$. Für weitere sehr eingehende Kontrollversuche bezüglich eines eventuellen Einflusses des Gesamtgewichts, sowie für alle Einzelheiten über die Versuchsanordnungen sei auf die demnächst erscheinende abschliessende Publikation von *Fritz Schaaf* verwiesen.

Tabelle 3.

	Kupfer gr	Fläche cm^2	$u \times 10^7$	$v \times 10^7$	
Versuchsreihe I	0,0353	0,32	56,2	100,0	Mittelwert: $v \times 10^7 = 101,8$
„ II	0,0437	0,39	63,2	101,2	
„ III	0,1256	1,14	106,1	99,4	
„ IV	0,0612	0,52	72,2	100,8	
„ V	0,2502	0,57	77,7	105,3	
„ VI	0,2486	1,15	111,1	103,6	
„ VII	0,2500	2,29	152,8	102,0	

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass nur die ersten drei hier mitgeteilten Versuchsreihen sich auf 1 Mol Benzaldehyd im Liter, also 10,09 Volumprozent beziehen, während in der Folge stets Lösungen mit genau 10,0 Volumprozent Aldehyd zur Anwendung gekommen sind.

Wie zu erwarten, steigt die Auflösungsgeschwindigkeit bei gegebener Benzaldehydkonzentration mit der *Temperatur rasch an*, wie folgende, ebenfalls an Lösungen mit 10 Volumprozent Aldehyd gewonnenen Zahlen beweisen. Dabei war $F = 0,52 \text{ cm}^2$.

Tabelle 4.

Temperatur	$u \times 10^7$	$v \times 10^7$	Temperatur	$u \times 10^7$	$v \times 10^7$
25°	14,7	21,4	61°	116,6	161,7
35	35,8	49,7	65	124,9	173,2
40	52,8	73,2	72	152,0	210,8
45	58,3	80,9	79	218,4	302,9
50	72,2	100,8	92	343,0	475,7
53	78,2	108,5	105	547,2	758,8

Um dem Einwand zu begegnen, dass die als Oxydationsprodukt des Benzaldehyds eventuell auftretende Benzoësäure die mittelbare Ursache der Löslichkeit des Kupfers sein könnte, wurden Kontrollversuche mit Lösungen von Benzoësäure und Benzaldehyd in Toluol, sowie mit Benzoësäure allein ohne Benzaldehyd in Toluol durchgeführt (Tabelle 5), wobei wieder bei 50° gearbeitet wurde.

Tabelle 5.

Lösungsmittel	Zusatz	Fluidität	Spezif. Lösungsgeschwindigkeit $v \times 10^7$
Toluol	10 Gew.-proz. Benzaldehyd	138,07	106,8
„	10 Gew.-proz. Benzaldehyd plus 10 Gew.-proz. Benzoësäure	105,64	41,1
„	10 Gew.-proz. Benzoësäure	—	0

Da somit einerseits Benzoësäure allein in Toluol Kupfer nicht löst und andererseits ein Zusatz von Benzoësäure die Lösungsgeschwindigkeit des verdünnten Benzaldehyds bei 10 Volumprozent um mehr

als 60 % herabsetzt, so ist evident, dass die Benzoëssäure die vorliegende Reaktion nicht nur nicht begünstigt, sondern sogar hemmt. Über Kontrolle der Lösungsgeschwindigkeit durch Jodometrie des Benzaldehyds durch Bisulfit und über die Benzoëssäurebildung, falls absichtlich ohne indifferente Schutzatmosphäre gearbeitet wurde, vergleiche die Arbeit von *Fritz Schaaf*. Sämtliche hier mitgeteilten Versuchsreihen sind unter Sauerstoffausschluss durchgeführt worden und mit absolut chlorfreiem Benzaldehyd, um jede Einwirkung von Halogen sicher auszuschliessen.

Steigert man den Benzaldehydzusatz, so steigt die Auflösungsgeschwindigkeit steil an und erreicht bei 16 Volumprozent Benzaldehyd ($t = 50^\circ$) mit $v \times 10^7 = 254,2$ in Toluol ein Maximum. Bei höhern Benzaldehydkonzentrationen fällt v rasch ab und wird Null für 100-proz. Benzaldehyd. Wählt man Benzol als Lösungsmittel, so ist der Verlauf ein durchaus analoger, nur dass das Maximum schon bei der etwas niedrigeren Benzaldehydkonzentration von 14 Volumprozent erreicht wird und mit $v \times 10^7 = 92,54$ nur etwa die Hälfte des Maximalwerts in Toluollösung erreicht.

Qualitativ lässt sich dieses Verhalten als die Resultante zweier antagonistischer Effekte verstehen, wenn man die Fluidität, also die reziproken Werte der inneren Reibung (Viskosität) der Lösungen heranzieht. Kehren wir zunächst zu unserer Tabelle 1 zurück, so sind darin die an unsern Lösungen von Benzaldehyd in den verschiedensten Lösungsmitteln gemessenen Fluiditäten eingetragen. Wie *Fritz Schaaf* gefunden hat, ergibt sich für die 10-proz. Lösungen von Benzaldehyd lückenlos dieselbe Reihenfolge nach fallenden Werten, gleichviel, ob man nach abnehmender Fluidität oder nach sinkender Auflösungsgeschwindigkeit die 11 untersuchten Lösungen anordnet. Demnach ist für das Auflösungsvermögen für Kupfer vor allem die hinreichende Fluidität des Lösungsmittels für Benzaldehyd massgebend.

Ebenso wird jetzt verständlich, warum die Auflösungsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration an Benzaldehyd zunächst rasch wächst und dann wieder abfällt bis auf Null beim 100-proz. Benzaldehyd; denn wie aus den an anderer Stelle zu publizierenden Viskositätsmessungen hervorgeht, sinkt die Fluidität mit wachsendem Benzaldehydgehalt. Also muss bei mässigen Konzentrationen die Auflösungsgeschwindigkeit mit steigendem Gehalt an Benzaldehyd zunächst rasch wachsen, um dann, wenn schliesslich der bremsende Effekt der durch den gelösten Aldehyd verminderten Fluidität überwiegt, sich umzukehren und beim reinen Benzaldehyd Null zu werden.

Interessant ist, dass eine Lösung von 98 % Benzaldehyd mit 2 % Toluol (bei 50°) noch deutlich Kupfer löst ($v \times 10^7 = 3,74$), und zwar merkwürdigerweise genau gleich schnell wie eine Lösung, die umgekehrt nur 2 % Benzaldehyd und 98 % Toluol enthält. Graphische Darstellungen dieser Verhältnisse und Tabellen der Einzelwerte gibt die schon erwähnte ausführliche Publikation von *Fritz Schaaf*.

II. Darstellung und Eigenschaften des Benzaldehydkupfers.

Schon bei den ersten Versuchen mit Chlorbenzol und Benzaldehyd wurde gefunden, dass aus der infolge der Auflösung des metallischen Kupfers intensiv grün gefärbten Lösung sich wohlausgebildete grüne Krystalle, die wir als Benzaldehydkupfer bezeichnen wollen, ab scheiden. Dieselben Kristalle wurden auch aus Kupfer mit Toluol-Benzaldehydlösungen erhalten. Sie zersetzen sich über 220° ohne zu schmelzen und sind ausserordentlich widerstandsfähig gegen chemische Agentien. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, selbst bei erhöhter Temperatur, ferner in Äthylalkohol, Benzin und verdünnter Salzsäure; dagegen ist er bereits in der Kälte löslich in Benzaldehyd und in Äthylacetat, sowie in Gemischen von organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Benzol usw. mit Benzaldehyd, jedoch stets nur in geringen Mengen, denn die gesättigte Lösung des Körpers in Toluol mit 10 % Benzaldehyd enthält nur 0,17 % bei 50°. Unter Aufspaltung ist der Körper leicht löslich in warmer verdünnter Salpetersäure. Dabei entsteht Benzoëssäure und das Kupfer gibt dann die Reaktionen der Cupri-ionen.

Um zum Benzaldehydkupfer zu gelangen, ist es nicht unbedingt nötig, vom Benzaldehyd auszugehen. Erhitzt man Kupfer mit Benzalchlorid und etwas Sodalösung eine halbe Stunde am Rückflusskühler, so dass also Benzaldehyd in statu nascendi mit dem Kupfer zur Reaktion gelangt, und lässt, ohne die Schichten zu trennen, das Reaktionsprodukt bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man nach 24 Stunden am Rande der Flüssigkeit wohlausgebildete, einige Millimeter lange smaragdgrüne Krystalle von Benzaldehydkupfer.

Wir haben ferner festgestellt, dass nicht nur metallisches Kupfer, sondern auch Cupri-oxyd und sogar Cuprisulfid sich mit grüner Farbe in mit Toluol verdünntem Benzaldehyd auflösen. Cupri-oxyd und Cuprisulfid kamen als reinste *Kahlbaum*-Präparate zur Verwendung; die Temperatur war 60°.

III. Die chemische Zusammensetzung des Benzaldehydkupfers.

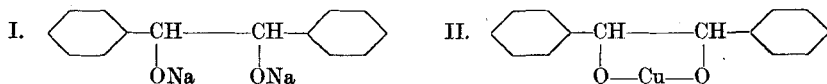
Elementaranalyse und Kupferbestimmung ergaben folgende Zusammensetzung der grünen Krystalle: Ein Atom Kupfer auf zwei Benzaldehyd. Das Benzaldehydkupfer ist somit entweder eine Additionsverbindung von zwei Molekeln Benzaldehyd an ein Atom Kupfer oder es handelt sich um eine ächte chemische Verbindung von der Bruttoformel $C_{14}H_{12}O_2Cu$. Die überraschend grosse Beständigkeit des neuen Körpers lässt die Annahme einer blossen Anlagerungsverbindung als wenig wahrscheinlich erscheinen. Dass die angegebene Bruttoformel richtig ist, beweisen folgende Daten:

- I. 0,1982 gr Subst. gaben 0,4415 gr CO_2 und 0,0775 gr H_2O
 II. 0,1797 gr Subst. gaben 0,0517 gr CuO

$C_{14}H_{12}O_2Cu$	Ber. C	60,94	H	4,39	Cu	23,06%
	Gef. „	60,75	„	4,38	„	22,99%

Wir bezeichnen den neuen Körper als Benzaldehydkupfer.

In der Literatur haben wir nur zwei Angaben auffinden können, die eine mit der beschriebenen verwandte Reaktion zwischen Metall und Benzaldehyd betreffen. Natrium oder Natriumamalgame reagiert nach *Church*¹⁾ mit verdünntem Benzaldehyd unter Bildung von grünen Krusten, welchen die Formel $(C_6H_5 \cdot CHONa)_2$ zugesprochen wird. *Beckmann* und *Paul*²⁾ liessen Natriummetall in ätherischer oder benzolischer Lösung auf Benzaldehyd einwirken und gewannen so einen zunächst gelben und schliesslich grünen, pulverförmigen Körper, welcher durch Zersetzen mit Wasser Hydrobenzoin lieferte, weshalb sie ihm die folgende Konstitution I konform mit der Bruttoformel von *Church* zuschreiben:



Es liegt nahe, wegen der völlig analogen Bildungsweise und der von uns festgestellten Bruttoformel unseres neuen Körpers, die sich von der bereits bekannten Natriumverbindung in der Zusammensetzung nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle von zwei Natrium-Atomen jetzt ein Atom Kupfer getreten ist, ihm die mutmassliche Konstitutionsformel II zuzuschreiben. Diesen fünfgliedrigen heterocyclischen Ring wollen wir in Analogie mit dem Thiophenring als

¹⁾ A. 128, 295 (1863).

²⁾ A. 266, 25 (1891).

Cupriphenring bezeichnen; unsere neue Verbindung wäre demnach ein Diphenylcupriphen. Bei der hier vorausgesetzten Ringschliessung ist zu beachten, dass eine Kupfersauerstoffbindung durch Hauptvalenz ebensowenig etwas Unwahrscheinliches an sich hat, als die C-O-Bindung. Die hier vorausgesetzte vollständige Bindung der Hauptvalenzen durch Ringschluss erklärt, warum das Diphenylcupriphen so ausserordentlich widerstandsfähig ist gegen chemische Eingriffe (vgl. S. 726 dieser Mitteilung), und da die Kupfer-Sauerstoffbindung nach anorganischen Erfahrungen sehr fest sein muss, wird zugleich verständlich, warum bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylcupriphen zuerst die Bindung zwischen den zwei Ringkohlenstoffen reisst und somit hier kein Hydrobenzoïn entsteht, im Gegensatz zu der homologen, jedoch offenen, mit Wasser zerlegbaren Natriumverbindung I von *Church* bzw. *Beckmann* und *Paul*. Im übrigen können erst weitere Untersuchungen, die wir uns vorbehalten möchten, die hier angeschnittene Frage nach der Konstitution des neuen, von uns als ein Diphenylcupriphen angesprochenen Körpers und der verwandten Reaktionsprodukte zwischen Benzaldehyd und einigen andern Metallen definitiv aufklären. Bis zu einem solchen Entscheid wird es zweckmässig sein, die neutrale Bezeichnung Benzaldehydkupfer zu wählen, welche keine Hypothese über die Struktur des Körpers involviert.

IV. Versuche mit substituierten Benzaldehyden.

Ersetzt man den Benzaldehyd durch p-Toluylaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd, wobei 10 Gewichtsprozent des Aldehyds in 90 Gewichtsprozent Toluol gelöst werden, und wählt man als Reaktionstemperatur 80°, so ergeben sich für die spezifische Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers die folgenden Resultate (wobei wie oben v die pro Minute aufgelöste Kupfermenge in Gramm, dividiert durch die Quadratwurzel aus der Oberfläche gemessen in cm^2 bedeutet).

Tabelle 6.

Aldehyd	$v \times 10^7$	Farbe
p-Toluylaldehyd	395,4	hellgrün
Benzaldehyd	302,6	smaragdgrün
p-Chlorbenzaldehyd	167,1	tief grün
p-Nitrobenzaldehyd	0	farblos
Spezifische Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in aromatischen Aldehyden.		

Somit zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Substituenten auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

Zersetzt man die nadelförmigen Krystalle, die als Reaktionsprodukt zwischen Kupfer und p-Chlorbenzaldehyd aus der betreffenden Lösung auskrystallisieren, so entsteht weisse, bei 235,5° schmelzende p-Chlorbenzoësäure und die Analyse von 0,0852 gr der grünen Krystalle gibt 0,0198 gr Kupferoxyd, also 18,53 % Cu, gegen 18,44 % Cu, entsprechend der zu erwartenden Formel $C_{14}H_{10}Cl_2O_2Cu$. Der entstandene Körper wäre somit nach Analogie mit dem Reaktionsprodukt beim Benzaldehyd als Di-p-chlorphenyl-cupriphen $(1,4-C_6H_4Cl)_2C_2H_2O_2Cu$ anzusprechen, wodurch unsere Hypothese eine neue Stütze erhält.

V. Auflösungsgeschwindigkeit von Blei, Zink, Silber, Magnesium und Kobalt in verdünntem Benzaldehyd.

Wir haben ferner orientierende Versuche über das Lösungsvermögen von acht weiteren Metallen in Benzaldehyd durchgeführt, die bei fünfen der untersuchten Metalle zu einem positiven Ergebnis führten. Wir arbeiteten wieder im Thermostaten bei 80° mit einer Lösung von 10 Volumprozent reinem Benzaldehyd in Toluol. Alle Metalle waren chemisch rein. Die Reaktionsprodukte sind noch nicht näher von uns untersucht worden. Auch beanspruchen die Werte der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie die folgende Tabelle angibt, nicht denselben Genauigkeitsgrad, da sie sich jeweils nur auf eine einzige Versuchsreihe beziehen, im Gegensatz zu denjenigen für Kupfer, bei welchen die Versuchsbedingungen mannigfach variiert worden sind.

Tabelle 7.

Metall	$v \times 10^7$	Farbe der Lösung
Blei	685,3	gelblichbraun
Kupfer	302,6	smaragdgrün
Zink	285,7	grün bis braun
Silber	41,0	braunschwarz
Magnesium	27,9	gelbbraun
Kobalt	27,1	braun
Nickel	0	farblos
Eisen	0	farblos
Aluminium	0	farblos

Bemerkenswert ist die ausserordentlich grosse Verschiedenheit der spezifischen Auflösungsgeschwindigkeit dieser verschiedenen Metalle welche vom Kobalt bis zu dem relativ am raschesten löslichen Blei auf etwa den 25-fachen Betrag ansteigt. Wir behalten uns ein weiteres Studium dieser Reaktionen vor.

Zusammenfassung der Resultate:

1. Wir haben gefunden, dass metallisches Kupfer sich mit intensiv grüner Farbe in verdünntem Benzaldehyd auflöst, und zwar genau proportional mit der Zeit, folglich mit konstanter Auflösungsgeschwindigkeit, wenn Temperatur, Benzaldehydgehalt und Kupferoberfläche gleich bleiben.

2. Dividiert man die Auflösungsgeschwindigkeit, d. h. die beobachtete Gewichtsabnahme des Kupfers in der Minute noch durch die Quadratwurzel aus der Metalloberfläche, so wird die so definierte „spezifische Lösungsgeschwindigkeit“ bei konstanter Temperatur und gegebener Benzaldehydkonzentration in einem gegebenen Lösungsmittel eine Konstante; z. B. fanden wir für 10 Volumprozent Benzaldehyd in Toluol hierfür $v = 10^7 \times 101,8$ bei 50° .

3. Bestimmt man für eine Serie von Lösungen mit verschiedenem Lösungsmittel, aber gleichem (10 Volumprozent) Benzaldehydgehalt die spezifische Lösungsgeschwindigkeit und die Fluidität (also den reziproken Wert der Viskosität), so ergibt die Anordnung nach steigender Lösungsgeschwindigkeit für Kupfer dieselbe Reihenfolge, wie diejenige nach steigender Fluidität. Wird letztere zu klein, so erfolgt keine messbare Lösung, z. B. Äthylalkohol oder Jodbenzol, im Gegensatz zu fluideren Lösungsmitteln wie Brombenzol, Chlorbenzol, Benzol usw. Äthylacetat und Toluol liefern relativ die höchsten Werte für v .

4. Die Reaktion erfolgt bereits bei 25° mit messbarer Geschwindigkeit. In dem untersuchten Temperaturintervall zwischen 25° und 105° steigt die Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers in 10 Volumprozent Benzaldehyd in Toluol von $v = 14,7 \times 10^7$ bis $758,8 \times 10^7$, also etwa auf den fünfzigfachen Wert an.

5. In reinem, absolutem Benzaldehyd findet keine Auflösung von Kupfer statt, ebensowenig in irgend einem der verwendeten Lösungsmittel, wohl aber in konzentriertem, technischem Benzaldehyd.

6. Bezüglich der Abhängigkeit von der Konzentration an Benzaldehyd, der Temperaturkoeffizienten und der Untersuchungsmethoden

und Diskussion der Fehlerquellen wird auf die ausführlichere Publikation von *Fritz Schaaf* verwiesen.

7. Systematische Untersuchungen ergaben, dass die Auflösungsgeschwindigkeit ganz unabhängig von der Gewichtsmenge des angewandten Metalls und *ceteris paribus* nur abhängig von der Grösse der Oberfläche ist.

8. Absichtlich zugesetzte Benzoëssäure drückt die Auflösungsgeschwindigkeit bei 10 % Zusatz auf einen Bruchteil ihres normalen Wertes herunter, folglich kann Benzoëssäure nicht als Katalysator oder als Zwischenprodukt eine Rolle bei der Auflösung des Kupfers spielen.

9. Ersetzt man das Kupfer durch andere Metalle, so ergaben Lösungsversuche in 10 % Benzaldehyd mit Toluol für Blei, Zink, Silber, Kobalt und Magnesium ein positives Resultat, für Aluminium, Nickel und Eisen dagegen ein negatives. Die Lösungen sind charakteristisch und intensiv gefärbt, mit Blei und Magnesium gelb bis braun, mit Silber braunschwarz.

10. Orientierende Versuche über die Löslichkeit von Kupfer in substituierten Benzaldehyden ergaben für p-Toluylaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd einen positiven, für p-Nitrobenzaldehyd einen negativen Befund.

11. Aus der smaragdgrünen Lösung von Kupfer in verdünntem Benzaldehyd kristallisiert die bisher unbekannte Verbindung Benzaldehydkupfer, ein sehr wenig reaktionsfähiger Körper von der Zusammensetzung $(C_7H_6O)_2Cu$ aus, der durch Salpetersäure in Benzoëssäure und Cupri-ion gespalten wird. Das entsprechende Produkt aus Kupfer und p-Chlorbenzaldehyd liefert analog mit Salpetersäure die p-Chlorbenzoëssäure. Benzalchlorid mit Sodalösung, also Benzaldehyd *in statu nascendi*, liefert mit Kupfer ebenfalls krystallisiertes Benzaldehydkupfer. Mit Toluol *verdünnter Benzaldehyd* löst *ausser* Kupfermetall auch Kupferoxyd und ebenso Kupfersulfid auf unter Bildung smaragdgrüner Lösungen.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität.

Basel, den 18. August 1922.

Reduktionen mit Cadmium in der Massanalyse II¹⁾

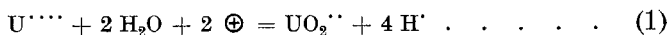
von

W. D. Treadwell.

(19. VIII. 22.)

1. Titration von Uran. (Nach Versuchen von M. Blumenthal.)

Uranylsalz kann oxydimetrisch titriert werden, indem man die Uranostufe herstellt und mit Permanganat bis zur Rotfärbung oxydiert nach der Gleichung:



Die übliche Reduktion mit Zink führt nun, wie *Guyard*²⁾ und *O. S. Pullman*³⁾ gezeigt haben, über die vierwertige Stufe des Urans hinaus zur Bildung von merklichen Mengen von U^{+++} , dessen reine Lösung rotgefärbt ist⁴⁾. Durch diese Beimengung erhält die rein grüne Lösung des vierwertigen Urans einen Stich ins Braune. Es lassen sich nun aber die Arbeitsbedingungen derart wählen, dass die reduzierte Lösung genügend lange mit Luft in Berührung kommt, um alles dreiwertige Uran zur vierwertigen Stufe zu oxydieren, ohne dass diese ihrerseits der Luftoxydation unterliegt. Dies wird erreicht, wie neuerdings durch die vorliegenden Versuche gezeigt werden konnte, wenn man die saure reduzierte Lösung in ein luftgefülltes Gefäß tropfen lässt und dann sofort titriert.

Von massgebendem Einfluss für das Gelingen dieser Rückoxydation ist die Acidität der Lösung. Wie sogleich gezeigt wird, übt diese auf das Potential der Lösung einen aussergewöhnlich starken Einfluss aus und bestimmt damit auch massgeblich die Oxydationsgeschwindigkeit des Urano-ions. Nach Gleichung (1) muss das Potential, das eine Uranyl-Urano-Lösung einer Platinelektrode erteilt, gegeben sein durch den Ausdruck:

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \frac{0,0002 T}{2} \log \frac{(UO_2^{++})(H^+)^4}{(U^{++++})} \quad (2)$$

¹⁾ Erste Mitteilung *Helv.* **4**, 551 (1921).

²⁾ *Bl.* [2] **1**, 69 (1864).

³⁾ *Z. an. Ch.* **37**, 113 (1903).

⁴⁾ *Rosenheim* und *Loebel*, *Z. an Ch.* **57**, 234 (1908).

Die Beobachtungen von *Luther* und *Michie*¹⁾ werden in der Tat durch diese Formel gut dargestellt. Aus ihren Messungen erhält man für ϵ_0 , bezogen auf die Wasserstoffelektrode, den Wert +0,422 Volt. In der folgenden, mit Gleichung (2) berechneten Tabelle kommt der ausserordentlich starke Einfluss der Acidität auf das Urano-Uranylpotential zum Ausdruck.

	$\frac{UO_2^{..}}{U^{....}} = 10^{-3}$			$\frac{UO_2^{..}}{U^{....}} = 10^3$		
H ₂ SO ₄	0,1-n.	0,5-n.	1,0-n.	0,1-n.	0,5-n.	1,0-n.
(H ⁺)	0,0611	0,278	0,538	0,0611	0,278	0,538
ϵ	0,194	0,271	0,304	0,368	0,445	0,478

Wie das Uranpotential, so ist auch die Geschwindigkeit, mit der eine Uranosalzlösung vom Luftsauerstoff oxydiert wird, sehr stark von der Acidität abhängig. Nach *Mc. Coy* und *Bunzel*²⁾ lässt sich die Oxydationsgeschwindigkeit einer Uranosulfatlösung beim Einleiten von Luft bei 25° darstellen durch die Gleichung:

$$t = \frac{2,303}{K} \log \frac{C_\alpha}{C_e} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

worin C_α die Konzentration des Uranosalzes am Anfang des Versuches und C_e den zugehörigen Endwert darstellt. K ist die Konstante der Reaktion, deren Wert sich nahe umgekehrt proportional der herrschenden Acidität ergeben hat. Wenn t in Minuten gezählt wird, hat K bei 25° die folgenden Werte:

H ₂ SO ₄	0,3-n.	0,75-n.	0,35-n.	2,70-n.
(H ⁺)	0,164	0,40	0,69	1,18
K	0,0572	0,0110	0,0041	0,00131
t	0,17	0,9	2,4	7,6

Die hemmende Wirkung der Säure hängt offenbar mit der Verschiebung des Potentials nach der positiven Seite zusammen. In der letzten Zeile

¹⁾ Z. El. Ch. 14, 826 (1908); siehe auch die Werte von *Evans*, Am. Soc. 31, 371 (1909).

²⁾ Am. Soc. 31, 367 (1909).

ist die Zeit berechnet, in welcher eine Uranosulfatlösung beim Einleiten von Luft zu 1 % oxydiert wird. Wenn auch beim blossen Stehen der Lösung an der Luft die Oxydation sehr viel langsamer erfolgt, so zeigen diese Zahlen dennoch, dass die Titration des Uranosulfats bei Luftzutritt eine stark saure Lösung verlangt. Nach *Luther* und *Michie*¹⁾ wird, wie leicht zu verstehen, die Luftoxydation einer Uranosulfatlösung durch kleine Mengen Kupfer sehr stark katalytisch beschleunigt.

Für die Titration wäre es jedenfalls prinzipiell richtiger, die Reduktion des Uranylions so zu führen, dass möglichst wenig dreiwertiges Uran entsteht. Es zeigt sich, dass mit Cadmium entschieden günstigere Resultate, als mit Zink erhalten werden, obgleich auch die mildere Reduktion mit Cadmium noch ganz beträchtliche Mengen U^{+++} erzeugt.

Zum Vergleich wurden zwei 1,8 cm weite, mit Hahn versehene Reduktionsrohre ca. 7 cm hoch mit feinem Zinkgries und mit elektrolytisch gefälltem Cadmium gefüllt. Gemessene Mengen einer ca. 3-n. schwefelsauren Uranylsulfatlösung von bekanntem Titer wurde nun in die Reduktionsrohre gefüllt und tropfenweise ausfliessen gelassen. Hierauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure nachgespült und die in Kohlendioxyd-atmosphäre gesammelte Lösung mit 0,1-n. Permanganat bis zur ersten Rotfärbung titriert. Beim Sammeln der reduzierten Lösung im offenen Becherglas wurde U^{+++} von der Luft vollständig oxydiert, so dass jetzt die Titration den Sollwert lieferte. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Sollwert	Mit Cadmium reduziert titriert		Mit Zink reduziert titriert in CO_2
	in Luft	in CO_2	
24,70	24,68	25,38	25,75
24,70	24,70	25,40	25,79
24,70	24,71	25,42	25,90
12,35	12,35	12,65	12,95

Das Volumen der Lösung betrug etwa 150 cm³. Die Resultate zeigen immer noch eine bedeutende Überreduktion durch das Cadmium. Dank der ausserordentlich raschen Oxydierbarkeit von U^{+++} zu U^{++++} durch den Luftsauerstoff werden trotzdem sehr genaue Resultate erhalten.

¹⁾ l. c.

Die obige konzentriertere Lösung zeigte nach der Reduktion mit Cadmium ein Potential von ca. 0,14 Volt. Bis zum Zustand $\text{UO}_2 : \text{U}^{+++} = 10^{-3}$ stünde also nur ein Potentialgefälle von ca. 0,16 Volt zur Verfügung. Wenn trotzdem die Luftoxydation des U^{+++} so viel rascher als bei der vierwertigen Stufe verläuft, so hängt das vielleicht mit einem geringeren Schutz durch Hydratation des U^{+++} gegen oxydativen Einfluss zusammen. Von der Überreduktion macht man sich ganz unabhängig, wenn man in Kohlendioxyd-atmosphäre elektrometrisch titriert. Der Abstand vom ersten bis zum zweiten Potentialsprung misst dann genau das zur Oxydation des U^{+++} verbrauchte Permanganat.

Angesichts der eigenartigen chemischen Grundlage der beschriebenen Urantitration könnten bei guter Reproduzierbarkeit der einzelnen Titrationsen dennoch erhebliche Abweichungen von den gravimetrischen Werten erwartet werden. Daher wurde auf den Vergleich der massanalytischen und gravimetrischen Bestimmung besondere Sorgfalt verwendet.

Eine grössere Menge reines käufliches Uranylnitrat wurde durch doppelte Fällung mit frisch destilliertem Ammoniak gereinigt, der Niederschlag mit Wasser gründlich gewaschen und durch Glühen in U_3O_8 übergeführt. Das Oxyd liess sich in Dämpfen von Tetrachlorkohlenstoff unterhalb der sichtbaren Rotglut restlos verflüchtigen. Die Rückverwandlung des Sublimats in Oxyd durch Fällen der wässrigen Lösung mit Ammoniak und Glühen des Niederschlages lieferte innerhalb der Fehlergrenzen die Einwage. So wurden aus 0,9046 gr und 0,8163 gr Substanz 0,9044 gr und 0,8160 gr Oxyd erhalten. In einer, aus einem Dreikugellohr bestehenden Vorlage, die im Ölbad auf 235°C gehalten wurde, schlug sich bei einem ähnlichen Sublimationsversuch reines Tetrachlorid nieder¹⁾. Die erste Kugel der Vorlage enthielt 0,7452 gr $\text{UCl}_4 = 0,4673$ gr U und lieferte nach der Oxydation und Fällung mit Ammoniak 0,5504 gr $\text{U}_3\text{O}_8 = 0,4668$ gr U. Der Inhalt der dritten Kugel wurde in Uranylsulfat übergeführt, die ca 3-n. schwefelsaure Lösung im Cadmiumreduktor reduziert und bei Luftzutritt die gebildete Uranosulfatlösung mit 0,1-n. Permanganat titriert. Permanganatverbrauch: $20,74 \text{ cm}^3$ entsprechend 0,3942 gr UCl_4 , also 100% des Sollwertes. Die zweite Kugel enthielt 0,6822 gr UCl_4 . Diese Probe wurde nun nach der Überführung in Uranylsulfat und Reduktion im Cadmiumreduktor bei Luftabschluss titriert. Permanganatverbrauch $37,32 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Lösung, entsprechend 0,4450 gr Uran

¹⁾ Vergl. *Roscoe*, Soc. **12**, 933 (1874).

statt der angewandten Menge von 0,4278 gr. Das Uran lag demnach sogar zu 8% in der dreiwertigen Stufe vor.

Verschiedene weitere Versuche mit gravimetrisch genau eingestellter Uranylsulfatlösung zeigten, dass die Reduktion im Cadmiumfilter, Sammeln der Lösung im luftgefüllten Gefäss und sofortige Titration mit Permanganat, stets innerhalb der Fehlergrenze liegende Resultate ergab.

Wenn bei grösserer Verdünnung nur kleine Mengen von Uran mit Cadmium reduziert werden, so bleibt die Überreduktion so gering, dass sie allenfalls für technische Zwecke, nicht aber für genaue Analysen vernachlässigt werden kann.

Aus den Messungen von *B. Diethelm*¹⁾ lässt sich schätzen, dass bei der Oxydation von ca. 0,05-n. Titanosulfatlösung in 0,5-n. H_2SO_4 das Titani-Titano-potential sich von etwa -0,15 bis +0,15 Volt bewegen wird. In 4-n. H_2SO_4 würde eine Verschiebung der Potentiale nach der positiven Seite um etwa 0,15 Volt eintreten. Andererseits wurde das Potential einer 0,1-molaren, hälftig reduzierten Ferrisulfatlösung in verdünnter Schwefelsäure zu 0,663 Volt gefunden²⁾. Titan, Uran und Eisen werden sich demnach elektrometrisch nebeneinander titrieren lassen, sofern man beim Uran den Betrag der Überreduktion vernachlässigen darf.

Wie zu erwarten, lieferte eine stark verdünnte Lösung von Titan- und Uranylsulfat nach der Reduktion im Cadmiumreduktor bei der elektrometrischen Titration mit Permanganat in Kohlendioxyd-atmosphäre zwei sehr scharf ausgeprägte Wendepunkte, welche das Ende der Oxydation des Titano- und Urano-ions anzeigten³⁾. In zwei Parallelversuchen wurde für das Titan 2,1 und 2,3 cm^3 , für das Uran 2,1 und 2,2 cm^3 0,1-n. Permanganat verbraucht.

In einer eben erschienenen Arbeit von *Ewing* und *Eldridge*⁴⁾ wird gezeigt, dass auch die elektrometrische Titration von Urano- und Ferro-ion mit Permanganat, wie zu erwarten war, zwei scharf ausgeprägte Wendepunkte ergibt, welche den Endpunkt der Uran- und Eisenoxydation richtig anzeigen.

2. Titration von Titan neben Eisen. (Nach Versuchen von *M. Stärkle*.)

In Ergänzung zu früheren Versuchen⁵⁾ ergab zunächst der Vergleich der massanalytischen Bestimmung des Titans in schwefelsaurer

¹⁾ Diss. Zürich (1908).

²⁾ Siehe *F. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, S. 214 (1922).

³⁾ Mit dem Titan werden auch die vorhanden kleinen Mengen U''' titriert.

⁴⁾ Am. Soc. 44, 1484 (1922).

⁵⁾ Helv. 4, 561 (1921).

Lösung (Reduktion im Cadmiumreduktor und Titration mit Permanganat auf rot) mit dem gravimetrisch, durch Fällen mit Ammoniak und Glühen des Niederschlags erhaltenen Titer, eine befriedigende Übereinstimmung. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate, die mit einem Cadmiumreduktor von ca. 8 cm Schichthöhe erhalten wurden, zusammengestellt.

No.	cm ³ Ti(SO ₄) ₂	gr H ₂ SO ₄ in 10 cm ³ Ti(SO ₄) ₂	Durchfluss- zeit in Min.	mgr TiO ₂ gef.	mgr TiO ₂ angew.
1	10	9,7	10	133,1	132,0
2	10	5,3	7,5	131,7	132,0
3	10	2,6	9	131,8	132,0
4	10	1,5	3	132,2	132,0
5	10	1,0	2	132,5	132,0
6	20 (1: 10)	1,5	5	26,9	26,4
7	10 (1: 10)	0,5	10	13,13	13,20
8	1 (1: 10)	0,1	5	1,23	1,32
9	0,5 (1: 10)	—	2	0,66	0,66

In den Versuchen Nr. 6—9 wurde die Stammlösung des Titansulfats auf das Zehnfache verdünnt. Nr. 8 und 9 wurden mit 0,01-n. KMnO₄, die übrigen mit 0,1-n. Lösung titriert.

Mit Rücksicht auf praktische Bedürfnisse in der Mineralanalyse wurde nun die Titration des Titans neben Eisen in Gegenwart von überschüssigem Fluorion geprüft. Zur Titration wurde hierbei 0,1-n. K₂Cr₂O₇ gewählt, und der Endpunkt elektrometrisch bestimmt unter Verwendung einer blanken Platinelektrode als Potentialsonde in Kombination mit einer Silberchloridelektrode. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengestellt.

cm ³ Ti(SO ₄) ₂	gr H ₂ SO ₄ in 10 cm ³ Ti(SO ₄) ₂	cm ³ konz. NaF	mgr TiO ₂ gef.	mgr TiO ₂ angew.	mgr Fe angew.	mgr Fe gef.
5	1	4	65,3	66,0	57,8	
2	2,5	3	26,0	26,4	115,6	115,6
0,5	2,5	5	8,0	6,6	115,6	115,8
0,3	2,5	5	4,0	4,4	173,4	

Während der Endpunkt der Titantitration durch eine scharf markierte Potentialänderung nach der positiven Seite gekennzeichnet war, erfolgte merkwürdigerweise am Ende der Eisentitration ein schroffer Potentialsturz nach der negativen Seite. Vgl. Fig. 1. Es zeigte sich, dass diese Erscheinung mit dem Versagen der blanken Platinsonde zusammenhing. Während sie das Ferro-Ferripotential rasch und sicher anzuzeigen vermochte, versagte sie in dem Moment, als Dichromation die potentialbestimmende Substanz wurde. Weitere Versuche (ausgeführt von *W. Meisel*) zeigten, dass die Potentialänderung im normalen (positiven) Sinne erfolgt, sowie die Sonde schwach platiniiert wird. Unter diesen Umständen wird dann auch der Endpunkt der Titan- titration wesentlich schärfer. Auf die Lage des Titrationsendpunktes hatte die erwähnte Passivitätserscheinung keinen Einfluss.

Mit der schwach platiniierten Elektrode konnten 9,5 mgr Titan mit 0,1-n. Dichromat neben der hundertfachen Menge Eisen ebenso scharf wie für sich allein titriert werden. Ob sich die platiniierte Elektrode auch bei konzentrierteren Titanlösungen verwenden lässt, ohne eine merkliche katalytische Oxydation zu bewirken, müssen weitere Versuche zeigen.

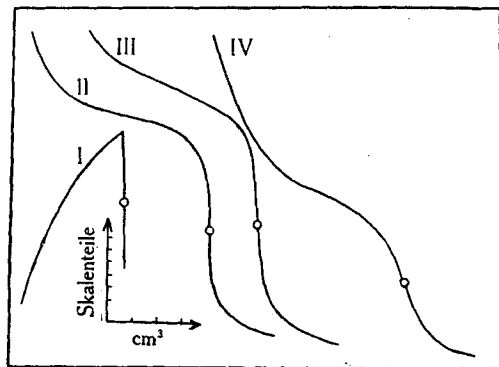


Fig. 1.

Titration von:

- I. Ti^{+++} mit Kaliumdichromat
- II. Indigo mit Ferrichlorid
- III. Thioindigo mit Ferrichlorid
- IV. Methylenblau mit Ferrichlorid

Wenn auch die Potentiale des Titans so viel kathodischer liegen, als diejenigen des Eisens, dass noch die geringsten Spuren von Titan neben Eisen titrierbar sein müssten, so empfiehlt es sich dennoch,

wenn die Menge des ersteren 1% wesentlich unterschreitet, eine Anreicherung des Titans vorzunehmen. Zu dem Zweck reduziert man zweckmässig die schwachsaure Eisenlösung durch Einleiten von schwefliger Säure zum Ferrosalz, und gibt hierauf tropfenweise Ammoniak zu, bis eine grössere Trübung entstanden ist. Den Niederschlag lässt man absetzen und giesst die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab. Der Niederschlag, bestehend aus Titan- und Eisenhydroxyd, wird vom Filter in ein kleines Becherglas gespült, durch Digerieren mit Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten durch den Reduktor gegossen, und nun das Titan elektrometrisch titriert.

3. Titration von Vanadin. (Nach Versuchen von M. Hooft.)

Frühere Versuche¹⁾ hatten es sehr wahrscheinlich gemacht, dass Vanadinsäure im Cadmiumreduktor quantitativ zu VII reduziert wird. Die folgende Nachprüfung zeigte, dass die Reduktion vollkommen scharf in diesem Sinn verläuft.

Zur Prüfung diene eine Lösung aus reinstem Ammoniumvanadat, die im Liter 300 cm³ Schwefelsäure (1 : 4) enthielt. Zur Gehaltsbestimmung wurden zunächst 10 cm³ der Lösung durch Einleiten von Schwefeldioxyd zur vierwertigen Stufe reduziert, in einem Strom von reinem Kohlendioxyd (Verwendung einer separaten Zuleitung!) ausgekocht und mit 0,1-n. Permanganat titriert. In 6 Versuchen wurde im Mittel 9,43 cm³ 0,1-n. Permanganat verbraucht. Die Abweichungen der einzelnen Versuche betrugen im Maximum 0,02 cm³.

In einem Cadmiumreduktor von 7—8 cm Schichthöhe und ca. 1,8 cm lichter Weite wurde nun dieselbe Lösung der Reduktion unterworfen. Mit Rücksicht auf die sehr leichte Oxydierbarkeit des V^{II} wurde die Luft aus der ganzen Apparatur peinlichst ferngehalten, durch Einleiten von Kohlendioxyd sowohl in die obere Mündung des Reduktors als auch in das Sammelgefäss für die reduzierte Lösung. Der Hahn der Permanganatbürette war vollkommen luftdicht mit Hilfe eines Quecksilberverschlusses in den Gummideckel des Sammelgefässes eingesetzt. Vor der Reduktion wurde bis auf etwa 0,5 cm³ die erforderliche Menge Permanganat, mit Schwefelsäure angesäuert, in das Sammelgefäss gegeben und längere Zeit Kohlendioxyd durch die Lösung geleitet zur Verdrängung des gelösten Luftsauerstoffs. Sodann wurde die schwefelsaure Ammoniumvanadatlösung aus einem Hahntrichter tropfenweise in den Reduktor gegeben. Zum Schluss wurde mit wenig Schwefelsäure (1 : 4) nachgespült und hierauf die

¹⁾ Helv. 4, 463 (1921).

Titration sofort beendet. Wie die folgende Tabelle zeigt, lieferte die Titration sehr genaue Werte.

cm ³ Ammonium- vanadat angew.	Säuregehalt der Lsg. cm ³ H ₂ SO ₄ (1 : 4)	Wasch- flüssigkeit cm ³ H ₂ SO ₄ (1 : 4)	Durchfluss- zeit in Min.	KMnO ₄ beob.	Sollwert
1	0,3	5	1/4	2,81	2,83
1	2,3	5	1	2,80	2,83
2	5,6	10	2	5,66	5,66
2	1,6	5	1	5,65	5,66
5	3,3	10	10	14,12	14,14
5	6,5	10	5	14,10	14,14
5	11,5	10	3	14,14	14,14
10	5	10	10	28,25	28,29
10	5	10	7	28,27	28,29
10	20	10	4	28,20	28,29
10	10	10	2	28,22	28,29

Zur Berechnung des Sollwertes diene die oben mitgeteilte Titration der Vanadatlösung nach der Reduktion mit Schwefeldioxyd. Die Genauigkeit der Titration ist sehr bemerkenswert, wenn man berücksichtigt, dass das Potential der reduzierten Lösung etwa 0,2 Volt unedler als Wasserstoff ist, so dass Zersetzung des Wassers unter Wasserstoffentwicklung zu erwarten ist, ein Vorgang, der in der Tat durch fein verteiltes Platin sofort ausgelöst wird.

Titration von Indigo. (Nach Versuchen von M. Dreifuss und A. Bossi.)

Die Oxydation des Indigos zu Isatin mit Permanganat verläuft nicht bis zu einem stöchiometrisch genau definierten Endpunkt. Als Endpunkt dient der wenig scharfe Übergang aus einem grünen in einen rötlichbraunen Ton. Man hat bei der Titration mit einem empirischen Faktor zu rechnen, der in der Literatur zu 0,4216 bis 0,4500 gr Permanganat für 1 gr Indigo angegeben wird, während nach der Theorie dazu 0,4827 gr nötig wären¹⁾. Um brauchbare Resultate zu erhalten, ist es daher unerlässlich, die Permanganatlösung auf reinen Indigo einzustellen. Aber auch dann setzt die Methode Übung voraus.

Den Vorzug einer genau stöchiomerischen Grundlage hat die Titration mit Hydrosulfit, wobei der Indigo nach der Gleichung

$$2 \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$$
 reduziert wird.

¹⁾ Vergl. Beckurts, Massanalyse II, S. 632.

Als Nachteil der Methode wird vor allem die Unbeständigkeit der Hydrosulfitlösung empfunden. Da die Titration in stark verdünnter Lösung ausgeführt werden muss, macht sich der nie fehlende Luftgehalt der Lösungen als Fehlerquelle bemerkbar. *Binz* und *Kufferath*¹⁾ empfehlen daher, die Titration beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe auszuführen und gleichzeitig mittels einer Kapillare Wasserstoff in langsamem Strom durch die Lösung der Küpe zu leiten.

Reine Indigolösungen lassen sich sehr befriedigend nach *E. Knecht*²⁾ mit Titantrichlorid titrieren. Zu dem Zweck wird die Indigosulfosäure so weit verdünnt, dass in einem Liter höchstens 2 gr Indigo enthalten sind. Diese Lösung wird mit Seignettesalz versetzt und bei Luftabschluss in der Siedehitze mit Titantrichlorid auf Gelb titriert. Der Endpunkt soll aber nur bei reineren Indigosorten scharf erkennbar sein.

Unter diesen Umständen schien eine elektrometrische Titration des Indigos von praktischer Bedeutung zu sein. Es zeigte sich, dass Indigoschwefelsäure beim Passieren einer ca. 8 cm hohen Schicht von fein verteiltem Cadmium glatt zur Küpe reduziert wird. Die Rückoxydation mit Permanganat oder besser mit Ferrichlorid lässt sich, wie die folgenden Versuche zeigen, mit einer Platinelektrode als Sonde sehr genau verfolgen.

Zur Ausführung der Titration wird der Indigo bei ca. 70° C in Monohydrat gelöst und nach dem Erkalten mit Wasser aufgefüllt, so dass die Lösung 0,05- bis 0,01-n. in bezug auf Indigo und 0,2- bis 0,5-n. in bezug auf freie Schwefelsäure ist. Eine gemessene Probe dieser Lösung lässt man nun aus einem Hahntrichter in einen Cadmiumreduktor von 7—8 cm Schichthöhe und 1,8 cm lichter Weite tropfen, und spült mit ausgekochtem, schwefelsäurehaltigem Wasser nach. Mit Rücksicht auf die leichte Oxydierbarkeit der Küpe wird durch Einleiten von Kohlendioxyd die Luft sowohl aus dem Sammelgefäß als auch aus der obern Mündung des Reduktors ferngehalten. Der Bürettenhahn der zur Oxydation dienenden Ferrichloridlösung ist mit Hilfe eines kleinen Quecksilberverschlusses luftdicht in den Deckel des Sammelgefäßes eingesetzt. Als Potentialsonde dient ein kleines blankes Platinblech. Die Vergleichselektrode ist in einem kapillar ausgezogenen Glasrohr untergebracht, dessen Mündung mit einem Pfropfen aus Filterpapier in der üblichen Weise verschlossen ist. Die

¹⁾ Färberztg. 1903, 226.

²⁾ Soc. 97, 1463 (1910).

Elektrode besteht aus einem Silberdraht, der in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Suspension von Silberchlorid taucht. Als Spannungskindikator dient ein Millivoltmeter von hohem Widerstand, dessen Ausschläge durch einen passenden Vorschaltwiderstand innerhalb der Skala gehalten werden. Wie Fig. 1 zeigt, wird der Endpunkt der Titration durch einen schroffen Potentialabfall gekennzeichnet. Die Potentialkurven lassen übrigens erkennen, dass die Oxydation in zwei Stufen erfolgt, indem offenbar eine Chinhydronstufe durchlaufen wird. Die Oxydation verläuft nach der Bruttogleichung



In der folgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengestellt. Damit vereinigt finden sich noch einige Versuche mit technischem Thioindigo und Methylenblau, welche zeigen, dass auch diese Stoffe sich nach derselben Methode genau titrieren lassen.

Indigo			
Indigosulfosäure	cm ³ angew.	verbrauchte Ferrisalzlösung	Sollwert
2,1615 gr reinster Indigo gelöst in 12 gr H ₂ SO ₄ und auf ½ L verdünnt	10	11,67 cm ³ 1/35-n. FeCl ₃	11,55
	10	11,59 „ „ „	11,55
2,8978 gr reinster Indigo gelöst in 10 gr H ₂ SO ₄ und auf 1 L verdünnt	5	11,03 cm ³ 1/100-n. Fe ₂ (SO ₄) ₃	11,05
	25	19,40 „ 1/35-n. „	19,35
	50	38,70 „ „ „	38,70
Thioindigo			
ca. 3 gr techn. Thioindigo gelöst in ca. 10 gr H ₂ SO ₄ und auf ½ L verdünnt	10	12,88 cm ³ 1/35-n FeCl ₃	
	10	12,93 „ „ „	
Methylenblau			
1,5948 gr gelöst in ½ L Wasser mit etwas Schwefelsäure	25	13,78 cm ³ 1/35-n. Fe ₂ (SO ₄) ₃	
	50	27,53 „ „ „	

Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

Es wird gezeigt, dass sich Uran, Vanadin und Titan neben Eisen nach Reduktion der schwefelsauren Lösung im Cadmiumreduktor mit Permanganat genau titrieren lassen.

Auf dieser Grundlage wird eine neue Titration von Indigo, Thioindigo und Methylenblau angegeben.

Zürich, Chem.-anal. Laboratorium d. Eidg. Techn. Hochschule.

Über die Addition von Halogenwasserstoff an Isopren¹⁾

von

H. Staudinger, W. Kreis²⁾ und W. Schilt.

(26. VIII. 22.)

Nach den bekannten Untersuchungen von *Harries* bildet sich Kautschuk derart durch Polymerisation des Isoprens, dass Isoprenmolekeln in 1,4-Stellung zusammentreten. Da der synthetische Kautschuk, je nach der Darstellungsart, gewisse Unterschiede vom natürlichen zeigt, könnte auch eine Addition in 1,2-Stellung in Betracht kommen. Über die Anlagerung von andern Molekeln an Isopren ist bisher wenig bekannt; darum haben wir die Addition von Halogenwasserstoff und Halogen untersucht, mit dem Ergebnis, dass hier, wie bei der Kautschukbildung, Addition in 1,4-Stellung eintritt.

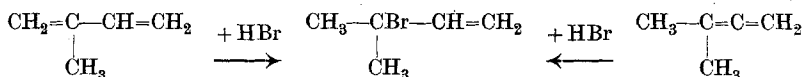
Über die Addition von Halogenwasserstoff an Isopren ist schon mehrfach gearbeitet worden, ohne dass die Konstitution der in Betracht kommenden Körper sicher aufgeklärt wäre. Chlor- und Bromadditionsprodukte an Isopren wurden zuerst von *Bourchardat*³⁾ beschrieben,

¹⁾ Über Isopren und Kautschuk, 3. Mitt., 1. Mitt. B. **44**, 2212 (1911), 2. Mitt. B. **46**, 2466 (1913).

²⁾ Vergl. W. Kreis, Diss. Zürich 1918. Im Hinblick auf die Arbeit von O. Aschan sei hier bemerkt, dass ein grosser Teil der Versuche in den Jahren 1916–1918 ausgeführt, aber bisher nicht veröffentlicht wurde.

³⁾ J. Bourchardat, J. **1879**, 577.

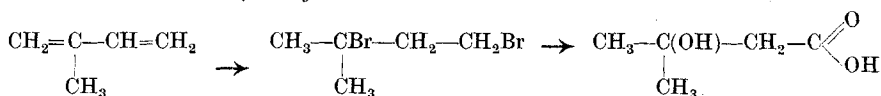
der eine Konstitutionsaufklärung der Verbindungen nicht durchführte. *Mokiewski*¹⁾ formulierte das Additionsprodukt von 1 Mol. Bromwasserstoff an 1 Mol. Isopren in folgender Weise, da er die gleiche Verbindung aus Dimethylallen erhielt und daraus einen Alkohol herstellen konnte, den er nach der Esterifizierungskonstante als tertiären Alkohol ansah:



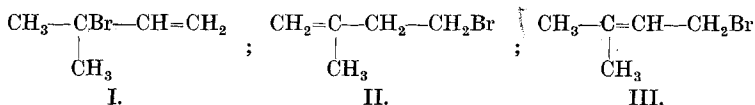
Diese Angaben müssen nachgeprüft werden, da sie mit den folgenden Untersuchungen nicht in Übereinstimmung zu bringen sind.

Vor einiger Zeit hat dann, schon nach Abschluss dieser Arbeiten, *O. Aschan*²⁾ das Monohydrochlorid des Isoprens beschrieben, ohne dessen Konstitution bestimmt angeben zu können.

*Ipatiew*³⁾ hat weiter das Dihydrobromid des Isoprens genauer untersucht, mit dem Ergebnis, dass diesem sicher die Formel eines 1,3-Dibrom-3-methylbutans zukommt; und zwar wies er dies durch Überführen in die β -Oxy-isovaleriansäure nach.



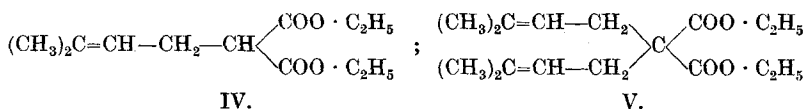
Danach können für das Isopren-monohydrobromid nur folgende drei Formeln in Betracht kommen:



Addition in 1,2-Stellung.

Addition in 1,4-Stellung.

Auf folgenden Wegen konnten wir die Konstitution aufklären. Das Monohydrobromid besitzt die Formel III, ist also ein Dimethylallyl-bromid; als solches lässt es sich, wie das einfache Allylbromid, leicht mit Malonester kondensieren, wobei man den Dimethylallyl-malonester IV.⁴⁾ und den Tetramethyl-diallyl-malonester V erhält.



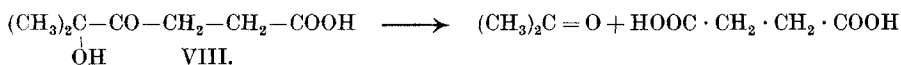
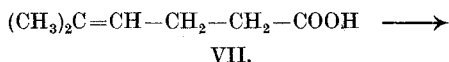
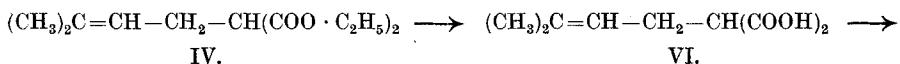
¹⁾ *Mokiewski*, C. **1900**, II, 331.

²⁾ *O. Aschan*, B. **51**, 1303 (1918).

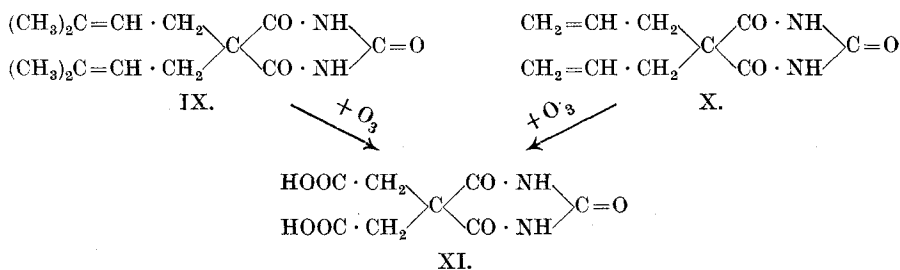
³⁾ Vergl. *Ipatiew* und *Wittorf*, J. pr. [2] **55**, 3, 5 (1897); ferner C. **1898**, II, 660.

⁴⁾ Dieser Ester ist von *A. Skolonina*, C. **1902**, I, 629, aus Isoprendihydrobromid und Natriummalonester erhalten worden.

Der erstere wurde zur entsprechenden Malonsäure VI verseift, die einheitlich ist und scharf schmilzt, ein Zeichen, dass in dem Isoprenmonohydrobromid nicht ein Gemisch von Isomeren vorliegt. Die Malonsäure geht weiter unter Kohlendioxydabspaltung in die Dimethyl-allyl-essigsäure VII über, deren Konstitution durch Oxydation nachgewiesen wurde. Man erhält dabei primär die 4,4-Dimethyl-4-oxylävlinsäure VIII, die schon von anderer Seite hergestellt worden ist¹⁾; diese geht bei weiterer Oxydation in Bernsteinsäure über.



Der Tetramethyl-diallyl-malonester V konnte mit Harnstoff zu einer Barbitursäure IX kondensiert werden, die an anderer Stelle beschrieben wird. Die Oxydation dieser Säure mit Ozon liefert eine Dicarbonsäure XI, die identisch ist mit dem Oxydationsprodukt der Diallyl-barbitursäure X²⁾, ein weiterer Beweis für die Konstitution des Dimethyl-allyl-bromids³⁾.



In gleicher Weise wurde auch die Konstitution des Isoprenhydrochlorids aufgeklärt und nachgewiesen, dass ihm die Formel des Dimethyl-allyl-chlorids zukommt; diese Methode zur Konstitutions-

¹⁾ Rochussen und Monheim, A. 314, 389 (1900).

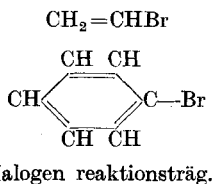
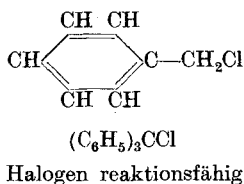
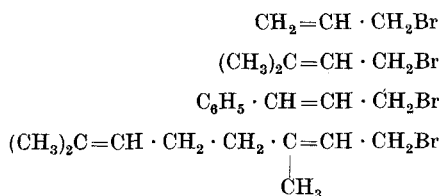
²⁾ Dial der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

³⁾ Die experimentelle Beschreibung dieser Reaktionen erfolgt in anderem Zusammenhang.

aufklärung einfacher ungesättigter Halogenverbindungen soll noch in andern Fällen angewandt werden¹⁾).

Reaktionen der Allylderivate.

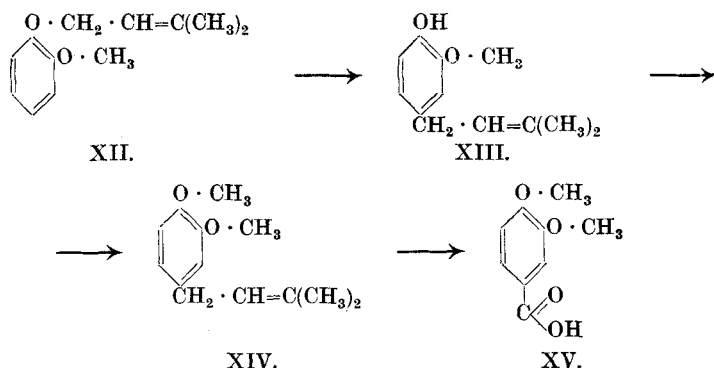
Was die Eigenschaften des Dimethyl-allyl-bromids betrifft, so hat dasselbe ähnliche wie das Allylbromid; das Halogen zeigt also eine besondere Reaktionsfähigkeit, die man auch bei dem Styrylchlorid und in gewissem Umfang auch bei dem Benzylchlorid, vor allem aber bei dem Triphenylchlormethan trifft. In allen diesen Fällen steht die Doppelbindung in β, γ -Stellung zum Halogen und verstärkt so dessen Reaktionsfähigkeit; das an der ungesättigten Gruppe direkt gebundene Halogenatom ist dagegen bekanntlich reaktionsträg.



Auf die besondere Reaktionsfähigkeit der Allylverbindungen ist z. B. von *L. Claisen* und *O. Eisleb*²⁾ in ihrer Arbeit über die Umlagerung von Phenol-allyl-äthern in C-Allyl-phenole hingewiesen worden. Wir fanden die gleiche Umlagerung auch bei dem Dimethyl-allyl-äther des Guajakols XII, der sich zum Unterschied von dem einfachen Allylderivat wenigstens zum Teil nach der p-Stellung XIII umlagert, wie die Überführung des Dimethylallyl-guajakols in die Veratrumsäure XV zeigt.

¹⁾ Die Derivate des Butadiëns, die Methyl-allyl-haloide, sollen vor allem untersucht werden.

²⁾ Vergl. *L. Claisen* und *O. Eisleb*, A. **401**, 21 (1913); ferner *L. Claisen*, A. **418**, 69 (1918). Ähnliche Reaktionen soll das Geranylchlorid besitzen; nach den bisherigen Erfahrungen ist dort das Halogenatom nicht so reaktionsfähig, es treten vielmehr unter Abspaltung von HCl leicht Nebenreaktionen ein (Abspaltung von HCl in 1,4-Stellung).



Orientierende Versuche von Hrn. cand. chem. *Schmidhauser* zeigen, dass auch der Phenyl-styryl-äther, hauptsächlich der Guajakol-styryl-äther, sich umlagern lässt, wenn auch nicht so leicht wie die aliphatischen Allylverbindungen. Die betreffenden Benzyläther dagegen sind beim Erhitzen beständig und lagern sich nicht um.

Die Einwirkung von Magnesium auf die Allyl-haloid-derivate geht infolge der Beweglichkeit des Halogens anormal vor sich. Aus Allyl-chlorid, resp. -bromid erhält man hauptsächlich Diallyl, wie kürzlich von *Jakob Meisenheimer* und *Johannes Casper*¹⁾ angegeben wurde²⁾.

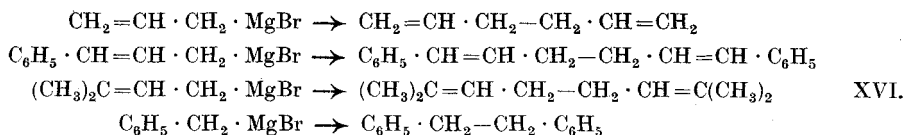
Die gleiche Beobachtung haben auch *Rupe* und *J. Bürgin*³⁾ beim Styrylbromid gemacht. Wir fanden endlich, dass auch das Dimethylallyl-bromid mit Zink resp. Magnesium in genau derselben Weise reagiert, also nur eine geringe Menge einer *Grignard*'schen Verbindung liefert; in Hauptmengen entsteht ein Kohlenwasserstoffgemisch, in dem das Tetramethyldiallyl XVI enthalten ist. Das Benzylbromid, das im Vergleich zu Allylbromid ein relativ wenig reaktionsfähiges Halogen besitzt, lässt sich dagegen bekanntlich in *Grignard*'sche Verbindungen überführen; doch bildet sich hier der Kohlenwasserstoff mehr als bei den rein aliphatischen Halogenverbindungen.

¹⁾ *Jakob Meisenheimer* und *Johannes Casper*, B. **54**, 2687 (1921).

²⁾ Diese Angaben befinden sich schon in der Diss. von *W. Kreis*, Zürich 1918. In derselben wird ebenfalls darauf hingewiesen, dass die Annahme von *Grignard*, es liege ein Additionsprodukt von Allylmagnesiumjodid an Allyljodid vor, nicht zutrifft. Die *Grignard*'schen Analysenresultate stimmen recht gut für eine Verbindung von 1 Mol. Magnesiumjodid und Äther.

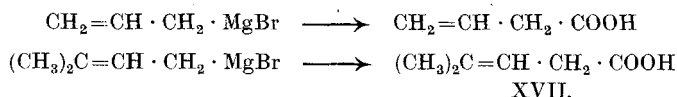
$$\begin{array}{lcl} \text{MgJ}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} & \text{Ber. Mg} & 6,90 \quad \text{J } 71,80 \% \\ & \text{Gef. } & \text{„ } 6,09 \quad \text{„ } 70,63 \% \end{array}$$

³⁾ *Rupe* und *Bürgin*, B. **43**, 172 (1910).

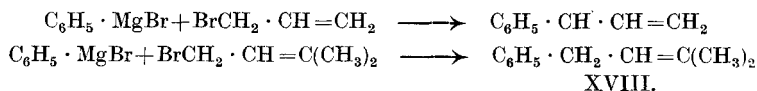


Die Umsetzung ist wohl in allen Fällen derart aufzufassen, dass die primäre *Grignard*'sche Verbindung sich mit dem reaktionsfähigen Halogen leicht umsetzt und so sofort Kohlenwasserstoffbildung eintritt. Je reaktionsfähiger das Halogen ist, eine um so geringere Menge der *Grignard*'schen Verbindung ist am Schlusse der Reaktion in der Lösung enthalten.

In gleicher Weise, wie es *J. Houben*¹⁾ gelungen ist, durch *Grignard*-sche Reaktion aus Allylbromid mit Magnesium bei Gegenwart von Kohlendioxyd Vinyllessigsäure herzustellen und so die Bildung der *Grignard*'schen Verbindung nachzuweisen, erhielten wir aus dem Dimethyl-allyl-bromid unter gleichen Bedingungen geringe Mengen von Brenzterebinsäure XVII. — Versuche, die Ausbeuten durch Arbeiten unter hohem Kohlendioxyddruck zu erhöhen, schlugen fehl.



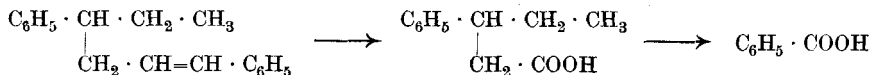
Die Auffassung, dass diese Allylhaloide infolge der Beweglichkeit des Halogens mit den *Grignard*'schen Verbindungen rasch reagieren, wird durch die bekannte Umsetzung der Allylhaloide mit andern *Grignard*'schen Verbindungen, z. B. mit Phenylmagnesiumbromid, bestätigt. In derselben Weise konnte aus dem Dimethyl-allyl-bromid III das Dimethyl-allyl-benzol XVIII gewonnen werden.



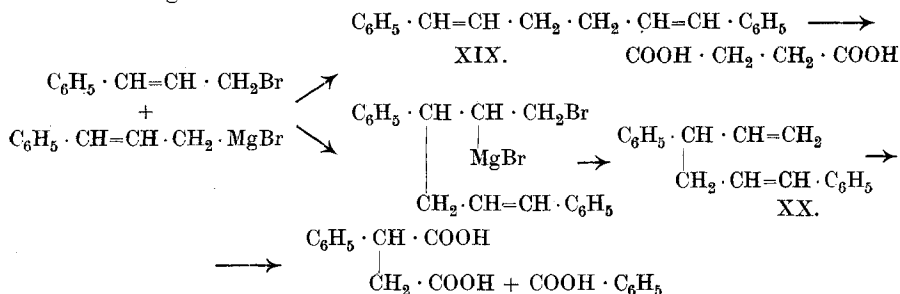
Bei der Einwirkung von Magnesium auf Styrylbromid erhielten *Rupe* und *Bürgin*²⁾ neben dem normalen Distyryl, dem 1,6-Diphenyl-

¹⁾ *J. Houben*, B. **36**, 2897 (1903).

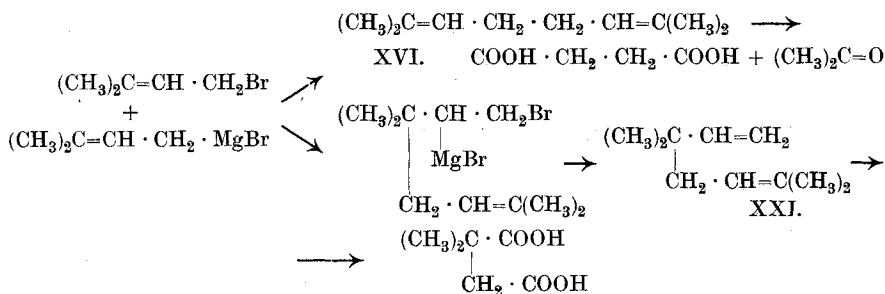
²⁾ Der isomere Kohlenwasserstoff von *Rupe* und *Bürgin* (B. **43**, 175 [1910]) muss obige Konstitution haben, also zweifach ungesättigt sein, und kann nicht die von den Autoren vorgeschlagene Formel besitzen, da dieser Körper bei der Oxydation nicht Phenylbernsteinsäure, sondern β -Phenylvaleriansäure und schliesslich Benzoësäure hätte liefern müssen:



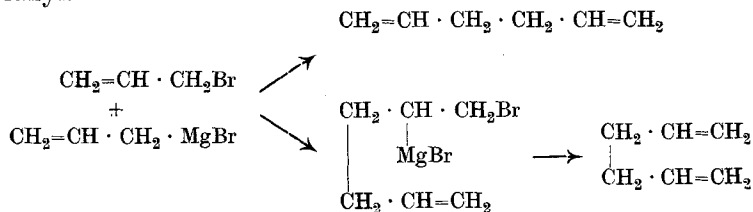
diallyl XIX, einen isomeren Kohlenwasserstoff, ein 1,4-Diphenyl-diallyl XX, dessen Konstitution durch die Bildung von Phenylbernsteinsäure bei der Oxydation aufgeklärt ist. Das Entstehen dieses Kohlenwasserstoffes kann derart erklärt werden, dass sich die *Grignard*'sche Verbindung, wie es schon öfter beobachtet wurde, an die Äthylenbindung anlagert und dann sekundär Abspaltung von Magnesiumbromid erfolgt.



Die gleichen Nebenreaktionen beobachteten wir auch beim Dimethyl-allyl-bromid. Das Kohlenwasserstoffgemisch XVI und XXI lässt sich allerdings hier nicht trennen. Oxydiert man dasselbe, so erhält man neben Bernsteinsäure, die sich durch Oxydation des Tetramethyl-diallyls bildet, asymmetrische Dimethyl-bernsteinsäure, deren Entstehen durch folgende Gleichung zu erklären ist:



Bei Einwirkung von Magnesium auf Allylbromid kann natürlich auch die gleiche Anlagerung erfolgen, nur erhält man dabei ebenfalls das Diallyl.



Experimenteller Teil.

Darstellung von Dimethyl-allyl-bromid¹⁾.

Formel III.

Das Isopren wurde nach der Methode von *Staudinger* und *Klever*²⁾ durch Zersetzen von Limonendämpfen durch eine glühende Platinspirale im Vakuum hergestellt.

100 gr destilliertes Isopren (Sdp. 33,5—34,5°) wurden unter Kühlung durch Kältemischung mit 122 gr Bromwasserstoff (ber. 119,1 gr) in 30%iger Eisessiglösung versetzt. Nach zweitägigem Stehen im Eiskeller wurde die Lösung in 2 l Eiswasser gegossen, das abgeschiedene dunkle Öl abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum fraktioniert; zwischen 26—33° bei 12 mm Druck gingen 163 gr Dimethyl-allyl-bromid = 74% Ausbeute über. Im höher siedenden Teil, 17 gr, war Isopren-dihydrobromid enthalten, im Vorlauf noch etwas unverändertes Isopren.

Dimethyl-allyl-malonsäure¹⁾.

Formel VI.

Zu einer Lösung von Natriummalonester, die aus 108 gr Ester, 15,5 gr Natrium und 250 cm³ Alkohol hergestellt war, wurde eine Lösung von 100 gr Dimethyl-allyl-bromid in 100 cm³ Alkohol zugetropft und schliesslich 2 Stunden auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt. Beim Aufarbeiten wurden 141 gr = 91,5% roher Ester Formel IV erhalten, von dem 98 gr (= 70%) bei 127° und 11 mm destillierten³⁾.

45 gr des Esters wurden mit einer Lösung von 45 gr Ätzkali in 90 cm³ Wasser und 50 cm³ Alkohol durch mehrtägiges Stehen verseift, die entstandene Säure durch Extrahieren mit Äther isoliert und so 27 gr Säure = 87% Ausbeute erhalten. Die Säure VI schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Benzol zwischen 95,5—96° und auch das Rohprodukt zeigt schon einen recht scharfen Schmelz-

¹⁾ Erste orientierende Versuche über die Darstellung und Konstitution dieser Verbindungen, über die an anderer Stelle berichtet wird, sind gemeinsam mit Herrn *L. Ruzicka* ausgeführt worden.

²⁾ *H. Staudinger* und *Klever*, B. **44**, 2215 (1911); vergl. die Abbildung des Apparates in der Diss. von *J. Prodrom*, Zürich 1913; ferner *O. Muntwyler*, Diss. Zürich 1917.

³⁾ *Ipatiew*, C. **1898**, II, 660, gibt den Sdp. 140° bei 20 mm an.

punkt; ein Zeichen, dass der Ester — und somit auch das Isoprenhydrobromid — im wesentlichen eine einheitliche Verbindung ist.

0,2531 gr Subst. gaben 0,5161 gr CO₂ und 0,1517 gr H₂O

C ₈ H ₁₂ O ₄	Ber. C 55,80	H 7,04 %
Gef. „	55,63	„ 6,77 %

Dimethyl-allyl-essigsäure. δ-Methyl-Δ-γδ-hexensäure.

Formel VII.

Die reine Malonsäure wurde durch Erhitzen auf 160° unter Kohlendioxydabspaltung in obige Monocarbonsäure übergeführt; eine farblose Flüssigkeit, die bei 103—105° bei 10 mm siedet.

0,2386 gr Subst. gaben 0,5704 gr CO₂ und 0,2024 gr H₂O

C ₇ H ₁₂ O ₂	Ber. C 65,58	H 9,46 %
Gef. „	65,20	„ 9,49 %

Oxydation der δ-Methyl Δ-γδ-hexensäure.

15 gr Säure wurde mit Soda. neutralisiert und dazu eine 4%ige Kaliumpermanganatlösung (37,2 gr) bei Gegenwart von Magnesiumsulfat unter Kühlung zugesetzt. Zum Aufarbeiten wurde der Braunstein mit schwefliger Säure gelöst, ein Teil der wässrigen Flüssigkeit abdestilliert und in diesem Destillat Aceton durch Überführen in das p-Nitrophenylhydrazon (Smp. 148°) nachgewiesen. Durch Extraktion der sauren Flüssigkeit mit Äther wurde ein Gemisch von zwei Säuren erhalten, die sich mit Benzol trennen liessen; der in Benzol unlösliche Teil ist Bernsteinsäure, Smp. 185°. Die in heissem Benzol lösliche, beim Erkalten auskrystallisierende Säure schmilzt bei 97° und ist nach dem Smp. identisch mit der δ-Dimethyl-δ-oxylävulinsäure (VIII) von *Bredt, Rochussen und Monheim*¹⁾, die einen Smp. von 97° angeben.

0,1559 gr Subst. gaben 0,3011 gr CO₂ und 0,1108 gr H₂O

0,2206 gr Subst. gaben 0,4244 gr CO₂ und 0,1455 gr H₂O

C ₇ H ₁₂ O ₄	Ber. C 52,50	H 7,50 %
Gef. „	52,66; 52,44	„ 7,89; 7,30 %

Das Semicarbazon der Säure schmolz entsprechend den Angaben obiger Autoren bei 198—200°.

0,2325 gr Subst. gaben 0,3745 gr CO₂ und 0,1486 gr H₂O

C ₈ H ₁₅ O ₄ N ₃	Ber. C 44,20	H 6,96 %
Gef. „	43,91	„ 7,10 %

¹⁾ *Bredt, Rochussen und Monheim. A. 314, 389 (1900).*

Das Lävulinsäurederivat wird durch mehrtägiges Stehen mit überschüssigem Permanganat weiter zu Aceton und Bernsteinsäure oxydiert.

*Guajakol-dimethyl-allyl-äther*¹⁾.

Formel XII.

Das Natriumsalz des Guajakols wurde in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Dimethyl-allyl-bromid durch ca. 5-stündiges Erwärmen zur Reaktion gebracht. Beim Aufarbeiten wurde als neutraler Bestandteil der obige Äther als dickes, fast farbloses Öl vom Sdp. 140° bei 10 mm erhalten. Die Ausbeute war nur 52%, im Kolben blieb ein beträchtlicher Destillationsrückstand, der nicht weiter untersucht wurde; ferner war noch unverändertes Guajakol in der alkalischen Lösung.

0,1319 gr Subst. gaben 0,3636 gr CO₂ und 0,0964 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Ber. C 74,95	H 8,39 %
	Gef. „ 75,18	„ 8,18 %

p-Dimethyl-allyl-guajakol.

Formel XIII¹⁾.

27 gr des obigen Äthers wurden 2½ Stunden auf 220° erhitzt, dann wurde in Äther gelöst und das entstandene Phenol mit Natronlauge extrahiert. Ausbeute 18 gr Rohphenol, aus dem durch Vakuumdestillation 11 gr des obigen Guajakolderivates vom Smp. 148—149° bei 12 mm erhalten wurden. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt nur 40%, die Umlagerung erfolgt also nicht so glatt, wie bei den Allyl-derivaten.

0,1882 gr Subst. gaben 0,5187 gr CO₂ und 0,1396 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Ber. C 74,95	H 8,39 %
	Gef. „ 75,16	„ 8,29 %

Zur Konstitutionsaufklärung wurde das Guajakolderivat mit Dimethylsulfat in das Dimethyl-allyl-veratrol XIV übergeführt, ein Öl vom Sdp. ca. 140° bei 10 mm.

0,1916 gr Subst. gaben 0,5345 gr CO₂ und 0,1490 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Ber. C 75,74	H 8,73 %
	Gef. „ 76,08	„ 8,64 %

¹⁾ Nach Versuchen der Herren M. Maysner und C. Curtis.

Das Veratrolderivat wurde mit Natriumdichromat in Eisessig oxydiert und so eine geringe Menge Veratrumsäure XV erhalten, die unscharf bei 176° schmolz; das gleiche Resultat gab die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Die so erhaltenen Veratrumsäuren sind nach Mischprobe mit synthetischer Veratrumsäure identisch. Nach dieser vorläufigen Untersuchung kann nicht gesagt werden, ob nicht auch Umlagerung in o-Stellung erfolgt.

Grignard'sche Reaktion mit Dimethyl-allyl-bromid.

14,9 gr Dimethyl-allyl-bromid in 50 cm³ absolutem Äther wurden mit 2,4 gr aktivierten Magnesiumspähnen zur Reaktion gebracht. Diese verläuft analog wie beim Allylbromid; ca. 1 gr Magnesium bleibt unangegriffen und die Komplexverbindung von Äther und Magnesiumbromid scheidet sich als schweres Öl aus. Da die Magnesiumspähne davon eingehüllt werden und so die weitere Reaktion behindert wird, giesst man nach einiger Zeit die ätherische Lösung ab und bringt sie von neuem mit Magnesium zur Reaktion. Nach Abgiessen vom Magnesium wurde sofort der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Tetramethyl-diallyls vom Sdp. 45—50° bei 11 mm erhalten wurde¹⁾. Zur Reinigung destilliert man den Kohlenwasserstoff mehrmals über Natrium.

0,1295 gr Subst. gaben 0,4131 gr CO₂ und 0,1540 gr H₂O²⁾

C ₁₀ H ₁₈	Ber.	C 86,95	H 13,05 %
	Gef.	„ 87,02	„ 13,30 %

Verhalten gegen Brom.

Der Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈ wurde in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom versetzt und zwar verbrauchen 1,5 gr Kohlenwasserstoff 3,9 gr Brom, entsprechend 4 Atomen. Das Tetrabromid ist zum Teil flüssig, zum Teil fest; das feste Bromid (Smp. 124—127° nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff), wurde analysiert.

0,1722 gr Subst. gaben 0,1644 gr CO₂ und 0,0640 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₈ Br ₄	Ber.	C 26,20	H 3,97 %
	Gef.	„ 26,04	„ 4,16 %

¹⁾ Zum Aufarbeiten wurde in einigen Fällen in normaler Weise mit Wasser versetzt; die Ausbeuten waren ungefähr gleich.

²⁾ Analyse von Herrn cand. chem. E. Mosmann.

Wahrscheinlich liegt in dem festen Körper das Bromid des Tetramethyl-diallyls vor, in dem flüssigen Produkt Bromide des isomeren Kohlenwasserstoffes und eventl. Stereoisomere.

Oxydation.

(Nach Versuchen von cand. chem. E. Mosmann.)

Der Kohlenwasserstoff ist gegen Kaliumpermanganat merkwürdig beständig. Zur Oxydation wurde er in Chloroformlösung ozonisiert, das Ozonid mit Wasser zersetzt und zur Oxydation ev. gebildeter Aldehyde bis zum Bestehen der Farbe mit Kaliumpermanganat behandelt. Beim Aufarbeiten wurde im Destillat Aceton mittels Nitrophenylhydrazin nachgewiesen (Smp. des p-Nitrophenylhydrazons 147 bis 148°). Aus der zurückbleibenden wässrigen Flüssigkeit konnten durch Extrahieren mit Äther zwei Säuren erhalten werden, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther getrennt wurden. Die schwer lösliche Säure ist Bernsteinsäure, Smp. 185°, die leicht lösliche die asymmetrische Dimethyl-bernsteinsäure¹⁾, Smp. 133—135° statt 137°. Die Mischprobe ergab keine Depression.

0,1420 gr Subst. gaben 0,2555 gr CO₂ und 0,0849 gr H₂O

C ₈ H ₁₀ O ₄	Ber.	C 49,30	H 6,9 %
	Gef.	„ 49,09	„ 6,61 %

Bei der Oxydation eines bei 42—43° und 11 mm siedenden Kohlenwasserstoffes wurde in der Hauptsache Bernsteinsäure und nur sehr wenig asymmetrische Dimethyl-bernsteinsäure erhalten.

Isopentenylbenzol (Dimethyl-allyl-benzol) XVIII.

Nach Versuchen von Hrn. E. Mosmann.

Zu einer ätherischen Lösung von Phenyl-magnesium-bromid, dargestellt aus 15,7 gr Brombenzol, 2,7 gr Magnesium und 15 cm³ Äther wird allmählich eine Lösung von 14,5 gr Dimethyl-allyl-bromid in 50 cm³ Äther zugegeben. Es tritt unter Erwärmen Reaktion ein, so dass mit Wasser gekühlt werden muss. Zum Aufarbeiten versetzt

¹⁾ In der Diss. von W. Kreis ist diese Säure fälschlicherweise als symmetrische Dimethyl-bernsteinsäure bezeichnet worden.

man mit Eis und isoliert den Kohlenwasserstoff durch Destillation im Vakuum. Der reine Kohlenwasserstoff siedet bei ca. 90° bei 12 mm.

0,1070 gr Subst. gaben 0,3527 gr CO₂ und 0,0876 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₄	Ber. C	90,34	H	9,66 %
	Gef. „	89,93	„	9,2 %

Aus dem Kohlenwasserstoff wurde mit Chloroform das Ozonid hergestellt, nach dem Zerlegen desselben Phenyllessigsäure Smp. 76° und Aceton erhalten; andere Säuren konnten nicht gefunden werden; der Kohlenwasserstoff ist danach einheitlich.

Dimethyl-allyl-bromid, Magnesium und Kohlendioxyd.

Entsprechend dem Verfahren von Houben¹⁾ wurde während der Reaktion des Dimethyl-allyl-bromids mit Magnesium ein lebhafter Strom trockenen Kohlendioxyds eingeleitet. Die so entstandene Säure wurde mit Sodalösung extrahiert und im günstigsten Fall 6% der erwarteten Menge erhalten; die Ausbeuten schwanken. Die Brenzterebinsäure XVII siedet im Vakuum von 11 mm bei 90°.

0,1077 gr Subst. gaben 0,2492 gr CO₂ und 0,0848 gr H₂O

C ₆ H ₁₀ O ₂	Ber. C	63,16	H	8,78 %
	Gef. „	63,14	„	8,81 %

Möglicherweise ist sie nicht ganz einheitlich, denn das Bromid der Säure schmilzt bei 95—96°, während für das Brenzterebinsäure-dibromid ein Smp. von 99—100° angegeben ist²⁾. Die Säure wurde weiter mit Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt und daraus das Anilid hergestellt; Smp. 104°³⁾.

Allylbromid und Magnesium.

Lässt man eine ätherische Lösung von Allylbromid auf Jod einwirken, so erhält man in 79%iger Ausbeute Diallyl, das als Diallyltetrabromid charakterisiert (Smp. 52°) wurde. Setzt man vor dem Aufarbeiten zu dem Reaktionsgemisch Wasser zu, so wird die geringe Menge der Grignard'schen Verbindungen, die entstanden sind, unter Bildung von Propylen zersetzt, und es entweicht etwas Gas, das in eine Lösung von Brom und Schwefelkohlenstoff geleitet wurde. Aus

¹⁾ J. Houben, B. **36**, 2898 (1903).

²⁾ Vergl. A. **208**, 237 (1881).

³⁾ Smp. des Brenzterebinsäureanilids 106°.

dieser Lösung konnte wenig Bromid vom Sdp. 130—140° erhalten werden, das nach den Eigenschaften Propylenbromid darstellt; ein Zeichen, dass also auch noch am Schluss eine geringe Menge von *Grignard*'schen Verbindungen vorhanden ist.

Wir versuchten endlich, Allylbromid mit Magnesium bei Gegenwart von Äther in einer Stahlbombe unter hohem Kohlendioxyddruck umzusetzen; aber hier trat merkwürdigerweise keine Reaktion des Bromids mit dem Metall ein, während sie sonst so leicht erfolgt¹⁾.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

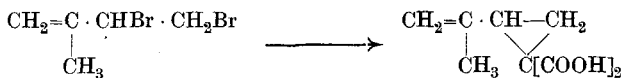
Über das Isopren-dibromid²⁾

von

H. Staudinger, O. Muntwyler³⁾, O. Kupfer⁴⁾.

(26. VIII. 22.)

Die Halogenadditions- und Substitutionsprodukte des Isoprens sind bisher auffallend wenig untersucht⁵⁾. Von *Mokiewski* ist das Isopren-tetrabromid und -dibromid beschrieben⁶⁾. Für letzteres schlägt *Ipatiew*⁷⁾ die Formel eines $\alpha\beta$ -Dibrom- γ -methylbutens vor, da er daraus bei Umsetzungen mit Dinatriummalonester ein Trimethylenderivat folgender Formel erhalten hat:



¹⁾ Versuchsanordnung siehe *W. Kreis*, Diss. Zürich, 1918.

²⁾ 4. Mitteilung über Isopren und Kautschuk.

³⁾ Vergl. die im Jahr 1917 erschienene Diss. von *O. Muntwyler*.

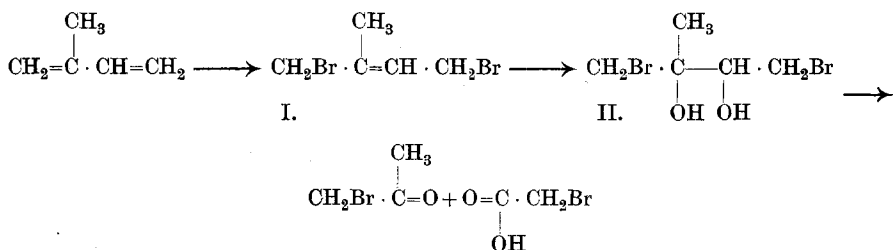
⁴⁾ Die Versuche von Hrn. Dr. *O. Kupfer* wurden im Jahr 1912 im Laboratorium der technischen Hochschule in Karlsruhe ausgeführt.

⁵⁾ Weitere Angaben: *A. Harzer*, C. **1913**, II, 1088, Isopren-tetrabromid, Sdp. 155 bis 160°; *E. Blaise* und *A. Courtot*, C. **1907**, I, 99, Isopren-dibromid, Sdp. 101° bei 10 mm; *Mokiewski*, C. **1899**, I, 589, Isopren-dibromid, Sdp. 90—94° bei 12 mm, Isopren-tetrabromid, Sdp. 155—160°.

⁶⁾ *Mokiewski*, C. **1899**, I, 590.

⁷⁾ *Ipatiew*, C. **1902**, I, 42.

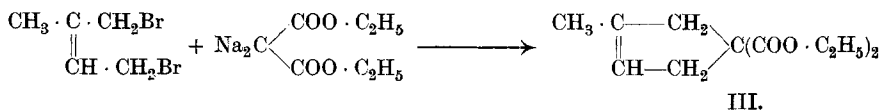
Im Zusammenhang mit der vorhergehenden Arbeit untersuchten wir die Konstitution des Isopren-dibromids und fanden, dass dieses bei der Oxydation Bromessigsäure liefert, also $\alpha\delta$ -Dibrom-methylbuten ist¹⁾; Bromaceton, das zweite Reaktionsprodukt, konnte nicht sicher nachgewiesen werden.



Die Addition von Brom an Isopren erfolgt also in gleicher Weise wie die an Butadien, die von *Thiele*²⁾ untersucht worden ist.

Danach besitzt das Isopren-dibromid zwei sehr reaktionsfähige Bromatome, ähnlich wie Allylbromid (vgl. vorige Arbeit); die besondere Zersetzlichkeit dieses Körpers ist darauf zurückzuführen.

Zur Konstitutionsaufklärung wollten wir wieder die in der vorigen Arbeit geschilderte Methode anwenden und hofften, durch Umsetzung mit Natriummalonester einen Methyl-cyklopenten-dicarbonester folgender Formel zu erhalten, also eine gleiche Reaktion durchzuführen, wie mit dem Tetramethylenbromid³⁾.



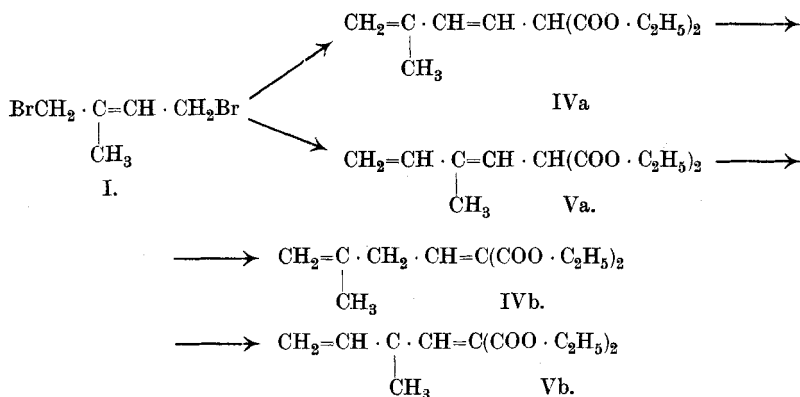
Diese Reaktion findet aber höchstens in untergeordnetem Masse statt; zum Teil wirkt Dinatriummalonester so ein, dass nur bei einem Bromatom die Kondensation eintritt, während das zweite in Form von Bromwasserstoff abgespalten wird. Dabei können zwei zweifach ungesättigte Verbindungen folgender Formel resultieren, die durch Um-

¹⁾ Natürlich kann das Produkt mit Isomeren vermischt sein, ähnlich wie die Addition von Brom an Butadien nicht glatt in 1,4-Stellung verläuft.

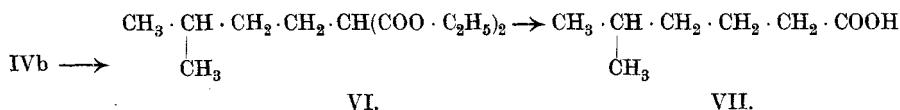
²⁾ *Thiele*, A. **308**, 339 (1899).

³⁾ Vergl. Anmerkung *W. Stauss*, B. **27**, 1228 (1894), die Synthese des Pentamethylen-dicarbonesters aus Tetramethylenbromid und Dinatriummalonester; ferner *W. Euler*, B. **28**, 2957 (1895), die analoge Synthese des Methylpentamethylen-dicarbonesters aus Methyl-tetramethylenbromid.

lagern der Doppelbindung noch verändert sind¹⁾; denn α -Wasserstoffatome sind durch Alkylieren nicht mehr nachweisbar.



Um die Konstitution aufzuklären, reduzierten wir diese ungesättigten Verbindungen; dabei werden 4 Wasserstoffatome aufgenommen. Der erhaltene Isoamylmalonester ist nicht einheitlich, grösstenteils besteht er wahrscheinlich aus dem Produkt der Formel IV b; denn nach Verseifen und Kohlendioxydabspaltung wurde eine Isoamylessigsäure erhalten, die durch den Schmelzpunkt des Anilids mit der δ -Methylcapronsäure identifiziert werden konnte.



Arbeitet man die Reaktionsprodukte zwischen Isopren-dibromid und Malonester derart auf, dass man durch Vakuumdestillation die primären Produkte zu isolieren sucht, so erhält man den oben beschriebenen Pentadienyl-malonester in ca. 40—50% Ausbeute, der andere Teil des Reaktionsproduktes verharzt beim Erhitzen.

Spaltet man dagegen nach der Verseifung Kohlendioxyd aus den Malonsäuren ab, so erhält man in geringer Ausbeute eine Methylpentadiencarbonsäure, daneben ein Lacton einer Methyl-oxypentencarbonsäure, beides Verbindungen, die aus dem Pentadienyl-malonester III oder IV entstanden sind; und weiter Dicarbonsäuren, die sich da-

¹⁾ Die Tendenz zur Umlagerung ist hier wie bei dem β,γ -Dihydrocinnamyl-malonester infolge der beiden Carboxäthylgruppen sehr gross.

und geht leicht in eine hochpolymere Modifikation über, während Phenyl-butadien sich relativ langsam polymerisiert und zum Unterschied vom Butadien ein dimolekulares Produkt liefert.

Experimenteller Teil.

Isopren-dibromid und Natriummalonester.

Isolierung des Esters.

Nach Versuchen der Herren *S. Janett* und *M. Hauser*.

3-Methyl-4-1,4-pentadien-1,1-dicarbonester.

Die günstigsten Ausbeuten an dem primären Kondensationsprodukt erhält man bei Einwirkung von Isopren-dibromid auf eine alkoholische Lösung von Dinatriummalonester; ein Natriumatom dient dabei zur Kondensation, während das andere die Bromabspaltung herbeiführt.

Zu einer Lösung von Dinatriummalonester aus 12,5 gr Malonester (2 Mol.) und 3,6 gr Natrium (2 Mol.) in 50 cm³ absolutem Alkohol werden 18 gr Isopren-dibromid zugegeben, dann bis zur neutralen Reaktion (3 Stunden) auf dem Wasserbad gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde in Äther aufgenommen, und so 17 gr eines braunen, dickflüssigen Esters erhalten, aus dem bei Destillation im Vakuum 8 gr eines farblosen, zwischen 105—115° bei 11 mm siedenden Esters erhalten wurden = 45%. Im Kolbenrückstand blieb ein braunes, dickflüssiges Harz, das bei höherer Temperatur nicht mehr zu destillieren war; auch bei der Destillation im absoluten Vakuum wurde dasselbe Resultat erhalten. Aus 137 gr Isopren-dibromid wurden 55 gr = 44% eines Esters vom Sdp. 75—79° bei 0,1 mm gewonnen, während ungefähr die Hälfte des Esters als Destillationsrückstand verharzte.

Der obige Ester siedet bei nochmaliger Destillation bei 117—118° unter 15 mm, dabei verharzt wieder ein kleiner Teil.

0,1885 gr Subst. gaben 0,4380 gr CO₂ und 0,1323 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O ₄	Ber. C 63,67	H 8,01 %
	Gef. „ 63,38	„ 7,91 %

Der Ester wurde mit titrierter Bromlösung versetzt, er nimmt nur ein Atom Brom sofort auf; die Doppelbindung in $\alpha\beta$ -Stellung ist auch in andern Fällen weniger reaktionsfähig. Dass sich in α -Stellung kein

Wasserstoffatom mehr befindet, wurde dadurch sicher nachgewiesen, dass in Natriumalkoholatlösung mit Allylbromid kein Allylierungsprodukt entstand; der Ester war nach dem Aufarbeiten unverändert, wie der Sdp. 117—118° bei 15 mm und die Analyse zeigte.

0,1397 gr Subst. gaben 0,3272 gr CO ₂ und 0,1038 gr H ₂ O		
C ₁₅ H ₂₂ O ₄ Allylierungsprodukt	Ber. C 67,62	H 8,34 %
C ₁₂ H ₁₈ O ₄ unverändertes Produkt	Ber. „ 63,68	„ 8,02 %
	Gef. „ 63,87	„ 8,29 %

Bei der Reduktion des Esters in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Platin werden 4 Atome Wasserstoff aufgenommen; das Reduktionsprodukt, der Isoamyl-malonester, siedet bei 119—122° bei 11 mm, seine Zusammensetzung wurde noch durch Analyse bestätigt.

C ₁₂ H ₂₀ O ₄	Ber. C 63,11	H 8,83 %
C ₁₂ H ₂₂ O ₄	Ber. „ 62,56	„ 9,63 %
	Gef. „ 62,37; 62,43; 62,30	„ 9,34; 9,22; 9,39 %

Zur weiteren Charakterisierung wurde der reduzierte Ester mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Malonsäure nicht isoliert, sondern sofort in die Isoamyl-essigsäure übergeführt, die zwischen 212—217° destillierte. Daraus wird mit Thionylehlorid in Petroläther das Säurechlorid hergestellt und dieses in das Anilid übergeführt. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther unscharf bei ca. 68—70°. Das reine Isoamyl-essigsäure-anilid (Anilid der δ -Methylcapronsäure) schmilzt bei 74—75°¹⁾, die Mischprobe bei 71°, so dass es sehr wahrscheinlich das primäre Reaktionsprodukt obiger Formel ist, aber etwas mit dem isomeren Produkt verunreinigt.

Verseifung des Esters.

Verseift man den unreduzierten Ester mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man statt der erwarteten Malonsäure eine Lacton-carbonsäure als Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte.

0,376 gr Subst. verbrauchen 21,5 cm ³ 0,1-n. Barytwasser	
C ₈ H ₁₀ O ₄	Ber. für Dicarbonsäure 44,2

Beim Erhitzen spaltet sich Kohlendioxyd ab; dabei verharzt ein Teil. Zirka die Hälfte erhält man als Destillat, das unter 16 mm

¹⁾ Bl. [4] 5, 925 (1909); C. 1909, II, 1633. Smp. 75°.

Druck bei ca. 118—120° siedet und ebenfalls ein Lacton, verunreinigt mit etwas Monocarbonsäure, darstellt. In der Kälte wird nur eine geringe Menge Barytwasser verbraucht, in der Wärme dagegen die theoretische Menge.

0,1745 gr des Destillates werden mit überschüssigem Baryt aufgeköcht und verbrauchen dabei 14,2 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂, ber. für C₇H₁₀O₂ 13,9 cm³

Isopren-dibromid und Natriummalonester.

Isolierung der Säuren.

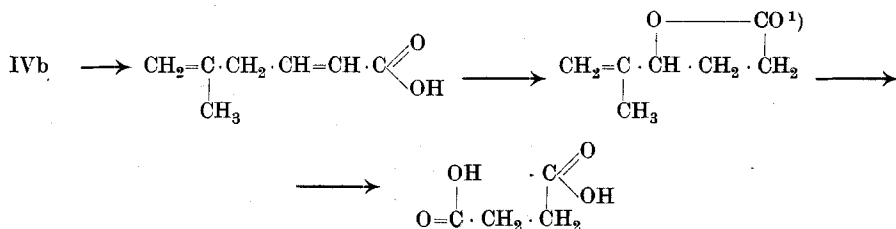
Wie im theoretischen Teil erwähnt, kann man weitere Produkte bei der Reaktion von Isopren-dibromid und Natriummalonester erhalten, wenn man nicht die primären Reaktionsprodukte durch Destillation zu isolieren versucht, sondern sofort verseift und so Monocarbonsäuren, resp. deren Lactone herstellt.

Entsprechend der *Ipatiew'schen* Vorschrift¹⁾ wurden zu einer Lösung von (2 Mol.) Mononatriummalonester, die aus 56 gr Malonester und 8 gr Natrium in 180 gr Alkohol erhalten war, 40 gr Isopren-hydrobromid zugesetzt. Hier wurde nicht Dinatriummalonester angewandt, weil die Ausbeuten an höher siedendem Produkt etwas grösser sind. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit dem Doppelten der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift und nach dem Aufarbeiten aus dem Säuregemisch zuerst Kohlendioxyd abgespalten, dann im absoluten Vakuum destilliert. So wurde als Vorlauf eine grössere Menge Essigsäure erhalten, ein Zeichen, dass nur ein Teil des Natriummalonesters in Reaktion getreten ist. Ferner als Fraktion I, Sdp. 50—60° bei 1 mm, ein Gemisch von Lactonen und Methyl-pentadien-carbonsäuren, in einer Ausbeute von 20%; als Fraktion II ein weiteres Produkt von Sdp. 110—170° bei 1 mm, das eine Lactonsäure ist, in einer Ausbeute von 13%, und schliesslich als Fraktion III eine hochsiedende Dicarbonsäure, gemischt mit einer Lactoncarbonsäure vom Sdp. 170—200° in einer Ausbeute von 18%. Also wurden insgesamt nur 50% der Reaktionsprodukte isoliert, nebenher entstehen verharzte Massen.

Fraktion I. Das Lacton und die Säure werden durch Schütteln mit Sodalösung getrennt. Der Hauptteil besteht aus Lacton, dem

¹⁾ C. 1902, I, 42.

folgende Formel zukommen könnte; es wäre also das Lacton einer δ -Methyl- γ -oxypenten- α -carbonsäure:



Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 105—110° bei 12 mm.

0,1174 gr Subst. gaben 0,2864 gr CO₂ und 0,0854 gr H₂O

0,0986 gr Subst. gaben 0,2411 gr CO₂ und 0,0699 gr H₂O

C ₇ H ₁₀ O ₂	Ber. C 66,66	H 7,93 %
	Gef. „ 66,53; 66,69	„ 8,14; 7,93 %

Das Lacton wurde mit überschüssigem Barytwasser verseift, erwärmt und der Verbrauch des Baryts durch Zurücktitrieren bestimmt.

0,1177 gr Subst. verbrauchen 9,45 cm³ 0,1-n. Baryumhydroxyd.

Äquivalent ber. 126, gef. 124.

Das Lacton ist stark ungesättigt. Durch Kaliumpermanganat oder durch Erhitzen mit Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbad wird es zu Bernsteinsäure oxydiert, was für obige Formel spricht; es nimmt ferner ein Mol. Brom auf.

Titration mit Brom in CS₂ (6,66 cm³ Brom in 250 cm³ CS₂).

0,2434 gr Subst. verbrauchen 3,20 cm³ Br-Lösung, ber. für 1 Br₂ 3,86

Durch Reduktion nach der *Paal-Skita*'schen Methode wurde ein Mol. Wasserstoff addiert; das gesättigte Lacton wurde nicht weiter untersucht.

Die zweifach ungesättigte Säure, die Methyl-pentadien-dicarbon-säure wurde sofort reduziert und so eine Methyl-capronsäure erhalten, die zwischen 104—105° bei 12 mm siedet.

Nach der Titration zu urteilen, ist die Säure nicht ganz rein, sondern mit etwas gesättigter Lactonsäure verunreinigt. Das Anilid schmilzt sehr unscharf bei 55—59°.

Fraktion II. Aus dieser Fraktion wurden Krystalle isoliert, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und heissem Wasser bei

¹⁾ Bei der Lactonisierung wandert die Doppelbindung von der $\alpha\beta$ - in die $\gamma\delta$ -Stellung.

119—122° schmelzen¹⁾. Auch beim hohen Erhitzen wird nur langsam Kohlendioxyd abgespalten, deshalb ist es unwahrscheinlich, dass Formel X in Betracht kommt, die zwar sonst mit der Analyse und mit einigen Reaktionen, z. B. dem Verhalten bei der Titration und mit der Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat übereinstimmen würde.

0,1085 gr Subst. gaben 0,2249 gr CO₂ und 0,0575 gr H₂O

0,1038 gr Subst. gaben 0,2147 gr CO₂ und 0,0552 gr H₂O

C₈H₁₀O₄ Ber. C 56,4 H 5,9 %

Gef. „ 56,53; 56,4 „ 5,9; 5,9 %

1. 0,2198 gr Subst. verbrauchen in der Kälte (für freie Säure) 12,94 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂

2. 0,2198 gr Subst. verbrauchen in der Wärme (für Lacton) 12,84 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂

Äquivalent ber. für C₈H₁₀O₄ 170 Gef. 1 = 169; 1+2 = 85,2

Ester der Säure. Durch Verestern mit alkoholischer Schwefelsäure wurde der Monoäthylester dargestellt, der bei 85—86° schmilzt.

0,1573 gr Subst. gaben 0,3505 gr CO₂ und 0,1015 gr H₂O

C₁₀H₁₄O₄ Ber. C 60,6 H 7,1 %

Gef. „ 60,7 „ 7,2 %

Fraktion III. Das dickflüssige Öl besteht aus einem Gemisch von Lactonen, Monocarbonsäuren und einer Dicarbonsäure, die sich aus 1 Mol. Isopren-dibromid und 2 Mol. Malonester gebildet haben. Nach Vorversuchen entsteht das Produkt in besserer Ausbeute, wenn man 2 Mol. Natriummalonester in ätherischer Suspension mit 1 Mol. Isopren-dibromid in der Kälte zur Reaktion bringt, dann verseift und im absoluten Vakuum destilliert. Bei wiederholter Destillation wird ein dickflüssiges Öl vom Sdp. 187—192°, 0,8 mm erhalten.

0,1929 gr Subst. gaben 0,4082 gr CO₂ und 0,1246 gr H₂O

C₉H₁₄O₄ Ber. C 58,0 H 7,5 %

Gef. „ 57,71 „ 7,23 %

0,2534 gr Subst. verbrauchen in der Kälte (für Säure) 16,95 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂

0,2534 gr Subst. verbrauchen in der Wärme (für Lacton) 9,30 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂

Äquivalent ber. für ½ C₉H₁₄O₄ 93, gef. 96,5

Nach längerem Stehen krystallisiert ein Teil der Säure; die auf Ton abgepressten Krystalle schmelzen bei ca. 80° und bestehen nach der Titration aus reiner Dicarbonsäure.

0,1062 gr Subst. gaben 0,2230 gr CO₂ und 0,0710 gr H₂O

C₉H₁₄O₄ Ber. C 58,0 H 7,5 %

Gef. „ 57,3 „ 7,5 %

0,0388 gr Subst. verbrauchen in der Kälte 4,1 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂

Äquivalent für ½ C₉H₁₄O₄ ber. 93, gef. 94,6

¹⁾ Identisch mit dem von *Ipatiew* beschriebenen Produkt. C. 1902, I, 42.

Isopren-tetrabromid.

Das schon früher beschriebene Isopren-tetrabromid wurde durch Zugabe von Brom zu einer Schwefelkohlenstofflösung des Isoprens hergestellt und dabei in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 153—155⁰¹⁾ bei 12 mm; es besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch.

0,3766 gr Subst. gaben 0,7293 gr AgBr

$C_5H_8Br_4$ Ber. Br 82,47 %

Gef. „ 82,41 %

Aus dem Tetrabromid erhält man durch Behandeln mit der berechneten Menge methylalkoholischem Natron ein Dibrom-isopren; dieses wird durch Destillation isoliert, siedet bei ungefähr 78—83⁰ bei 12 mm und ist zum Unterschied von andern Isopren-additionsprodukten eine angenehm riechende Flüssigkeit.

0,3086 gr Subst. gaben 0,5118 gr AgBr

$C_5H_8Br_2$ Ber. Br 70,79 %

Gef. „ 70,57 %

Die Konstitution des Produktes wurde nicht aufgeklärt. Beim Stehen in der Kälte färbt es sich allmählich dunkel, aber viel langsamer als das Isoprendibromid; beim Erhitzen tritt diese Zersetzung unter geringer Bromwasserstoffentwicklung rascher ein, ohne dass charakteristische kautschukartige Polymerisationsprodukte zu isolieren wären.

Isopren-dibromid.

Formel I.

Isopren-dibromid wurde unter Kühlung aus Isopren und Brom in Schwefelkohlenstofflösung hergestellt und durch Vakuumdestillation isoliert. In reinem Zustand siedet es bei ca. 90—96⁰ bei 12 mm und wurde in der Regel in einer Ausbeute von 60—80% gewonnen. Im Vorlauf befindet sich etwas unverändertes Isopren neben bromhaltigen Körpern, im Nachlauf Isopren-tetrabromid und Zersetzungsprodukte. Das Isopren-dibromid besitzt einen unangenehmen Geruch und die

¹⁾ Mokiewski, C. 1899, I, 590, gibt einen Sdp. von 155—160⁰ an.

Dämpfe reizen die Augen stark; beim Aufbewahren zersetzt es sich unter Dunkelfärbung.

0,3086 gr Subst. gaben 0,5118 gr AgBr

$C_5H_8Br_2$ Ber. Br 70,14 %

Gef. „ 70,57 %

Der unscharfe Siedepunkt deutet darauf hin, dass das Produkt nicht ganz einheitlich ist, doch dürfte es grösstenteils aus dem oben erwähnten 1,4-Dibrom-2-methyl-buten bestehen.

Zur Konstitutionsaufklärung wurde das Dibromid, 20 gr, in Acetonlösung unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (28 gr, die in Aceton aufgeschlemmt waren) und unter Turbinieren und starker Kühlung oxydiert. Die Oxydation wurde schliesslich bei Zimmertemperatur beendet, vom Braunstein abfiltriert, der Rückstand im Vakuum destilliert und so eine zwischen 40—50° bei 12 mm äusserst stechend riechende Flüssigkeit erhalten, die wohl Monobromaceton darstellt, aber nicht näher charakterisiert wurde. Der mit Äther ausgewaschene Braunsteinniederschlag wurde mit Natriumbisulfit unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst und im Extraktionsapparat mit Äther behandelt. Aus dem ätherischen Extrakt wurde Monobromessigsäure vom Smp. 49—51° erhalten.

Oxydiert man das Isopren-dibromid in Acetonlösung bei — 5° mit Kaliumpermanganat in Aceton, derart, dass nur ein Mol. Sauerstoff aufgenommen wird, destilliert das Aceton ab, arbeitet durch Zusatz von Natriumbisulfit und Schwefelsäure auf und extrahiert dann mit Äther, so erhält man das schon früher beschriebene Glykolderivat¹⁾ (Formel II) vom Smp. 127° in einer Ausbeute von 7 gr.

Oxydiert man das Glykol, 5 gr, in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (4 gr) und arbeitet nach dem Entfernen des Braunsteins durch Zusatz von Natriumbisulfit und Extrahieren auf, so erhält man 2,7 gr Monobromessigsäure vom Sdp. 49—51° neben einer stechend riechenden, neutralen Flüssigkeit vom Sdp. 43—46° bei 13 mm, die wohl Monobromaceton darstellt.

Monobrom-isopren.

Monobrom-isopren kann aus Isopren-dibromid durch Behandeln mit der berechneten Menge von methylalkoholischem Natron in der Wärme nur in geringer Ausbeute gewonnen werden. Beim Aufarbeiten gelingt

¹⁾ Vergl. Mokiewsky, C. 1899, I, 591. Die dort angegebene Formel ist zu ändern.

es schwer, ein einheitlich siedendes Produkt zu erhalten; es liegen in der Regel Gemische vor, wohl von bromhaltigen Körpern und Äthern. In einem Fall zeigte eine bei ca. 120° siedende Fraktion den für das Monobrom-isopren verlangten Bromgehalt.

0,1831 gr Subst. gaben 0,2333 gr AgBr

C_5H_7Br Ber. Br 54,4 %

Gef. „ 54,2 %

Das rohe Monobrom-isopren ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die zum Unterschied von Isopren-dibromid angenehm riecht und sich beim Stehen nicht dunkel färbt. In der Kälte tritt keine Polymerisation zu kautschukähnlichen Produkten ein, in der Hitze Zersetzung.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über Isocampholsäure

von

H. Rupe und P. Briellmann.

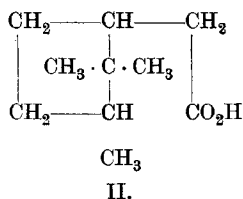
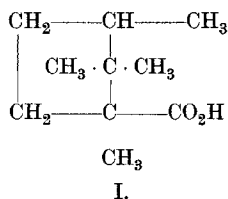
(28. VIII. 22.)

Im Jahre 1894 fand *Guerbet*¹⁾, dass bei der Darstellung der Campholsäure (I) vermittelt der Kalischmelze des Camphers in kleiner Menge eine zweite Säure entsteht, die er als ein Isomeres der Campholsäure erkannte und als Isocampholsäure bezeichnete. Später haben *Mahla* und *Tiemann*²⁾ die Ansicht geäußert, Isocampholsäure sei identisch mit ihrer Dihydrocampholensäure (II), welche sie aus Campherimin über das Nitril erhalten hatten. Mehr war über die Konstitution der Isocampholsäure nicht bekannt, die Bearbeitung dieser Substanz stösst deshalb auf Schwierigkeiten, weil sie nur in

¹⁾ *Guerbet*, Bl. [3] 11, 491 (1894); 12, 905 (1894); 13, 769 (1895).

²⁾ *Mahla* und *Tiemann*, B. 33, 1929 (1900).

sehr kleiner Menge bei der Darstellung der Campholsäure als Nebenprodukt sich bildet.



Da wir bei verschiedenen Arbeiten, zu denen Campholsäure das Ausgangsmaterial bildete, allmählich ein grösseres Quantum Isocampholsäure erhalten hatten, versuchten wir, damit der Beantwortung der Frage nach der Konstitution dieser Verbindung näher zu treten. Die nachstehend mitgeteilten Versuche waren im März 1920 beendet, sollten aber noch nicht veröffentlicht werden, bis noch weiteres experimentelles Material zu ihrer Ergänzung herbeigebracht worden sei. Vor kurzem erschien aber eine interessante Abhandlung von *P. Lipp*¹⁾, in welcher unser Arbeitsgebiet berührt wird, so dass wir jetzt eine erste Mitteilung darüber veröffentlichen.

Bei der Darstellung der Campholsäure, wobei Campher mit Kali in eisernen Röhren auf 280° erhitzt wird²⁾, beobachtet man Drucke bis 12 Atmosphären. Dieser starke Druck rührt zweifellos von Wasserstoff her, der durch die Lösung des Eisens in Kaliumhydroxyd entsteht. Auf die Reindarstellung der Isocampholsäure verwendeten wir viel Mühe, da wir der Ansicht sind, dass dieser Körper bisher überhaupt noch nie in ganz reinem Zustande vorlag.

Das rohe Schmelzgut wurde zunächst in Wasser aufgelöst und die Hauptmenge des freien Alkalis mit Salzsäure abgestumpft, dann wurde der grösste Teil der Campholsäure durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt. Nach dem Abtrennen jener Verbindung konnte die Isocampholsäure mit Salzsäure abgeschieden und ausgeäthert werden. Die rohe Säure enthält aber noch viel Campholsäure. Die Trennung der beiden Körper beruht nun darauf, dass Campholsäure sich mit Alkohol und Salzsäure viel schwerer verestern lässt, als die Isosäure, und dass die Ester der Campholsäure sich — im Gegensatz zu denen der Isosäure — auffallend schwierig verseifen lassen. Wurde

¹⁾ *P. Lipp*, B. 55, 1883 (1922).

²⁾ Zu besonderem Danke sind wir der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel verpflichtet, welche für uns ein grösseres Quantum Campher in einem Rühr-Autoclaven mit Kali verschmolzen hat.

das Produkt der Veresterung des rohen Säuregemisches destilliert, so ging zuerst unter 12 mm Druck der Isocampholsäureäthylester bei 103° über, dann erst folgt die bei 146° siedende Campholsäure. Der Ester wurde durch Kochen mit 10-proz. wässriger Natronlauge verseift. Die so gewonnene Isosäure wurde darauf noch zweimal verestert, der Ester destilliert und verseift.

Zur letzten vollständigen Reinigung führten wir die Säure über das Chlorid in ihr Amid über. Das Chlorid kann ebensogut vermittelst Phosphortrichlorid als Thionylchlorid dargestellt werden.

Isocampholsäurechlorid.

Zu 25 gr (3 Mol.) Isosäure werden unter Rückfluss langsam 15,8 gr Phosphortrichlorid (2 Mol.) zugegeben; die Reaktion setzt schon in der Kälte ein. Man lässt über Nacht stehen und erwärmt andern Tags auf dem Wasserbad, bis die Chlorwasserstoffgas-Entwicklung aufgehört hat. Dann wird von der zähflüssigen phosphorigen Säure abgegossen (evtl. durch Glaswolle filtrieren) und im Vakuum destilliert. Das Chlorid geht konstant bei 103° unter 11 mm als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit über. Ausbeute 27 gr = 94,2 %.

0,2308 gr Subst. gaben 0,1744 gr AgCl
 $C_{10}H_{17}OCl$ Ber. Cl 18,80 % Gef. Cl 18,69 %

Isocampholsäureamid.

In eine Lösung von 27 gr Isocampholsäurechlorid in 270 cm³ trockenem Äther wurde unter guter Kühlung trockenes Ammoniakgas geleitet, bis keine weitere Ammoniumchlorid-Ausscheidung mehr beobachtet werden konnte. Dann liess man über Nacht stehen, filtrierte vom Ammoniumchlorid ab, spülte mit Äther nach und destillierte das in der ätherischen Lösung befindliche Amid unter vermindertem Drucke.

Der Siedepunkt liegt bei 192—193° unter 14 mm Druck; nach dem Destillieren erstarrt es und kann durch Umkrystallisieren aus Benzin in schneeweissen, perlmutterglänzenden Schuppen erhalten werden. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, kann auch daraus umkrystallisiert werden. Smp. 112°.

0,1080 gr Subst. gaben 7,99 cm³ N₂ (20°, 740 mm)
 $C_{10}H_{19}ON$ Ber. N 8,28 % Gef. N 8,20 %

20 gr Amid wurden mit 50 cm³ konz. methylalkoholischem Kali während 3 Stunden gekocht, die Verseifung war dann beendet. Die

Lösung wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert, mit Soda wieder alkalisch gemacht, eingedampft und filtriert. Nach dem Ansäuern und Ausäthern zeigte die Isocampholsäure einen Siedepunkt von 141° unter 9 mm Druck (hat also fast den gleichen Siedepunkt wie Campholsäure). Die Säure ist ein dünnflüssiges Öl, ist geruchlos und zeigt sich gegen Permanganat in der Kälte äusserst beständig. Sie ist beinahe immer schwach gelb gefärbt.

Dasselbe Amid mit gleichen Eigenschaften konnte auch durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Säure mit Ammoniumcarbonat im Rohr auf 230—250° erhalten werden.

Polarisation der Isocampholsäure.

a) In Substanz.

		C	D	Hg	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F - [\alpha]C$	λ_α
Rohr 0,5 dem	α_λ	11,93	14,84	17,45	23,31	1,87	21,24	707,6
d_4^{20} 0,9789	$[\alpha]_\lambda$	24,40	30,36	35,70	45,64			
Molgew. 170,19	$[M]_\lambda$	41,52	51,67	60,74	77,67			

b) in Benzol.

		C	D	Hg	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F - [\alpha]C$	λ_α
Rohr 1 dem	α_λ	1,84	2,34	2,73	3,58	1,94	19,56	668,9
d_4^{20} 0,8893	$[\alpha]_\lambda$	20,69	26,26	30,70	40,25			
	$[M]_\lambda$	35,31	44,69	52,25	68,50			

Refraktion der Isocampholsäure.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$\beta - \alpha$	$\gamma - \alpha$	
ber.	47,503	47,714	48,228	—	0,667	—	n 1,45825
gef.	47,351	47,561	48,072	—	0,721	—	n 1,46061
E. M.	— 0,152	— 0,153	— 0,156	—	0,054	—	n 1,46638
E. Σ.	— 0,09%	— 0,09%	— 0,09%	—	7 %	—	n nicht bestimmbar

Isocampholsäure-äthylester.

Der Äthylester ist schon von *Guerbet* beschrieben und später von *Jantsch*¹⁾, aber noch im unreinen Zustande, polarisiert worden. Wir stellten ihn aus der reinen Säure über das Chlorid dar. Er bildet eine schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 103° unter 12 mm Druck.

Polarisation des Isocampholsäure-äthylesters
in Substanz.

		C	D	Hg	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F - [\alpha]C$	λ_a
Rohr 0,5 dem	α_λ	9,87	12,38	14,54	18,73	1,898	19,05	690,5
d_4^{20} 0,9426	$[\alpha]_\lambda$	21,23	26,64	31,20	40,28			
Molgew. 198,23	$[M]_\lambda$	42,08	52,81	61,85	79,85			

Refraktion des Isocampholsäure-esters.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$\beta - \alpha$	$\gamma - \alpha$	
ber.	56,70	56,90	57,57	—	0,865	—	n 1,44383
gef.	56,51	56,71	57,38	—	0,870	—	n 1,44572
<i>E. M.</i>	- 0,19	- 0,19	- 0,19	—	0,005	—	n 1,45075
<i>E. Σ.</i>	- 0,09	- 0,09	- 0,09	—	0,8 %	—	n nicht bestimmbar

Anilid der Isocampholsäure.

1. 5 gr (2 Mol.) frisch destilliertes Anilin werden in 40 cm³ absolutem Benzol gelöst und dazu langsam 5 gr (1 Mol.) Isocampholsäurechlorid gegeben. Zum Schluss wird auf dem Wasserbad noch gelinde unter Rückfluss eine Stunde erwärmt; danach mit verdünnter

¹⁾ *Jantsch*, Diss. Basel, 1917.

Salzsäure ausgewaschen, getrocknet, das Benzol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp. 188° unter 10 mm Druck. Ausbeute 91 % (6 gr).

2. 3 gr farbloses Anilin werden mit 5 gr Isosäure im Rohr fünf Stunden auf 230° erhitzt. Die resultierende braune Flüssigkeit erstarrte vollständig beim Schütteln und Kratzen an den Wänden.

Aus verdünntem Alkohol schiesst das Anilid in feinen weissen Nadelbüscheln an. Aus Benzin krystallisiert es in derben farblosen Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Smp. 119,5°.

0,1578 gr Subst. gaben 8,05 cm³ N₂ (17°, 740 mm)
 $C_{16}H_{23}ON$ Ber. N 5,71 % Gef. N 5,73 %

p-Toluidin-derivat.

Dargestellt wie das Anilid, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, vom Smp. 133—134°.

0,2269 gr Subst. gaben 11,3 cm³ N₂ (16°, 741 mm)
 $C_{17}H_{25}ON$ Ber. N 5,41 % Gef. N 5,56 %

Darstellung der Isocampholsäure aus Campholsäure.

60 gr reine Campholsäure wurden mit 120 gr Kaliumhydroxyd 30 Stunden auf 280° erhitzt. Wie gewöhnlich isoliert, Campholsäure mit Kohlendioxyd gefällt. Das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, Öl ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute 5,8 gr (Rohprodukt). Um eine genaue Ausbeute zu bestimmen, wurde das Rohprodukt in den Äthylester verwandelt und ergab 3,8 gr Ester nebst 1,2 gr Campholsäure, was einer Ausbeute von 6 % an Isocampholsäure entspricht.

Der Ester wurde wieder verseift und über das Ammoniumsalz in das Isocampholsäureamid verwandelt. Schon nach dem ersten Umkrystallisieren zeigte es den genauen Smp. von 112°. Eine Mischung mit früher dargestelltem Amid zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

Oxydation der Isocampholsäure.

20 gr Isocampholsäure wurden mit 50 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und so lange mit konz. Salpetersäure versetzt, bis gerade die Entwicklung von roten Dämpfen zu konstatieren war. Nach

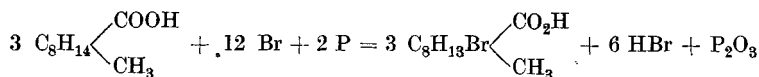
30 Stunden war das Öl verschwunden und die Oxydation wurde unterbrochen. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich 5,2 gr Camphersäure ab (21%), die mit Essigsäure-anhydrid das in schönen langen Nadeln krystallisierende Camphersäure-anhydrid ergaben (Smp. 220°). Eine Mischprobe mit reinem Camphersäure-anhydrid, welches durch Oxydation des Camphers mit Salpetersäure dargestellt wurde, ergab keine Schmelzpunkterniedrigung.

Das salpetersaure Filtrat wurde einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Es gingen noch 4,5 gr Isocampholsäure über.

Abbau der Isocampholsäure über eine gebromte Säure.

Es sollte versucht werden, Isocampholsäure nach *Volhard-Zelinsky* zu bromieren und aus der gebromten Säure unter Bromwasserstoff-aspaltung zu einer ungesättigten Säure zu gelangen.

Der Bromierung wurde folgende Gleichung zugrunde gelegt:



20 gr Isocampholsäure und 7,5 gr gewaschener und getrockneter roter Phosphor werden in einem Bromierungskolben sehr langsam (innert 3 Stunden) mit 50 cm³ Brom versetzt (berechnet = 35,5 cm³).

Die Bildung des Bromids erfolgt unter Feuererscheinung und heftiger Bromwasserstoffentwicklung. Die erste Phase ist beendet, wenn sich am Rand der Flüssigkeit gelbe Krystalle abscheiden. Die Reaktion wird ruhiger, und es tritt eine gleichmässige Bromwasserstoffentwicklung ein. Wenn alles Brom zugeflossen ist, wird auf dem Wasserbad 10 Stunden schwach erwärmt. Das Brom-isocampholsäurebromid ist ein fester weisser Körper; die ganze Masse wurde hingegen, bevor sie erstarrte, unter Eiskühlung in den zehnfachen Überschuss von absolutem Äthylalkohol gegossen, und so in den Brom-isocampholsäure-äthylester verwandelt. Zur Beendigung der Esterbildung wird noch eine Stunde unter Rückfluss erwärmt, mit viel Wasser verdünnt, wodurch ein schweres Öl ausfällt. Es wird ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Der Ester geht bei 125,5° unter einem Drucke von 8 mm unzersetzt als farbloses, dünnflüssiges Öl über. Er hat denselben pfefferminzartigen Geruch wie Isocampholsäure, nur viel intensiver. Ausbeute = 31 gr entspr. 96%.

Der Ester wurde nicht weiter untersucht, sondern sogleich der Bromwasserstoffabspaltung mit methylalkoholischem Kali unterworfen.

31 gr Bromester wurden mit 80 cm³ gesättigtem methylalkoholischem Kali unter Rückfluss gekocht. Schon beim Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten tritt Erwärmung ein und es scheidet sich Kaliumbromid ab. Nach 12 Stunden wurde unterbrochen, mit Wasser verdünnt, angesäuert, mit Soda alkalisch gemacht, filtriert und eingengt. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure wurde die neue Säure ausgeäthert. Die Destillation unter 8 mm Druck lieferte zuerst einen bei 122° übergehenden, stark halogenhaltigen Vorlauf (2 gr), dann folgte die Hauptfraktion von 145—149° (13 gr). Im Kolben blieb ein schwarzes Öl (Sdp. 200°) (= 1,5 gr) zurück. Die Hauptfraktion erwies sich Permanganat gegenüber als stark ungesättigt, war aber noch etwas halogenhaltig und musste noch zweimal mit alkoholischem Kali behandelt werden, bis kein Halogen mehr nachgewiesen werden konnte. Die Säure zeigte dann den Sdp. 146—147° unter 8 mm Druck. Geruchloses Öl, bei —15° nicht erstarrend; $d_4^{20} = 1,0374$. $[\alpha]_D = +15,88^\circ$.

Von der neuen ungesättigten Säure wurde das Silbersalz dargestellt (feine, weisse Nadelchen).

0,2178 gr Subst. gaben 0,3489 gr CO₂ und 0,1074 gr H₂O und 0,0852 gr Ag

C₁₀H₁₅O₂Ag Ber. C 43,61 H 5,37 Ag 39,22 %

Gef. „ 43,70 „ 5,51 „ 39,11 %

Um einen Einblick in die Konstitution dieser Säure zu gewinnen, wurde versucht, sie durch Ozonisation abzubauen.

7,8 gr ungesättigte Säure werden in 80 gr Tetrachlorkohlenstoff gelöst und acht Stunden unter Eiskühlung mit Ozon behandelt. In der Flüssigkeit hat sich an der Oberfläche und an den Gefässwänden das gelatinöse, farblose Ozonid ausgeschieden. Es wird mit dem Tetrachlorkohlenstoff und mit 500 cm³ Wasser auf dem Wasserbad langsam angewärmt. Schon in der Kälte beginnt eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung. Man lässt eine Stunde unter Rückfluss sieden, macht dann mit Soda alkalisch und destilliert mit Wasserdampf über. Die Flüssigkeit ist am Anfange der Destillation tief zitronengelb; sobald aller Tetrachlorkohlenstoff übergetrieben ist, schlägt die Farbe plötzlich um in ein dunkles Karminrot.

Im Destillat befanden sich Spuren eines nach Fettsäure riechenden Öles; es wurde nicht berücksichtigt. Aus der Flüssigkeit im Kolben

hatte sich ein schmieriger Niederschlag abgeschieden. Er wurde abfiltriert (0,3 gr) und die Lösung eingedampft. Beim Ansäuern fiel ein zähes Öl aus, das ausgeäthert und im Vakuum unter 8 mm Druck destilliert wurde.

Nach einem von 140—158° übergehenden Vorlaufe (3 gr), der zweifellos aus der noch nicht oxydierten ungesättigten Säure bestand, folgte von 158—166° ein dickes Öl, beständig gegen Permanganat. Es löste sich nicht ganz klar in Soda auf; aus der filtrierten und mit Äther ausgeschüttelten Lösung fiel mit Calciumchlorid ein Salz aus, das sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren liess. Es bildete feine, drusige, an den Gefässwandungen haftende weisse Nadeln.

0,1400 gr Subst. gaben 0,0269 gr CaO

0,1668 gr Subst. gaben 0,0320 gr „

0,4208 gr Subst. gaben beim langsamen und vorsichtigen Erwärmen auf 130°

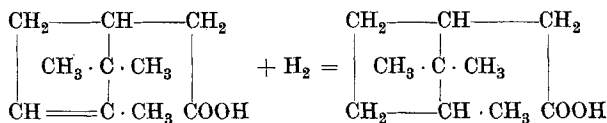
bis zur Gewichtskonstanz: 0,0331 gr H₂O ab.

C₁₀H₁₄O₅Ca · 2 H₂O Ber. Ca 13,80 H₂O 8,06 %

Gef. „ 13,74; 13,71 „ 7,88 %

Konstitution der Isocampholsäure.

Dihydrocampholensäure, welche, wie oben erwähnt, nach der Ansicht von *Mahla* und *Tiemann* mit Isocampholsäure identisch sein sollte, wurde vor einigen Jahren von *von Kregten*¹⁾ durch Reduktion von α -Campholensäure nach der Methode von *Sabatier* und *Senderens* darzustellen versucht (α -Campholensäure ist ausgehend vom Campher-oxim verhältnismässig leicht zugänglich):



Die Reduktion gelang; die neue Verbindung aber wird, auf Grund der physikalischen Konstanten, von *van Kregten* als verschieden von der Säure von *Mahla* und *Tiemann* betrachtet, und dieser Ansicht schliesst sich auch *Lipp*²⁾ an. Wir müssen gestehen, dass wir von der Nicht-Identität der beiden Säuren nicht vollkommen überzeugt sind (vgl. die unten folgende Tabelle); es sei dem aber, wie es wolle, das eine

¹⁾ *van Kregten*, R. 36, 64 (1916).

²⁾ a. a. O. S. 1883.

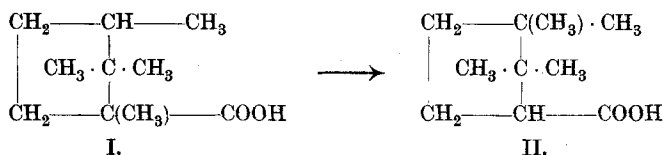
	Physikalische Konstanten	Dihydrocampholensäure		Isocamphol-säure	Camphol-säure
		Tiemann u. Mahla	van Kregten		
Säuren	Sdp.	160° (22 mm)	143-144° (12 mm)	141° (9 mm)	146° (12 mm)
	d_4^{20}	0,9804	0,9801	0,9789	
	$[\alpha]_D^{20}$	28,98°	25,51°	30,36°	59,26° (in Benzol)
	n_D^{20}	1,46277	1,46058	1,46061	
Äthyl-Ester	Sdp.	230° (760)	112-113° (14 mm)	103° (12 mm)	150° (12 mm)
	d_4^{20}	—	0,9276	0,9426	0,9363
	$[\alpha]_D^{20}$	—	21,75°	26,64°	40,49°
Amid	Sdp.	—	161-171° (13 mm)	192-193° (14 mm)	—
	Smp.	143°	150,5	112°	79-80°
Anilid	Sdp.	—	—	—	—
	Smp.	—	128-129°	119,5°	—

ist sicher, dass Isocampholsäure nicht identisch ist mit einer jener Substanzen. Zwar fallen die Konstanten der Isocampholsäure selbst merkwürdig nahe zusammen mit denen der beiden anderen Säuren, aber schon beim Äthylester, noch deutlicher beim Amid und Anilid zeigen sich so grosse Unterschiede, dass diese Körper unmöglich dieselben sein können. Welche Konstitution hat nun aber die Isocampholsäure? Ist sie, was *Aschan*¹⁾ und auch *Semmler*²⁾ für möglich halten, ein Stereoisomeres der Campholsäure? *Lipp* scheint diese Auffassung ebenfalls für möglich zu halten. Aber da Isocampholsäure offenbar, wie unsere Versuche zeigen, unter dem Einflusse des Alkalis aus Campholsäure entsteht, also das Produkt einer sekundären Reaktion ist, so neigten wir mehr zu der von *Blanc*³⁾ einst geäusserten Ansicht, wonach eine jener, in der Campherreihe so häufig angetroffenen intramolekularen Umlagerungen hier stattfand, so dass aus Campholsäure (I) Isocampholsäure (II) wurde.

¹⁾ *Aschan*, Chemie der alicyclischen Verbindungen 1905 S. 503.

²⁾ *Semmler*, Die ätherischen Öle. Bd. III, S. 508 (1906).

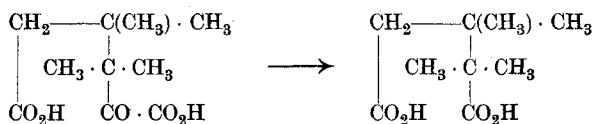
³⁾ *Blanc*, Bl. [3] 19, 352 (1898). *Blanc* hatte die *Bredt'sche* Campherformel damals noch nicht angenommen, doch bleibt die Art der intramolekularen Umlagerung auch bei seiner Formulierung ganz analog der neueren Auffassung.



Auf Grund dieser Erwägung versuchten wir den Abbau der Isocampholsäure über ein Bromsubstitutionsprodukt und eine, aus diesem unter Abspaltung von Bromwasserstoff entstandene, ungesättigte Säure durchzuführen:



aus welcher bei der Oxydation mit Ozon eine



zweibasische Ketosäure oder schliesslich eine 1,1,2,2-Tetramethylglutarsäure entstehen sollte. Die Analyse des Silbersalzes der ungesättigten Säure stimmt auf die erwartete Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Leider war nicht mehr genügend Substanz vorhanden, um auch die Produkte der Oxydation mit Ozon genügend untersuchen zu können; es konnte bloss die Analyse eines Calciumsalzes ausgeführt werden. Wenn diese auch auf die Formel der Ketosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ stimmt, so ist darauf selbstverständlich kein grosses Gewicht zu legen. Eine Tatsache spricht ganz entschieden gegen die Richtigkeit der oben gegebenen Formel der ungesättigten Säure (Cyclopenten-tetramethylcarbonsäure), nämlich die optische Aktivität dieser Verbindung; denn jene Formel besitzt kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr.

Sobald wir wieder über einen Vorrat an Isocampholsäure verfügen, soll diese Untersuchung weiter fortgeführt werden.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers

von

H. Rupe und H. Schmid.

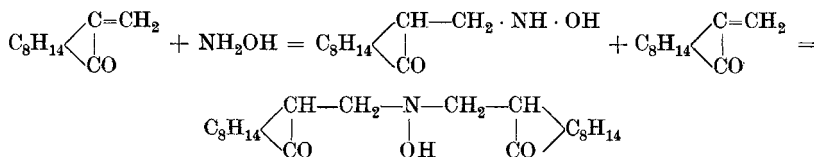
Fünfte Abhandlung¹⁾:

Anlagerung von Hydroxylamin an Methylencampher.

(28. VIII. 22.)

Da Methylencampher jetzt ein leicht zugängliches Material geworden ist, so war es für uns von Interesse, die schon vor einiger Zeit begonnenen Untersuchungen über die Reaktionen dieses Körpers, besonders über seine grosse Befähigung, Anlagerungsprodukte zu liefern, fortzusetzen. Im Nachfolgenden soll die Umsetzung zwischen Methylencampher und Hydroxylamin beschrieben werden.

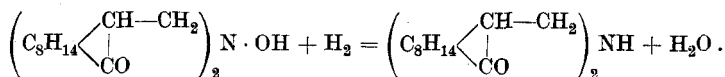
Es war vorauszusehen, dass sich Hydroxylamin viel leichter an die Doppelbindung des ungesättigten Ketons anlagern, als dass es mit der Ketogruppe des Camphers, unter Kondensation, reagieren würde; das ist in der Tat auch der Fall, es entsteht hier keine Spur eines Oxims. Hydroxylamin lagert sich glatt an die Lückenbindung an; was aber von vornherein nicht zu erwarten war, das war der Umstand, dass das einfache Additionsprodukt gar nicht gefasst werden konnte, sondern dass sich dieses sofort an eine zweite Molekel Methylencampher anlagert unter Bildung eines Di-(methylcampher)-hydroxylamins:



und nur in minimaler Menge wird noch ein zweites, stark basisches Produkt bei dieser Reaktion gebildet, das möglicherweise das primäre, einfache Hydroxylaminderivat ist. Die Konstitution des Di-(methylcampher)-hydroxylamins konnte leicht bewiesen werden: durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure wird es in Di-camphomethylamin übergeführt, in den gleichen Körper, der schon von

¹⁾ Vierte Abh. Helv. 3, 515 (1920).

Rupe und Kussmaul¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Camphylbrommethan oder auf Methylenecampher erhalten worden war:



Die Reaktion des Methylenecamphers mit Hydroxylamin verläuft also ganz analog der mit Ammoniak.

Di(methylcampher)hydroxylamin.

1,8 gr Hydroxylaminchlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und zu einer Lösung von 8,2 gr Methylenecampher in Alkohol gefügt; man sorgt durch Zusatz von Alkohol dafür, dass gerade klare Lösung eintritt. (Hydroxylamin und Methylenecampher gelangen im Verhältnis von 1 : 2 zur Reaktion.) Schon nach einer Stunde beginnt die Ausscheidung von Krystallen; man lässt über Nacht stehen, saugt dann vom reichlich gebildeten Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Der Körper ist schon so rein, dass er zur Weiterverarbeitung benützt werden kann. Aus dem Filtrate kann durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ein etwas weniger reines Produkt ausgefällt werden, das aber leicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann. Man löst in warmem Alkohol, filtriert, und setzt zu der erkalteten Lösung so viel Wasser, bis eben eine schwache Trübung entsteht. Nach einiger Zeit fallen farblose, glänzende Blättchen aus, welche bei 104° zusammensintern und bei 109,5—110,5° schmelzen. Ausbeute: 8,3 gr.

0,1175 gr Subst. gaben 0,4750 gr CO₂ und 0,1573 gr H₂O

0,2270 gr Subst. gaben 7,6 cm³ N₂ (16°, 729 mm)

C₂₂H₃₅O₃N Ber. C 73,13 H 9,69 N 3,87%

Gef. „ 73,01 „ 9,92 „ 3,81%

Bestimmung des Molekulargewichtes (kryoskopisch): 0,3303 gr Subst. in 12 cm³ = 10,60 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,38°.

C₂₂H₃₅O₃N Mol.-Gew. Ber. 361

Gef. 401

Chlorhydrat. Das Salz entsteht leicht, wenn man zu einer Lösung des Hydroxylaminderivates in trockenem Äther getrocknetes Salzsäuregas einleitet, wobei sich sofort ein weisser Brei von Krystallen abscheidet, welche man nach dem Abnutschen im Vakuum über Ätzkalk trocknet. Noch einfacher ist es, wenn man die Base mit 10-proz. Salz-

¹⁾ Rupe und Kussmaul, Helv. 3, 515 (1920).

säure erwärmt. Sie löst sich zuerst darin auf, worauf nach kurzer Zeit das Chlorhydrat in feinen weissen Blättchen ausfällt.

0,2035 gr Subst. gaben 0,0753 gr AgCl

$C_{22}H_{36}O_3NCl$ Ber. Cl 8,81 %

Gef. „ 8,62 %

Das Hydroxylaminderivat ist nur eine schwache Base; kocht man das salzsaure Salz mit Wasser, so wird es weitgehend hydrolysiert.

Neutrales Oxalat. 1,8 gr des Hydroxylaminderivates löst man in wenig Alkohol und fügt dazu eine kalt gesättigte Lösung von 0,6 gr Oxalsäure; nach kurzer Zeit fällt das oxalsäure Salz in Form weisser, mikroskopisch kleiner, glänzender Blättchen aus, vom Smp. 169—169,5°.

0,1570 gr Subst. gaben 5,3 cm³ N₂ (18°, 737 mm)

$(C_{22}H_{36}O_3N)_2C_2H_2O_4$ Ber. N 3,45 %

Gef. „ 3,72 %

Reduktion des Di(methylenecampher)hydroxylamins.

Die Reduktion des Hydroxylaminderivates gelang weder mit Aluminiumamalgam noch mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Bisulfit, dagegen leicht mit Stannochlorid und Salzsäure. Man fügt zu einer alkoholischen Lösung der Base 4 gr (= 3 Mol.) Stannochlorid, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge reiner Salzsäure und kocht unter Rückfluss. Zuerst löst sich alles klar auf, nach einiger Zeit aber fallen silberglänzende Blättchen aus. Man lässt erkalten, versetzt mit Wasser, saugt ab und kocht das Chlorhydrat mit kochendem Wasser aus, wobei es vollkommen in Lösung geht, während Metazinnsäure zurückbleibt. Aus dem Filtrate beginnt der Körper in feinen, weissen Blättchen auszukristallisieren. Er erwies sich als ganz identisch mit dem salzsauren Salze der *Kussmaul*'schen Base. Da die freie Base wenig charakteristisch ist, so wurde sie, nach der Isolierung aus dem Chlorhydrate, in das oxalsäure Salz verwandelt. Dieses bildete weisse, mikroskopisch feine Blättchen, welche unter charakteristischem Aufkochen bei 196° schmolzen. Zwar wird in jener Abhandlung der Zersetzungspunkt mit 191—192° angegeben, allein dieser kann je nach der Art des Erhitzens etwas verschieden sein; ein Originalpräparat von *Kussmaul* zersetzte sich bei 194° und ein Gemisch der beiden Substanzen zeigte den Zersetzungspunkt 195°.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Di(methylcampher)hydroxylamin.

Unter den in der letzten Zeit in unserem Laboratorium dargestellten Kondensationsprodukten von Phenylhydroxylamin mit Enolen u. dgl. wurde bisher bloss eine Verbindung aufgefunden, welche leicht oxydiert werden kann, nämlich der Körper, der durch Umsetzung mit *Oxymethylencampher*¹⁾ entstanden war. Di(methylcampher)hydroxylamin verhält sich wie viele rein aliphatische Abkömmlinge des Hydroxylamins, indem es sich leicht oxydieren lässt. Kocht man es z. B. mit einer alkoholischen Lösung von Cupriacetat, so werden bald reichliche Mengen von Cupro-oxyd ausgeschieden, indessen scheint die Oxydation hier sehr komplex zu verlaufen; es war sehr schwierig, fassbare Produkte zu erhalten. Bessere Ergebnisse erzielten wir unter Verwendung von Ferrichlorid.

4 gr der Hydroxylaminverbindung lösten wir in ziemlich viel Alkohol und fügten tropfenweise Ferrichloridlösung dazu; zuerst wird die Lösung sogleich farblos, sobald aber eine blauviolette Färbung auftrat, erwärmten wir am Rückflusskühler. Nun trat bald Entfärbung ein; wir setzten noch so lange Ferrisalzlösung hinzu, bis schliesslich die Flüssigkeit tief violett gefärbt blieb. Wurde unter Fortsetzung des Kochens mit dem Zufügen von Ferrichlorid fortgefahren, so ging die Farbe in Blau und am Ende in Dunkelgrün über. Allmählich schied sich ein weisses körniges Produkt aus, durch Zusatz von Wasser konnte seine Menge noch vermehrt werden. Nach dem Absaugen erschien der Körper etwas rötlich gefärbt. Ausbeute: 2 gr. Zur Reinigung lösten wir ihn in warmem Eisessig, filtrierten nach dem Erkalten und fällten mit Wasser aus. Nach drei-, viermaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhielten wir die Substanz in weissen, mikroskopisch feinen Kryställchen. Beim Erwärmen wurde sie bei 195° gelb und sinterte dann zusammen, um bei 208—210° zu schmelzen.

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Unlöslich in Alkalilauge, löst sich ohne Zersetzung in Schwefelsäure von 75%.

0,2020 gr Subst. gaben 0,4994 gr CO₂ und 0,1447 gr H₂O

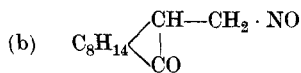
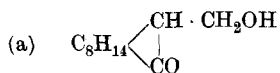
0,2260 gr Subst. gaben 15,7 cm³ N₂ (22°, 730 mm)

C₁₁H₁₇O₂N Ber. C 67,69 H 8,71 N 7,17 %

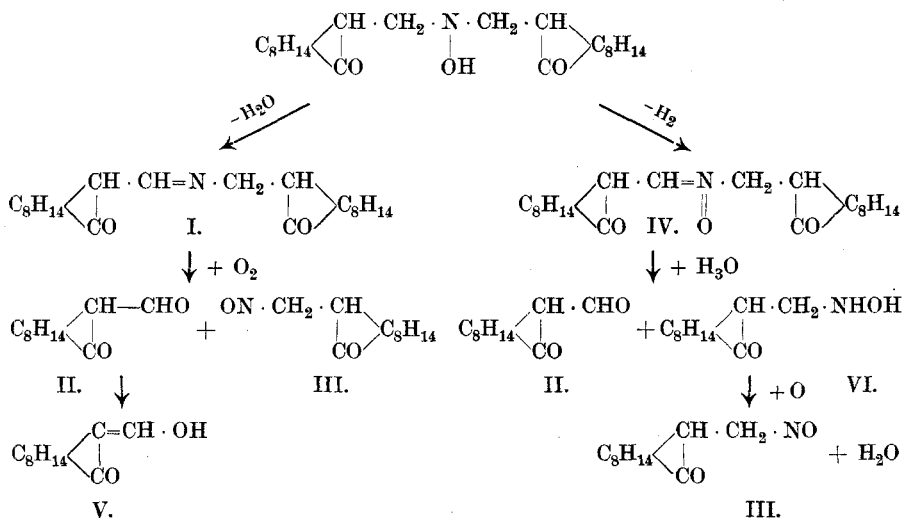
Gef. „ 67,42 „ 8,01 „ 7,49 %

¹⁾ Rupe und Diehl, Helv. 4, 388 (1921).

Wie die Analyse zeigt, ist aus der ursprünglichen Formel des Hydroxylaminderivates: $C_{22}H_{35}O_3N$ die Gruppe: $C_{11}H_{18}O$ bei der Oxydation herausgenommen worden. Das entspricht genau der Formel des Camphylcarbinols (a), während die Zusammensetzung des Oxydationsproduktes auf eine Formel (b) würde schliessen lassen.



Die Abtrennung des Restes des Camphylcarbinols lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass zuerst zwischen dem Stickstoffatom und dem einen Methylcampherreste eine Doppelbindung gebildet wird. Das kann so geschehen, dass erst Wasser abgespalten und der Körper I dann weiter oxydiert wird zu II und III oder aber, dass zuerst Oxydation eintritt, was zur Bildung eines Nitrons IV führen würde; dieses letztere aber müsste sehr leicht hydrolytisch gespalten werden¹⁾ unter Entstehung von Formylcampher II, der sich weiter zu Oxymethylcampher V umlagern würde, und zu einem Camphomethylhydroxylamin VI, das dann weiter oxydiert würde zum Körper III.



Auf alle Fälle müsste als eines der Spaltprodukte Oxymethylen-campher aufgefunden werden. Deshalb destillierten wir aus dem Filtrate von dem festen Oxydationsprodukte den Alkohol ab, es blieben dann

¹⁾ Vergl. z. B. *Staudinger und Miescher, Helv. 2, 554 (1919).*

dunkle Öltropfen zurück. Nun wurde Salzsäure zugesetzt, ausgeäthert und der Äther mehrmals mit Natronlauge ausgeschüttelt; im Äther selbst waren nur kleine Mengen von schmierigen Produkten enthalten. Aus der alkalischen Lösung konnte beim Ansäuern nur sehr wenig Oxymethylenecampher gewonnen werden, obgleich etwa 1,9 gr davon hätten aufgefunden werden müssen. Weitere Untersuchungen zeigten aber, dass Oxymethylenecampher durch längeres Kochen mit Ferri-chlorid in alkoholischer Lösung verändert wird, indem aus 1 gr der Verbindung 0,4 gr eines aus Gasolin in schönen weissen Blättchen krystallisierenden Körpers¹⁾ vom Smp. 90° erhalten wurde. Oxymethylenecampher war dann nur noch in Spuren nachzuweisen.

Was nun das oben beschriebene Oxydationsprodukt betrifft, so spricht schon der hohe Schmelzpunkt des Körpers gegen die Annahme einer einfachen monomolekularen Formel. Eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen lieferte folgende Ergebnisse:

A. Nach der Gefrierpunktmethode.

1. 0,2803 gr Subst. in 10,86 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,169°.
2. 0,2712 gr Subst. in 15,99 gr Eisessig gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,103°.
3. 0,2258 gr Subst. in 13,53 gr Naphtalin gaben eine Gefrierpunktserniedr. von 0,165°.
4. 0,2198 gr Subst. in 12,34 gr Veratrol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,243°.
5. 0,1967 gr Subst. in 13,69 gr Veratrol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,220°.

B. Nach der Siedepunktmethode.

6. 0,2212 gr Subst. in 16,234 gr Benzol gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,051°.

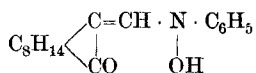
Ber. $C_{11}H_{17}O_2N$	Mol.-Gew.	Ber. 195,14	Gef. 1. 748,4
$(C_{11}H_{17}O_2N)_2$	„	390,27	2. 641,8
			3. 697,8
$(C_{11}H_{17}O_2N)_3$	„	585,41	4. 467,6
			5. 416,6
$(C_{11}H_{17}O_2N)_4$	„	780,54	6. 686,6

Nur die beiden Bestimmungen 4. und 5. in Veratrol ergaben Zahlen, welche ungefähr auf das doppelte Molekulargewicht stimmen, die übrigen aber sprechen für ein Molekulargewicht, das zwischen der Formel eines drei- und vierfachen Polymeren liegt.

Es bleibt deshalb vorläufig nichts anderes übrig, als die Formel dieses Oxydationsproduktes unbestimmt zu lassen; soviel kann indessen

¹⁾ Nach der Untersuchung von Fr. M. Schärer ist der Körper α -Chlorcampher. Ausserdem entsteht noch eine zweite Verbindung. Die Arbeit wird fortgesetzt.

gesagt werden, dass diese Oxydation ganz anders verläuft als bei dem Körper:

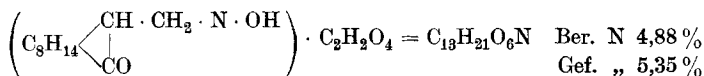


von *Rupe* und *Diehl*. Denn dieser verliert bei der Oxydation glatt 1 H-Atom und geht über in einen Körper, der wahrscheinlich ein Hydrazindioxyd ist, ohne dass ein Zerfall eintritt.

Bei der Darstellung des Di(methylcampher)hydroxylamins auftretendes Nebenprodukt.

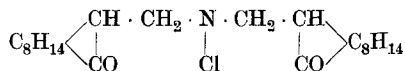
Das Filtrat vom ausgefällten Hydroxylaminkörper wurde bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt und der Alkohol sowie Spuren von unverändertem Methylcampher mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wurde zur Entfernung kleiner Mengen des Hydroxylaminderivates ausgeäthert, dann alkalisch gemacht und wieder mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des vorher getrockneten Äthers hinterblieb in sehr kleiner Menge ein eigentümlich basisch riechendes dickes Öl; die Ausbeute an diesem Produkte konnte ein wenig verbessert werden, wenn mehr Hydroxylamin als oben angegeben, verwendet und von Anfang an gekocht wurde. Es liess sich ein weisses, fein krystallinisches Oxalat der Base darstellen, vom Smp. 158—159°.

0,1402 gr Subst. gaben 6,8 cm³ N₂ (17,5°, 729 mm)



Die Analyse stimmt ungefähr auf ein saures Salz des einfachen Camphomethyl-hydroxylamins; leider verbot die minimale Menge der Substanz eine weitere Untersuchung.

N-Chlorid des Di(methylcampher)hydroxylamins.



Die meisten der von uns in der letzten Zeit dargestellten Hydroxylaminderivate liefern, mit Thionylchlorid behandelt, N-Chloride; das Di(methylcampher)hydroxylamin macht keine Ausnahme. 2 gr des Hydroxylaminderivates werden in kleinen Portionen in ebensoviel Thionylchlorid eingetragen, als zu Lösung nötig ist; man kühlt mit Eis, da die Reaktion heftig unter beträchtlicher Erwärmung verläuft.

Man lässt dann noch eine Stunde unter Feuchtigkeitsabschluss stehen und giesst auf Eis, wobei der neue Körper in gelblichen Klumpen ausfällt. Man saugt ab und wäscht mit Wasser nach, bis das Filtrat chlorfrei ist. Ausbeute: 1,8 gr. Zur Reinigung löst man das getrocknete Produkt in kaltem Chloroform, filtriert und fällt mit Benzin. Weisses Krystallpulver, wird beim Erwärmen bei 135° gelb, schmilzt unter Zersetzung bei 202—205°.

0,1726 gr Subst. gaben 0,0063 gr AgCl

$C_{22}H_{34}O_2NCl$ Ber. Cl 9,35 %

Gef. „ 9,03 %

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Isopren und Kautschuk.

5. Mitteilung.¹⁾

Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution

von

H. Staudinger und J. Fritschl.

(2. IX. 22.)

Nachdem erkannt worden war — und dies vor allem durch das Studium der pyrogenen Zersetzung — dass Kautschuk ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt des Isoprens²⁾ ist, stellte sich die weitere Frage, wie sich die Isoprenmolekeln zusammengelagert haben; diese ist durch die für die Kautschukchemie grundlegenden Arbeiten von C. Harries³⁾ gelöst worden, der durch die Anwendung seiner Ozonmethode auf Kautschuk, als einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, den Nachweis erbracht hat, dass, entsprechend der Thiele'schen

¹⁾ 3. und 4. Mitteilung vorstehend.

²⁾ Vergl. die Arbeiten von Bouchardat, Williams, Tilden, Wallach und C. O. Weber.

³⁾ Vergl. die Zusammenstellung von C. Harries „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“. Berlin 1919.

Theorie, bei der Kautschukbildung die konjugierte Bindung des Isoprens in 1,4-Stellung reagiert, so dass in 2,3-Stellung eine neue Äthylenlücke auftritt¹⁾).

Die noch ausstehende Frage war nun die nach der Bestimmung der Molekelgrösse. *Harries* glaubte anfangs auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen des Ozonids, der Grundkörper des Kautschuks sei ein dimolekulares Isopren, das Dimethyl-cyclo-octadien. Später änderte er diese Ansicht, speziell im Hinblick auf Untersuchungen der Spaltprodukte des Isokautschuks, und nahm an, dass ein höhergliedriges, unbekanntes, durch Polymerisation des Isoprens entstandenes Ringsystem der Kautschukmolekel zugrunde liege²⁾).

Schon lange wusste man, dass Kautschuk als Kolloid ein sehr hohes Molekulargewicht haben muss³⁾). Versuche, dasselbe nach Methoden zu bestimmen, die man für Krystalloide anwendet, sind sicher nicht angängig⁴⁾); sie haben aber den Wert, dass sie eine unterste Grenze für das Molekulargewicht liefern, und diese liegt schon recht hoch, zwischen 3000⁵⁾ und 6000⁶⁾).

Über die Bildung dieser grossen Kautschukmolekel stehen sich zwei Auffassungen gegenüber. Die eine, die vor allem *Harries* vertritt, nimmt an, dass der Grundkörper des Kautschuks ein dimolekulares oder höher molekulares Isopren, also ein 8-, 16-, 32- oder noch höhergliedriges Ringsystem ist, und dass dieser ungesättigte Grundkörper die merkwürdige Eigenschaft hat, durch Nebenvalenzbindung den hochmolekularen Kautschuk zu liefern. Die Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk erfolgte dann, wie auch *O. Aschan*⁷⁾ betont hat, in zwei Stufen: die erste wäre die Polymerisation des Isoprens zu dem unbekannten Grundkörper, die zweite die Bildung der Kolloidmolekeln⁸⁾).

¹⁾ Bei der Bildung von Dipenten (Limonen) lagert sich 1 Mol. Isopren in 1,2-Stellung an ein zweites in 1,4-Stellung an.

²⁾ Vergl. *Harries*, B. **47**, 784 (1914) und A. **406**, 200 (1914).

³⁾ Vergl. z. B. *C. O. Weber*, B. **33**, 784 (1900).

⁴⁾ Vergl. *R. Ditmar*: „Der Kautschuk, eine kolloidchemische Monographie“, Berlin 1912, S. 40.

⁵⁾ *F. W. Hinrichsen* und *E. Kindscher*, B. **42**, 4329 (1909); ferner *P. Bary*, C. R. **154**, 1159 (1912).

⁶⁾ *Gladstone* und *Hibbert*, Ph. Mag. [6] **28**, 38 (1914).

⁷⁾ *O. Aschan*, C. **1918**, II, 954.

⁸⁾ Auch bei der Koagulation des Latex ist ein Polymerisationsprozess eines solchen unbekannten Grundkörpers angenommen worden. Vergl. *C. O. Weber*, B. **36**, 3113 (1903). Diese Ansicht findet sich auch in *Freundlich's* „Kapillarchemie“, II. Aufl. 1922, S. 981, trotz einer grösseren Reihe von neueren Untersuchungen, die ihr widersprechen; vergl. z. B. *De Jong* und *Tromp de Haas*, B. **37**, 3298 (1904); *Harries*, B. **37**, 3842 (1904); *Hinrichsen* und *Kindscher*, B. **42**, 4329 (1909); *A. v. Rossem*, Kolloidchemische Beihefte **10**, 1 (1918).

Es ist dies eine Auffassung¹⁾, wie sie ähnlich über die Konstitution des Paraformaldehyds²⁾ geäußert worden ist, dem ein Diformaldehyd zugrunde liegen soll, oder in neuerer Zeit über den Aufbau der Stärke, deren Grundkörper nach *Karrer*³⁾ das Maltose-anhydrid ist.

Nach der anderen Auffassung⁴⁾, die von dem einen von uns geäußert wurde, reihen sich bei Polymerisationsvorgängen, die zu Kolloidmolekeln führen, die ungesättigten Molekeln gleichartig in so langen Ketten aneinander, dass die ungesättigte Natur der Endglieder — resp. der ganzen Molekel — gegenüber seiner Grösse nicht mehr hervortritt.

Ähnliche Auffassungen haben schon früher *C.O. Weber*⁵⁾, *O. Ditmar*⁶⁾ und *S. Pickles*⁷⁾ geäußert, und diese sind soweit richtig, als sie die Unterscheidung von zwei Polymerisationsstufen vermeiden, wie speziell der letztere Forscher betont; nur müssen die Ansichten über die Grösse der Molekel entsprechend den neueren Auffassungen über die Kolloide modifiziert werden⁸⁾.

Kolloidteilchen haben ein Molekulargewicht von 10- bis 50- bis 100-tausend, soweit dasselbe bestimmt werden konnte. Wenn auch Untersuchungen über die Teilchengrösse des kolloidal gelösten Kautschuks noch nicht ausgeführt worden sind, so kann man doch annehmen, dass seine Teilchen eine ähnliche Grössenordnung besitzen; also müssen hunderte von Isoprenmolekeln gleichartig aneinander gebunden sein und so die Kautschukmolekel gebildet haben. Man muss also eine viel höhere Polymerisation des Isoprens annehmen, als man es früher getan hat. Die Kolloidteilchen können wohl hier wie bei anderen Kolloiden je nach Bildung, Temperatur und Lösungsmittel eine ganz verschiedene Grösse besitzen. Dadurch könnte die Mannigfaltigkeit in den chemischen und physikalischen Unterschieden der einzelnen Kautschuksorten zwangslos erklärt werden. Die Depolymerisation⁹⁾,

1) Dabei wäre in allen Fällen noch die Frage zu beantworten, warum gerade diese Grundkörper sich zu Kolloidmolekeln polymerisieren, andere, ähnlich gebaute dagegen nicht. Diese wichtigste und interessante Frage über die Bildung und Konstitution derartiger hochpolymerer Produkte ist dann nur verschoben, ohne beantwortet zu sein.

2) *Hantzsch und Oechslin*, B. **40**, 4341 (1907).

3) Vergl. *P. Karrer*, Z. ang. Ch. **1922**, 85.

4) Vergl. *H. Staudinger*, B. **53**, 1082 (1920).

5) *C. O. Weber*, B. **33**, 785 (1900).

6) *O. Ditmar*, C. **1904**, II, 1223.

7) Vergl. C. **1910**, II, 468; Soc. **97**, 1085 (1910).

8) *Pickles* nimmt z. B. an, dass mindestens 8 Isoprenmolekeln den Kautschuk aufbauen.

9) Vergl. *Harries*, l. c. S. 8, ferner *C. W. Schmitz*, C. **1920**, I, 165; Gummizeitung. **34**, 167 (1919).

die beim Erhitzen stattfindet, die Veränderungen beim Liegen, würden dann darauf beruhen, dass die Teilchengrösse stark verändert wird, ohne dass die Kolloideigenschaften verloren gehen. Es sind also, hauptsächlich bei der Synthese und beim Bearbeiten des Kautschuks im Laboratorium, die verschiedensten Bildungsformen des hochpolymerisierten Isoprens, des Kautschuks, möglich, während die Natur ev. ein einheitliches Material bildet; wir wenden also hier Begriffe und Vorstellungen an, wie sie *Kohlschütter* in so glücklicher Weise zur Erklärung ähnlicher Erscheinungen hauptsächlich auf anorganischem Gebiet eingeführt hat¹⁾.

Der Kautschuk ist danach ein sehr hochmolekularer Kohlenwasserstoff mit vielen Äthylenbindungen, und das chemische Verhalten entspricht auch völlig dieser Auffassung. Die Äthylenbindungen können teilweise oder ganz durch Anlagerung von Halogen, Halogenwasserstoff oder Schwefelchlorür bei der Vulkanisation abgesättigt werden, ohne dass sich die kolloidalen Eigenschaften ändern, also ohne dass die „Makromolekel“ zerfällt²⁾. Bei gewissen Reaktionen kann eine Zerteilung der langen Kette in grössere oder kleinere Bruchstücke eintreten; so z. B. bei der Einwirkung von Ozon und salpetriger Säure. Gleichartige Beobachtungen werden auch in andern Fällen, z. B. bei der Umsetzung des Paraformaldehyds, gemacht.

Ein definitiver Entscheid zugunsten der einen oder der anderen Auffassung über die Konstitution des Kautschuks sollte sich durch seine Reduktion erbringen lassen. In seinem Buche über „Die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“ äussert sich *C. Harries*³⁾ folgendermassen: „Es wäre wichtig, die Reduktion des Kautschuks zu realisieren, weil der Hydrokautschuk sich wahrscheinlich unzersetzt im Hochvakuum destillieren und daraus seine Konstitution leicht einwandfrei beweisen lassen würde. Diese Reduktion ist aber bisher

¹⁾ *V. Kohlschütter*: „Die Erscheinungsformen der Materie“, Verl. Teubner 1917. Ferner A. 398, 1 (1913); 400, 268 (1913); Z. El. Ch. 22, 145 (1916); C. 1916, II, 51, und Z. an. Ch. 105, 1 (1919); C. 1919, I, 429.

²⁾ Die Umsetzungsprodukte können je nach der Art des Ausgangsmaterials, der durchschnittlichen Grösse der Kolloidteilchen, verschiedene Eigenschaften in chemischer und physikalischer Hinsicht besitzen.

³⁾ l. c. S. 48.

nicht geglückt¹⁾.“ Dabei ist wohl die Anschauung leitend, dass der gesättigte Grundkörper nicht mehr durch Nebenvalenzen eine Kolloidmolekel aufbauen könne. Scheinbar stimmt eine Untersuchung, die neuerdings von *Harries* und *Evers*²⁾ veröffentlicht wurde, damit überein; die Autoren beschreiben die Reduktion des Kautschuks mit Zink, über sein Dihydrochlorid, zu einem Hydrokautschuk. Dieser soll keine kolloidalen Eigenschaften mehr haben, im Hochvakuum z. B. unzersetzt destillieren und die Zusammensetzung $C_{35}H_{62}$ oder $C_{40}H_{70}$ besitzen, also noch partiell ungesättigt sein.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen können nun mit diesen Angaben nicht in Übereinstimmung gebracht werden; den eigentlichen Hydrokautschuk konnten wir durch katalytische Reduktion bei Gegenwart von Platin herstellen. Derartige Reduktionen sind unter Atmosphärendruck schon früher von *Hinrichsen* und *Kempf*³⁾ und *Harries*⁴⁾ vergeblich versucht worden. Wir gelangten zum Ziel, als wir Wasserstoff unter hohem Druck (bei ca. 100 Atmosphären) auf gereinigten Plantagenkautschuk bei hoher Temperatur (270°) einwirken liessen. Bei Temperaturen unter 270° tritt die Reduktion nur unvollkommen, unter 250° überhaupt nicht ein.

Der Hydrokautschuk besitzt die Zusammensetzung $(C_5H_{10})_x$. Wie Kautschuk 1 Mol. Halogen oder Halogenwasserstoff anlagern kann, so ganz analog auch 1 Mol. Wasserstoff; dabei werden in allen Fällen die kolloidalen Eigenschaften des Kautschuks nicht geändert. Der Hydrokautschuk ist eine farblose, amorphe Masse, die allerdings nicht die wertvollen, zähen Eigenschaften des Kautschuks⁵⁾ besitzt. Er ist in Benzol, Äther, Chloroform kolloidal löslich, in Alkohol und Aceton unlöslich; gegen Brom ist er vollständig gesättigt. Im Sonnenlicht wird dieses langsam substituiert; dabei tritt Bromwasserstoffabspaltung ein und es entsteht ein bromhaltiger Körper, der kautschuk-

¹⁾ Die Reduktion des Kautschuks durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 280° im Bombenrohr ist schon früher *Berthelot* gelungen, Bl. [2] 11, 33 (1869), der ein Gemisch von hochsiedenden Paraffinkohlenwasserstoffen erhielt; ein Zeichen, dass die Kautschukmolekel nicht einfach konstituiert sein kann, worauf schon *Pickles* hinweist.

²⁾ *Harries* und *Evers*, C. 1921, III, 1358.

³⁾ *Hinrichsen* und *Kempf*, B. 45, 2106 (1912).

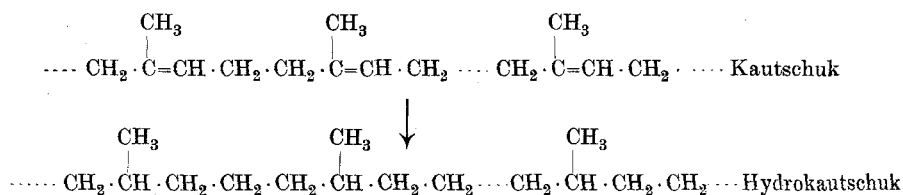
⁴⁾ Vortrag Wien (1910).

⁵⁾ Da gesättigte Produkte, wie das Brom- und Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt, ebenso der Hydrokautschuk, endlich Metastyrol, polymeres Vinylbromid, nicht elastisch sind, zum Unterschied von den hochpolymeren Butadienen, so können die besonderen elastischen Eigenschaften mit der ungesättigten Natur der Kolloidmolekel in Zusammenhang gebracht werden.

ähnliche Eigenschaften besitzt. Durch völlige Bromsubstituierung und Abspaltung von Bromwasserstoff sollte dann ein Produkt erhalten werden, das mit regeneriertem Kautschuk identisch wäre. Dieser Versuch soll noch vorgenommen werden.

Den Hydrokautschuk kann man also nach seinen Eigenschaften als einen sehr hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoff auffassen, mit so grosser Molekel, dass $C_nH_{2n+2} = C_nH_{2n}$ ist. Die Eigenschaften dieses gesättigten Körpers entscheiden demnach die Frage nach der Konstitution des Kautschuks zugunsten der von dem einen von uns vertretenen Ansicht.

Nach der bei Krystalloiden anwendbaren Definition liegen natürlich beim Hydrokautschuk sowohl als beim Kautschuk keine einheitlichen Substanzen vor, da ein bestimmtes Molekulargewicht nicht anzugeben ist; es wird nur immer eine mittlere Teilchengrösse an Stelle des Molekulargewichts angenommen werden können.



Depolymerisation des Kautschuks und des Hydrokautschuks.

Für die hier vertretene Auffassung der Konstitution des Kautschuks und Hydrokautschuks spricht auch die Zersetzung beim Erhitzen.

Die Depolymerisation des Kautschuks bei hoher Temperatur ist schon vielfach untersucht worden¹⁾. Wir haben die schon von *Fischer* und *Harries*²⁾ kurz beschriebene Zersetzung im absoluten Vakuum nochmals genauer studiert. Entsprechend den Angaben dieser Autoren fanden auch wir, dass dabei der Zerfall weniger tiefgreifend ist, als beim Erhitzen unter Atmosphärendruck, dass die Ausbeuten an Isopren und Dipenten geringer sind und dafür grössere Mengen höher molekularer Kohlenwasserstoffe entstehen. Dabei bleibt ein Teil des Kautschuks — 30—40% — als Harz im Rückstand, so

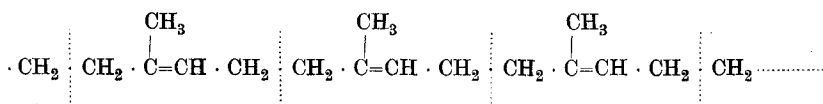
¹⁾ Vergl. *Ditmar*, „Der pyrogene Zerfall des Kautschuks“, 1907.

²⁾ *E. Fischer* und *Harries*, B. **35**, 2162 (1902).

dass man also nur 60—70% Destillat erhält. Dieses Harz wird wahrscheinlich aus der ungesättigten Kautschukmolekel durch weitere Polymerisation oder Kondensation gebildet; es ist schwer zu untersuchen, ist aber nach einer orientierenden Prüfung weniger ungesättigt als Kautschuk.

Im Destillat wurden neben Isopren eine Reihe Terpene gefunden, das Dipenten wurde durch das Dihydrochlorid und Tetrabromid charakterisiert; ein offenkettiges Terpen konnte dagegen nicht beobachtet werden¹⁾. In dem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ liegt eine bicyclische Verbindung mit zwei Doppelbindungen vor, also wahrscheinlich ein hydriertes Naphtalinderivat, das sich wie unten formuliert gebildet haben kann²⁾. Das ev. nicht einheitliche Diterpen $C_{20}H_{32}$ ist nicht ein tricyclisches System, ein hydriertes Phenanthrenderivat³⁾, das nur zwei Doppelbindungen enthalten sollte, sondern ein bicyclisches mit drei Doppelbindungen. Es entsteht weiter ein Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{40}$, und noch höher siedende Anteile; diese Kohlenwasserstoffe wurden aber nicht rein dargestellt, weil bei der Destillation auch im absoluten Vakuum Zerfall unter geringer Abspaltung von Isopren eintritt.

Die Depolymerisation ist so zu deuten⁴⁾, dass die grosse Kette gespalten wird, und zwar tritt Trennung der Kohlenstoffatome in 1,4-Stellung⁵⁾, aber auch in 1,8-, 1,16-Stellung usw. ein. Die ungesättigten Stücke sättigen sich dann unter Ringschluss oder Umlagerung der Doppelbindung ab⁶⁾.



¹⁾ Harries, B. 35, 3266 (1902).

²⁾ Es sollte danach ein hydriertes Cadalin sein und eine ähnliche Konstitution wie zahlreiche Sesquiterpene besitzen; vergl. L. Ruzicka, J. Meyer und M. Mingazzini, Helv. 5, 345 (1922).

³⁾ Das mit den Harzen (Reten) in Beziehung stehen könnte.

⁴⁾ Vergl. auch R. Dilmay, C. 1904, II, 1224.

⁵⁾ Analog verläuft der Zerfall des Dipentens in 2 Mol. Isopren; auch hier tritt Abspaltung in 1,4-Stellung ein. Vergl. Staudinger und H. W. Klever, B. 44, 2212 (1911).

⁶⁾ Nach den Beobachtungen von Semmler, B. 47, 2252 (1914) lagert sich Isopren an Terpene unter Bildung von Polyterpenen an. Die Entstehung derselben beim Kautschukzerfall ist aber sicher nicht auf eine solche Reaktion zurückzuführen, denn dann müssten im absol. Vakuum einfachere Spaltstücke entstehen, als unter Atmosphärendruck.

Adsorptionserscheinung — bedingt durch die kolloidale Natur des Kautschuks — betrachtet. Eine ganze Reihe von andern Arbeiten weist darauf hin, dass chemische Prozesse bei der Vulkanisation stattfinden müssen, dass sich z. B. Schwefelchlorür an die Doppelbindungen des Kautschuks, ähnlich wie an andere Äthylenderivate, anlagert¹⁾.

Wäre die erste Anschauung richtig, so müsste auch der kolloidale Hydrokautschuk Schwefelchlorür adsorbieren. Wir konnten zeigen, dass er unter den gleichen Bedingungen, unter denen Kautschuk Schwefelchlorür bindet, nicht verändert wird; danach ist, wie zu erwarten war, die Vulkanisation sicher ein chemischer Vorgang.

Kautschuk im Latex.

Während man früher annahm, dass im Latex ev. der einfache Grundkörper des Kautschuks vorhanden sei, der bei dem Koagulationsprozess in Kautschuk übergeht²⁾, weiss man jetzt, dass die Kautschukmilch eine Emulsion von Kautschuktröpfchen in einer wässrigen Eiweiss- und Harzlösung ist. V. Henri³⁾ bestimmte die Zahl der Kautschukkügelchen in 1 mm³ Milchsaft durch direktes Auszählen auf 50 Millionen; in 1 Liter sind also $5 \cdot 10^{13}$ Teilchen. Da die untersuchte Kautschukmilch 8,7 gr Rückstand pro 100 cm³ beim Verdampfen ergab, kann man annehmen, dass ca. 68 gr = 1 Mol.-Gewicht (C₅H₈) im Liter enthalten war. Bei molekularer Verteilung sollten $6 \cdot 10^{23}$ Molekeln im Liter vorhanden sein, danach sind in einem Kautschukkügelchen 10^{10} (C₅H₈) Gruppen polymerisiert gebunden.

Nehmen wir weiter an, dass die primären Kolloidteilchen eine Grösse von durchschnittlich 68000 haben, so wären darin 10^3 Isoprenmolekeln polymerisiert. In einem Kautschukkügelchen des Latex — einem Sekundärteilchen — würden sich also mindestens 10^7 Kolloidteilchen, Makromolekeln, zusammengelagert haben.

Um zu bestimmen, ob bei der Koagulation und Reinigung des Plantagenkautschuks ev. eine Veränderung vor sich gegangen sei, stellten wir Kautschuk aus Latexmilch durch Fällen mit Aceton her und reduzierten denselben katalytisch bei Gegenwart von Platin.

¹⁾ Vergl. die zahlreichen Arbeiten von W. Hinrichsen und E. Kindscher, C. 1916, I, 1283; B. 46, 1291 (1913). Ferner die Literaturzusammenstellung in M. Gottlob's „Technologie der Kautschukwaren“ (1915).

²⁾ Vergl. C. O. Weber, B. 36, 3108 (1903).

³⁾ „Le Caoutchouc et la Gutta-Percha“ 15. V. 1906.

Wir erhielten so ebenfalls Hydrokautschuk, der in allen Eigenschaften dem Produkt aus Plantagenkautschuk gleicht; z. B. auch bei der pyrogenen Zersetzung.

Experimenteller Teil.

Reinigung des Kautschuks.

Zu den folgenden Versuchen wurde in der Regel Plantagen-(Hevea)-Kautschuk — in einigen Fällen auch Para-Kautschuk — verwandt, ohne dass sich nach dem Reinigen Unterschiede zwischen den beiden Sorten zeigten.

Über die Reinigung des Rohkautschuks ist schon viel gearbeitet worden. *Harries*¹⁾ gibt ein Verfahren an, Kautschuk durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol zu reinigen, das viel Lösungsmittel erfordert; hauptsächlich wenn das Verfahren, wie später angegeben²⁾, mehrmals wiederholt wird.

Wir verwandten deshalb in der Regel einen Kautschuk, der durch Extraktion gereinigt war und benutzten dabei eine Methode, die von *M. Wildermann* in dem D. R. P. 229386 beschrieben ist³⁾. Danach wird Rohkautschuk mit einem Gemisch von zwei Lösungsmitteln behandelt, von denen das eine Harze und Kautschuk löst, das andere dagegen nur die Harze, den Kautschuk aber ausfällt. Es soll dadurch dem Lösungsmittel für Harze Zutritt in das Innere des Kautschuks verschafft werden. Als geeignet werden Gemische von Chloroform und Alkohol, Benzol und Alkohol, Benzol und Aceton angegeben⁴⁾. Wir hatten den günstigsten Erfolg mit Gemischen von Chloroform und Aceton im Verhältnis von 20% zu 80% bis 40% zu 60%, extrahierten damit Kautschuk während 8—14 Tagen, und konnten 4—5% Harze neben geringen Mengen Kautschuk herauslösen⁵⁾. Nach dem Trocknen im absoluten Vakuum ist das Material ein fast völlig reiner Kautschuk von der Zusammensetzung $(C_5H_8)_x$. Stickstoff, der im Rohkautschuk reichlich vorhanden ist, lässt sich nicht oder nur in Spuren nachweisen.

¹⁾ Vergl. *C. Harries*, B. **35**, 3261 (1902).

²⁾ *C. Harries*, B. **38**, 1198 (1905).

³⁾ C. **1911**, I, 186.

⁴⁾ Vergl. die ähnlichen Arbeiten von *Epstein* und *Gonyo*, Gummizeitung **1920**, Nr. 42 und 48; ferner *H. King*, Gummi-Zeitung **1920**, Nr. 27.

⁵⁾ Bei diesen lang andauernden Extraktionen wurde durch Abschliessen des Apparates mittels eines U-Rohres mit konz. Schwefelsäure Luft ausgeschlossen, um Autoxydation zu vermeiden.

*Zersetzung des gereinigten Plantagenkautschuks im Hochvakuum*¹⁾.

340 gr gereinigter Plantagenkautschuk wurden in zwei Portionen in einem *Claisen*-Kolben bei einem Vakuum von 0,1—0,3 mm zersetzt. Zur Kondensation leicht flüchtiger Anteile ist eine auf -80° gekühlte Vorlage vorgeschaltet. Bei Erhitzen des Metallbades auf $220-250^{\circ}$ beginnt der Kautschuk unter Aufblähen zu schmelzen und sich zu zersetzen. Bei etwas über 300 bis 330° tritt regelmässige Destillation ein, am Schluss muss die Temperatur des Metallbades auf 350° gesteigert werden. Die abdestillierenden Dämpfe haben anfangs eine Temperatur von $275-290^{\circ}$, am Schluss bis ca. 320° . Erhalten wurden so 216 gr Destillat = 63,5%, davon waren 27 gr in der auf -80° gekühlten Vorlage kondensiert (Fraktion Iz); als harziger Rückstand blieben im Kolben 123 gr = 36,5%²⁾.

Von dem Destillat wurden 179 gr in einem *Ladenburg*-Kolben mit hohem Ansatz im absoluten Vakuum bei ca. 0,03 mm destilliert; zur Kondensation der leicht flüchtigen Anteile war wieder eine auf -80° gekühlte Vorlage vorgeschaltet. Die Fraktionierung ergab folgendes Resultat:

Fraktion	Ölbadtemp.	Siedetemp.	Ausbeute in gr	Ausbeute in %
I	Zimmertemperatur	kond. bei -80°	10,1	5,6
II	$80-88^{\circ}$	$45-46^{\circ}$	21,0	11,6
III	$90-110^{\circ}$	$46-60^{\circ}$	7,8	4,4
IV	$114-124^{\circ}$	$60-85^{\circ}$	9,5	5,3
V	$124-142^{\circ}$	$85-100^{\circ}$	14,9	8,3
VI	$144-170^{\circ}$	$100-150^{\circ}$	14,6	8,1
VII	$220-240^{\circ}$	$150-170^{\circ}$	29,8	16,5
VIII	$240-250^{\circ}$	$170-190^{\circ}$	14,0	7,7
IX	$270-300^{\circ}$	$190-220^{\circ}$	26,5	14,7
X	$310-345^{\circ}$	$220-255^{\circ}$	14,5	8,0
XI		Verharzter Rück- stand im Kolben	ca. 15,0	8,3
			177,7	

¹⁾ Es wurde auch ungereinigter Plantagenkautschuk unter den gleichen Bedingungen zersetzt mit dem gleichen Ergebnis; z. B. wurden in einem Fall aus 125 gr 75 gr Destillat = 60%, 50 gr Rückstand = 40% erhalten. Wir versuchten weiter, ob die Zersetzung durch Zugabe von dünnen Kupferstreifen zur Wärmeleitung gleichmässiger vor sich gehen könne, erhielten aber auch dabei dieselben Resultate.

²⁾ Nach der Analyse liegt in diesem Harz ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $(C_5H_8)_x$ vor; aber es wurden hier wie in andern Fällen zu geringe Werte für Kohlenstoff gefunden, evtl. infolge der schweren Verbrennbarkeit des Produktes. Die Titration mit Bromlösung zur Bestimmung des ungesättigten Charakters gibt keine scharfen Werte, da ein Farbumschlag schlecht zu beobachten ist; doch konnte durch Rücktitration sicher nachgewiesen werden, dass das Produkt viel weniger, nur etwa halb so ungesättigt ist als Kautschuk.

Zum Vergleich seien die Resultate angeführt, die *Bouchardat*¹⁾ bei der Zersetzung von 5 kg Kautschuk unter Atmosphärendruck erhalten hat.

250 gr	Isopren	C_5H_8	= 5%
2000 gr	Dipenten	$C_{10}H_{16}$	= 40%
600 gr	Heveen	$C_{15}H_{24}$	= 12%

Wie schon *Fischer* und *Harries*²⁾ angeben, entstehen also bei der Destillation im absoluten Vakuum mehr höhermolekulare Spaltstücke, als bei Zersetzung unter Atmosphärendruck.

Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Aus den Fraktionen Iz und I wurde rohes Isopren vom Sdp. 30—50°, das nicht weiter untersucht wurde, in einer Menge von 10,6 gr = 3,1% erhalten; aus Fraktion II und den Rückständen von I ca. 30 gr = 8,8% Dipenten. Dasselbe wurde durch Überführen in das Bromid, Smp. 121—123° und Hydrochlorid, Smp. 49,5—50° charakterisiert, dagegen konnte ein isomeres, cyclisches und ein aliphatisches Terpen, die beide von *C. Harries*³⁾ bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck beobachtet wurden, nicht nachgewiesen werden. Die Zahl der Doppelbindungen stellten wir hier wie bei den folgenden Kohlenwasserstoffen durch eine Titration mit 0,5-n. Lösung von Brom in Chloroform fest.

In den Fraktionen III, IV und V war ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ in einer Ausbeute von 15 gr = 4,4% enthalten, der nach der Titration mit Brom zwei Doppelbindungen besitzt, also wesentlich aus einem hydrierten Naphtalinderivat bestehen muss⁴⁾.

Aus den Fraktionen V, VI und VII wurde ein Diterpen in Mengen von 13 gr isoliert, das nach Bromtitration drei Doppelbindungen enthalten muss; also hat sich ein Hydrophenanthrenring mit zwei Doppelbindungen nicht gebildet; der Kohlenwasserstoff muss eine längere aliphatische Seitenkette besitzen.

Endlich konnte noch aus den Fraktionen VII und VIII ein Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{40}$ gewonnen werden; die Zahl der Doppelbindungen lässt sich hier nicht sicher feststellen.

¹⁾ Bl. 24, 108 (1875).

²⁾ B. 35, 2162 (1902).

³⁾ *C. Harries*, B. 35, 3266 (1902).

⁴⁾ Da evtl. ein hydriertes Cadalin vorliegt, versuchten wir nach den Angaben von *L. Ruzicka*, *Jules Meyer* und *M. Mingazzini*, Helv. 5, 345 (1922) die Dehydrierung mit Schwefel, konnten aber bei Vorversuchen das Cadalin nicht erhalten; der Versuch soll mit grösseren Mengen wiederholt werden.

Auch in den Fraktionen IX und X dürften voraussichtlich noch Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}$ und $C_{35}H_{56}$ enthalten sein; die Produkte wurden nicht isoliert, da auch beim Fraktionieren im absoluten Vakuum geringe Zersetzung unter Isoprenabspaltung eintritt¹⁾.

Die Kohlenwasserstoffe sind autoxydabel. Bei den Analysen wurden darum meist um 1% zu geringe Werte für Kohlenstoff erhalten; sie müssten daher, wie die refraktometrischen Bestimmungen, mit sorgfältig unter Luftausschluss verarbeitetem Material wiederholt werden. Hier seien zur vorläufigen Orientierung in einer Tabelle die erhaltenen Molekulargewichte, Dichten und refraktometrischen Daten zusammengestellt.

Zusammensetzung ²⁾	Molgew. ber.	Molgew. gef.	Sdp.	$d_{4}^{20^{\circ}}$	$n_D^{20^{\circ}}$	M_D gef.	M_D ber.
$C_{10}H_{16} \Delta 2 + \bigcirc 1$	136	142	58° 11 mm	0,8390	1,4724	45,42	$\overline{2}$ 45,24
$C_{15}H_{24} \Delta 2 + \bigcirc 2$	204	200 208	88—91° 0,05 mm	0,8895	1,4980	67,23	$\overline{2}$ 66,13
$C_{20}H_{32} \Delta 3 + \bigcirc 2$	272	268 267	118—122° 0,02 mm	0,9046	1,5065	89,41	$\overline{3}$ 88,76
$C_{25}H_{40} \Delta 4 + \bigcirc 2$	340	303 316	142—148° 0,04 mm	0,9161	1,5119	111,2	$\overline{4}$ 111,37

Katalytische Hydrierung des Kautschuks.

Wir versuchten zuerst, Kautschuk bei höherer Temperatur und Gegenwart von Platin mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck zu hydrieren. Wir leiteten Wasserstoff 7 Tage lang durch 37 gr Kautschuk, der mit ca. 1,5 gr Platin versetzt war, unter Erhitzen auf 250—260°. Der Rückstand wurde durch Behandeln mit Benzol aufgearbeitet und geringe Mengen leicht löslicher Anteile extrahiert, die ev. unreinen Hydrokautschuk darstellen. Die Hauptmenge ist unlöslich und wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt des Kautschuks, das den harzigen Produkten, die bei der Destillation entstehen, zu vergleichen ist.

¹⁾ Über die Zersetzung von Sesquiterpenen beim Erhitzen vergl. *Semmler*, B. **47**, 2252 (1914).

²⁾ Nach den Resultaten der Titration mit Bromlösung. Nur bei $C_{25}H_{40}$ konnte diese nicht ausgeführt werden.

Die Reduktion gelingt dagegen, wenn man mit Wasserstoff unter hohem Druck arbeitet; dafür eignet sich ein von *H. Fierz*¹⁾ beschriebener Rotier-Autoklav in ausgezeichnete Weise. Um den Kautschuk möglichst gleichmässig in dem Platin zu verteilen, wurde Platinmoor in eine Benzollösung von extrahiertem und nach den Angaben von *Harries* umgefällten Kautschuk eingestreut, und zwar wurden für 20 gr Kautschuk ca. 0,5 gr Platinmoor angewandt. Dann wurde der Kautschuk mit Alkohol ausgefällt und im absoluten Vakuum getrocknet.

Den so platinieren Kautschuk brachten wir ohne Lösungsmittel in einem Glaseinsatz in den Autoklaven, füllten mit Wasserstoff von ca. 50 Atm. und erhitzen unter langsamem Rotieren des Apparates. Eine Reihe von Vorversuchen zeigten, dass weder bei 150°, 230°, 250°, 255° bei ca. 90–100 Atm. Druck eine merkbare Hydrierung eintritt. Bei 260–265° und 92 Atm. war der Kautschuk nach 10 Std. teilweise hydriert, wie hauptsächlich an der Farbänderung — dem Hellwerden der Masse — zu erkennen ist. Das Produkt war aber noch ungesättigt, wie die Titration mit Brom zeigte²⁾. Nach 10-stündigem Erhitzen auf 270° bei 93 Atm. Druck, oder 280° und 102 Atm. Druck³⁾ war die Reduktion beendet. Das Produkt ist dann gegen Bromlösung vollständig gesättigt.

Es wurde schliesslich auch versucht, Kautschuk bei Gegenwart von Nickel zu hydrieren⁴⁾. 8 gr Kautschuk wurden mit 0,4 gr Nickel 6 Stunden bei Wasserstoffdruck von 95 Atm. auf 270° erhitzt. Der Kautschuk ist danach nur teilweise reduziert, auch nach erneuter Zugabe von 0,4 gr Nickel und höherem Erhitzen bis 300° war noch keine vollständige Reduktion eingetreten; da also die Hydrierung des Kautschuks bei Gegenwart von Platin glatter vor sich geht, wurde zu den weiteren Versuchen nur dieses Verfahren angewandt.

Hydrokautschuk.

Das Reaktionsprodukt nach der Hydrierung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin stellt eine völlig farblose, durchsichtige,

¹⁾ Vergl. *H. Fierz*, *Farbenchemie*, Abbildung XXXVII. Für die ersten Versuche wurde uns dieser Apparat in liebenswürdiger Weise von *Hrn. Fierz* zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unsern wärmsten Dank aussprechen möchten.

²⁾ Solcher partiell hydrierter Kautschuk, hauptsächlich sein Verhalten gegen Ozon, soll noch weiter untersucht werden.

³⁾ Es ist noch zu untersuchen, ob zur Reduktion diese sehr hohen Drucke nötig sind, oder ob man bei längerer Dauer auch mit geringeren Drucken die gleichen Resultate erzielen kann.

⁴⁾ Das Nickel wurde nach Angaben von *Kelber*, *B.* **49**, 59 (1916) hergestellt.

zähe Masse dar, der völlig die elastischen Eigenschaften des Kautschuks fehlen. Diese Entfärbung des schwach bräunlichen Kautschuks bei der Reduktion ist charakteristisch. Zur Isolierung des Hydrokautschuks und zum Entfernen des Platins, das sich nach der Reduktion absetzt, wurde in Äther oder Benzol aufgenommen, wobei sich der Hydrokautschuk vollständig löst¹⁾; das Platin wird durch Zentrifugieren entfernt. Bei Zusatz von Alkohol wird der Hydrokautschuk als dicke, syrupöse Masse ausgefällt, die durch Waschen mit Aceton noch weiter gereinigt wird²⁾.

Zur Analyse wurde sowohl der rohe, nicht umgefällte Kautschuk³⁾, wie auch gereinigter verwandt.

I. 0,1390 gr Subst. (Rohprodukt) gaben 0,4369 gr CO₂ und 0,1812 gr H₂O

II. 0,1605 gr Subst. (gereinigtes Produkt) gaben 0,5041 gr CO₂ und 0,2073 gr H₂O

III. 0,0938 gr Subst. gaben 0,2956 gr CO₂ und 0,1171 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₆	Ber.	C 88,25	H 11,76 %
C ₁₀ H ₁₈	Ber.	„ 86,95	„ 13,04 %
C ₁₀ H ₂₀	Ber.	„ 85,71	„ 14,28 %
C ₁₀ H ₂₂	Ber.	„ 84,5	„ 15,5 %
	Gef. I	C 85,75	H 14,58 %
	Gef. II	„ 85,69	„ 14,45 %
	Gef. III	„ 85,97	„ 13,97 %

Der Hydrokautschuk löst sich in Benzol, Chloroform, Äther, ist unlöslich in Alkohol und Aceton. Die Lösungen sind kolloidal, eine Benzollösung zeigte z. B. keine Gefrierpunktsdepression. Im Ultramikroskop⁴⁾ lassen sich darin grössere Teilchen erkennen. Eine Lösung

¹⁾ Bei fast allen Reduktionen (ca. 10—12 Versuchen), die ausgeführt wurden, trat eine vollständige Reduktion des Kautschuks ein; der Hydrokautschuk löst sich glatt in Äther auf. Nur in einem Fall blieb nach Zusatz von Äther mit dem Platin eine dunkle Masse von schwammiger Konsistenz zurück. Das Produkt ist in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, spurweise wird es von Chloroform aufgenommen. Es ist ungesättigt, eine Lösung von Brom in Chloroform wird langsam entfärbt. Wahrscheinlich hat sich hier ein Polymerisations- resp. Kondensationsprodukt des Kautschuks gebildet. Beim Versuch, Kautschuk mit Wasserstoff unter 1 Atm. zu reduzieren, entstand es, wie oben gesagt, in Hauptmenge. Bei 270° können also in Gegenwart von Wasserstoff zwei Prozesse vor sich gehen: die Polymerisation und die Reduktion des Kautschuks. Durch den hohen Wasserstoffdruck bei Gegenwart von genügendem Katalysator wird die Reduktion derart beschleunigt, dass das Polymerisationsprodukt nicht oder nur untergeordnet auftritt.

²⁾ Die Lösungsmittel wurden abgedampft und enthielten nur einen sehr geringen Rückstand; darnach ist bei der Hydrierung bei hoher Temperatur kein Zerfall in einfachere Spaltstücke eingetreten, denn diese sollten in Alkohol oder Aceton löslich sein.

³⁾ Nach der Reduktion setzt sich das Platin zu Boden, so dass ein Teil des Kautschuks ohne Aufarbeiten leicht abgetrennt werden kann.

⁴⁾ Die ultramikroskopische Untersuchung wird noch fortgesetzt.

von Brom in Schwefelkohlenstoff und Chloroform wird von einer Lösung des Hydrokautschuks nicht entfärbt. Dagegen wird beim längern Stehen einer solchen (3,5 gr) mit Brom (8 gr) in wenig Chloroform im Sonnenlicht das Brom unter Bromwasserstoffabspaltung substituiert. Das entstehende Produkt ist zum Unterschied von Hydrokautschuk braunschwarz gefärbt und hat kautschukartige Eigenschaften. Der bromhaltige Körper muss noch weiter untersucht werden.

Zersetzung des Hydrokautschuks im Hochvakuum.

80 gr Hydrokautschuk werden in einem *Claisen*-Kolben im Vakuum bei 1 mm Druck zersetzt, wobei zur Kondensation der leicht flüchtigen Anteile eine auf -80° gekühlte Vorlage vorgeschaltet war. Während Kautschuk sich bei einer Badtemperatur von 300° lebhaft zersetzt, muss hier die Temperatur des Metallbades auf ca. 350° gesteigert werden und zum Schluss auf 400° , um eine vollständige Zersetzung zu erreichen. Die ersten übergelenden Öle sind hellgelb, die letzten tiefer gelb gefärbt. Zum Unterschied von der Zersetzung des Kautschuks bleibt im Kolben nur ein sehr geringer Rückstand, ca. 0,5 gr, die Menge des Destillates beträgt 74 gr, in der auf -80° gekühlten Vorlage wurden ca. 5 gr (Fraktion I) erhalten.

Die 74 gr Destillat wurden bei einem Vakuum von 4 mm aus einem *Ladenburg*-Kolben fraktioniert mit folgendem Ergebnis:

Fraktion	Ölbadtemp.	Siedetemp.	Ausbeute in gr	Ausbeute in %	Mol.-Gew.
II	ca. $120-150^{\circ}$	ca. $55-75^{\circ}$	7,5	10,1	—
III	ca. $150-230^{\circ}$	ca. $75-150^{\circ}$	4,5	6,1	—
IV	ca. $230-250^{\circ}$	ca. $150-220^{\circ}$	12,5	16,9	210
V	ca. $250-300^{\circ}$	ca. $220-270^{\circ}$	13,0	17,6	—
VI	ca. $300-350^{\circ}$	ca. $270-315^{\circ}$	16,5	22,3	600
VII	ca. $350-365^{\circ}$	ca. $315-320^{\circ}$	18,0	24,3	700
		Rückstand	ca. 0,5		
			72,5		

Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Fraktion VII. Nach nochmaliger Destillation wurde ein bei $268-275^{\circ}$ bei 0,014 mm siedendes Produkt erhalten.

0,1411 gr Subst. gaben 0,4452 gr CO₂ und 0,1782 gr H₂O
 0,1495 gr Subst. gaben 0,4725 gr „ und 0,1873 gr „
 (C₅H₁₀)_x Ber. C 85,71 H 14,28 %
 Gef. „ 86,08; 86,22 „ 14,13; 14,02 %

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1798 gr Subst. in 23,8421 gr Benzol = 0,054° M = 698,3
 0,2708 gr Subst. in 16,8075 gr Benzol = 0,118° M = 683
 0,4372 gr Subst. in 16,8075 gr Benzol = 0,190° M = 684
 C₅₀H₁₀₀ ber. M = 700

Bromtitration¹⁾.

0,5812 gr Subst. absorbieren ca. 2,1 cm³ n. Br₂-Lösung
 Ber. für 1 Br₂ = 1,7 cm³
 0,3236 gr Subst. absorbieren 0,8 cm³ n. Br₂-Lösung
 Ber. für 1 Br₂ = 0,95 cm³

Fraktion VI. Sdp. unscharf zwischen 220 und 265° bei 0,3 mm.
 Das Gemisch wurde nicht getrennt, sondern sofort analysiert mit
 dem Ergebnis, dass wohl ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C₄₀H₈₀
 und C₄₅H₉₀ vorliegt.

0,1099 gr Subst. gaben 0,3468 gr CO₂ und 0,1431 gr H₂O
 0,1232 gr Subst. gaben 0,3875 gr „ und 0,1576 gr „
 (C₅H₁₀)_x Ber. C 85,71 H 14,28 %
 Gef. „ 86,09; 85,81 „ 14,57; 14,31 %

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1898 gr Subst. in 27,724 gr Benzol = 0,06° M = 570,5
 0,2262 gr Subst. in 19,08 gr Benzol = 0,10° M = 592,7
 0,3901 gr Subst. in 19,08 gr Benzol = 0,170° M = 601,3
 C₄₅H₉₀ Mol.-Gew. ber. 630 C₄₀H₈₀ : 560

Bromtitration.

0,3667 gr Subst. verbrauchen 1,3 cm³ n. Br₂-Lösung
 Ber. für 1 Br₂ 1,31 cm³ bei Mol.-Gew 560, oder 1,16 cm³ bei Mol.-Gew. 630

Fraktion IV. Durch öfteres Destillieren wurde ein bei 100—105°
 bei 0,05 mm siedender Anteil gewonnen.

0,1127 gr Subst. gaben 0,3553 gr CO₂ und 0,1412 gr H₂O
 C₁₀H₂₀ Ber. C 85,71 H 14,28 %
 Gef. „ 86,01 „ 14,02 %

Molekulargewichtsbestimmung.

0,0988 gr Subst. in 16,383 gr Benzol = 0,155° M = 194
 0,2816 gr Subst. in 16,383 gr Benzol = 0,43° M = 199,9
 0,4584 gr Subst. in 16,383 gr Benzol = 0,685° M = 204,2
 C₁₅H₃₀ ber. M = 210

Bromtitration.

0,6701 gr Subst. verbrauchen 5,63 cm³ n. Br₂-Lösung
 Ber. für 1 Br₂ = 6,3 cm³

¹⁾ Da der Farbumschlag hier schlecht sichtbar ist, wurde ebenfalls Bromüber-
 schuss zugegeben, dann Kaliumjodid zugesetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert.

Fraktion I. Die tiefsiedenden Anteile von verschiedenen Zersetzungen wurden gesammelt und aus 12,2 gr im ganzen 2,4 gr einer bei 30—40¹⁾ siedenden Flüssigkeit erhalten; bei 70—100° gingen 3,2 gr eines schwach gelblich gefärbten Kohlenwasserstoffes über. Der tiefsiedende Anteil (Ausbeute ca. 2 gr) wurde nach nochmaliger Fraktionierung untersucht. Da es wegen der grossen Flüchtigkeit des Körpers schwierig war, eine genau abgewogene Menge ins Rohr zu bringen, wurde eine beliebige Menge verbrannt und nur das Verhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt.

I. erhalten 0,3238 gr CO₂ und 0,1334 gr H₂O

II. erhalten 0,0950 gr „ und 0,0389 gr „

Ber. C : H = 12 : 2,016

Gef. I. „ : H = 12 : 2,028

Gef. II. „ : H = 12 : 2,015

Molekulargewichtsbestimmung.

Nach der Victor Meyer'schen Methode; als Heizflüssigkeit wurde Aceton angewandt.

0,0729 gr Subst. verdrängen 24,8 cm³ Luft bei 19° und 729 mm

Ber. C₅H₁₀ Mol.-Gew. 70 Gef. 75,3.

Bromtitration.

0,1762 gr Subst. in gekühltem Chloroform gelöst verbrauchen

4,9 cm³ n. Br₂-Lösung.

Ber. für 1 Br₂ 5,03.

Um die Konstitution des Pentens aufzuklären, wurden geringe Mengen mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung oxydiert, ferner wurde das Ozonid in Chloroformlösung hergestellt und gespalten. In beiden Fällen sollte beim Aufarbeiten Methyl-äthyl-keton erhalten werden. Nach der ersten Methode entstanden geringe Mengen eines Ketons, das als p-Nitrophenylhydrazon ausgefällt wurde; das erhaltene Produkt schmolz bei 123°. Beim Spalten des Ozonids wurde ein Nitrophenylhydrazon vom Smp. 110—112° erhalten; das bisher unbekannte Nitrophenylhydrazon des Methyl-äthyl-ketons schmilzt bei 123—124°; die Mischprobe gibt aber in beiden Fällen Depressionen. Die Konstitutionsaufklärung des Pentens muss also mit grössern Materialmengen wiederholt werden.

¹⁾ Für das asymmetrische Methyl-äthyl-äthylen wird ein Sdp. von 31—32° angegeben.

Pyrogene Spaltung des Hydrokautschuks unter Atmosphärendruck.

15 gr Hydrokautschuk werden in einem *Ladenburg*-Kolben durch Destillation mit freier Flamme zersetzt und die Spaltprodukte abdestilliert. Die Zersetzung beginnt erst beim Erhitzen auf 350°, wird lebhaft erst bei 380°; die Zersetzungstemperatur ist also 50—100° höher als die des Kautschuks. Im Kolben bleibt hier ein sehr geringer harziger Rückstand, ca. 0,8 gr; er ist etwas grösser als bei der Destillation im absoluten Vakuum. An leicht flüchtigen Anteilen (Fraktion I) werden 0,5 gr bei —80° kondensiert = 3%. Das Produkt, das von mehreren Versuchen gesammelt wurde, besteht wesentlich aus Penten. Die höher siedenden Destillate (13,5 gr) werden nochmals fraktioniert mit folgendem Resultat:

II	50—155°	2,8 gr = 20,7 %
III	160—210°	2,5 gr = 18,5 %
IV	230—316°	4,9 gr = 36,1 %
V	320—350°	1,8 gr = 13,9 %
VI	Rückstand	0,5 gr = 3,7 %
		12,5

Die Fraktion IV siedet im Vakuum von 2,4 mm bei 120—170°, Fraktion V bei 180—200° und 2,4 mm; danach ist beim Hydrokautschuk wie beim Kautschuk ein weit stärkerer Zerfall der Kette eingetreten.

Vulkanisationsversuche.

1. 0,68 gr gereinigter Kautschuk (0,01 Mol.) in 100 cm³ Benzol wurde mit einer Benzollösung von 0,68 gr Schwefelchlorür (0,005 Mol.) versetzt. Nach eintägigem Stehen fällt der vulkanisierte Kautschuk als gallertartige Masse aus. Nach 48 Stunden wird abfiltriert und zu dem Filtrat nochmals 0,005 Mol. Schwefelchlorür zugesetzt; nach zweitägigem Stehen hat sich noch eine kleine Menge vulkanisierten Kautschuks ausgeschieden. Das erste Produkt ist noch ungesättigt; es reagiert noch mit einer Bromlösung, allerdings langsam, da es schwer löslich ist.

2. 0,68 gr Kautschuk (0,01 Mol.) in 100 cm³ Benzol wurden mit einer Lösung von 1,35 gr Schwefelchlorür (0,01 Mol.) versetzt und die gallertartige Masse nach 48-stündigem Stehen abfiltriert. Zu dem Filtrat wird nochmals eine Lösung von 0,68 gr Kautschuk zugesetzt; dabei scheidet sich auch bei langem Stehen kein Vulkanisat aus, ein Zeichen, dass das Schwefelchlorür vollständig an den Kautschuk an-

gelagert ist und dass 1 Mol. Schwefelchlorür sich hier wie in andern Fällen an eine der Äthylendoppelbindungen anlagern kann¹⁾.

Der vulkanisierte Kautschuk stellt eine weisse, feste, bröcklige Masse dar, die die elastischen Eigenschaften des Kautschuks völlig verloren hat. Er ist in Benzol unlöslich und entfärbt eine Lösung von Brom und Chloroform nicht mehr, ist also völlig gesättigt.

3. 0,7 gr Hydrokautschuk (0,01 Mol.) in 50 cm³ Benzol werden mit einer Lösung von 1,35 gr Schwefelchlorür (0,01 Mol.) in 50 cm³ Benzol 48 Stunden stehen gelassen, dabei scheidet sich kein Niederschlag aus und es ist keine Veränderung bemerkbar. Das Lösungsmittel wird im Vakuum teilweise abgesaugt und schliesslich der Hydrokautschuk mit trockenem Aceton ausgefällt. Nach mehrmaligem Umfällen durch Lösen in Äther und Versetzen mit Aceton wird der Hydrokautschuk unverändert zurückerhalten; er ist vollständig schwefelfrei, während sich natürlich in den obigen Produkten nach den bekannten Methoden reichlich Schwefel nachweisen lässt.

Hydrierung von Latex-Kautschuk²⁾.

Aus 200 cm³ Latex wurde der Kautschuk durch Zusatz von Aceton ausgefällt, mit Aceton ausgewaschen und die weisse Masse 14 Tage mit einem Gemisch von 25% Chloroform und 75% Aceton extrahiert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden so 62 gr Kautschuk als schwach gelbliche Masse und durch Abdampfen der Lösungsmittel noch 1,4 gr Rückstand = Kautschukharze erhalten.

20 gr Latex-Kautschuk werden mit 0,8 gr Platin bei 270—280° unter einem Wasserstoffdruck von ca. 100 Atmosphären hydriert. Der so erhaltene Hydrokautschuk hat die gleichen Eigenschaften wie der aus Plantagenkautschuk gewonnene und wurde durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Aceton gereinigt.

0,2181 gr Subst. gaben 0,6879 gr CO₂ und 0,2752 gr H₂O

Ber. C 85,71	H 14,28 %
Gef. „ 86,05	„ 14,12 %

¹⁾ Die Vorversuche sollen noch weiter ausgearbeitet werden; vergl. *W. Hinrichsen* und *E. Kindscher*, C. 1917, II, 338; B. 46, 1291 (1913).

²⁾ Eine Flasche Latex aus Hevea, die durch Zusatz von etwas Ammoniak konserviert war, verdanken wir der lebenswürdigen Vermittlung der holländischen Handelskammer in Zürich, die das Präparat aus dem pharmazeutischen Institut von Buidenzorg für uns beschaffte. Für dieses freundliche Entgegenkommen sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Auch dieser Hydrokautschuk ist völlig gesättigt; beim Erhitzen verhält er sich wie das früher beschriebene Produkt. Um die Identität zu beweisen, wurde eine kleine Menge unter Atmosphärendruck destilliert und aus 12 gr ca. 11 gr Destillat erhalten, während im Kolben ein kleiner Rückstand blieb und in einer Vorlage mit Kohlendioxyd und Äther geringe Mengen eines flüchtigen Kohlenwasserstoffs (Penten) kondensiert wurden. Die Fraktionierung des Destillates ergab ungefähr dieselben Resultate wie diejenigen des Destillates aus Hydrokautschuk unter den gleichen Bedingungen.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Reduktionen mit Cadmium und Blei in der Massanalyse III

von

W. D. Treadwell.

(5. IX. 22.)

1. *Titration von Alkalichlorat und Perchlorat.* (Nach Versuchen von P. Hristie, L. Egger und P. Sturzenegger.)

Die leichte Reduzierbarkeit des Chlorations durch unedle Metalle lässt sich zur raschen und genauen massanalytischen Bestimmung der Chlorate verwenden. Es zeigte sich, dass eine warme, schwefelsaure Lösung von Alkalichlorat vollständig zum Chlorid reduziert wird, wenn man die Lösung durch eine mehrere Zentimeter hohe Schicht von fein verteiltem Cadmium sickern lässt. Selbstverständlich liesse sich mit feinverteilterm Zink dieselbe Wirkung erzielen. Für die folgenden Versuche wurde jedoch die Verwendung von Cadmium vorgezogen, um eine möglichst geringe Neutralisation der anwesenden Schwefelsäure zu sichern mit Rücksicht auf die nachfolgend beschriebene Bestimmung der Perchlorsäure.

Zur Ausführung der folgenden Versuche diente eine Lösung von 12,256 gr reinstem Kaliumchlorat im Liter. Abgemessene Proben der Lösung liess man aus einem Hahntrichter in ein 18 mm weites Re-

duktionsrohr tropfen, das mit feinen, elektrolytisch gefällten Cadmiumkrystallen beschickt war¹⁾. Zum Schluss wurde mit etwa 50 cm³ reinem Wasser nachgespült und nun der Chlorgehalt der reduzierten Lösung mit 0,1-n. AgNO₃ nach *Volhard* titriert²⁾. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengestellt.

cm ³ 0,1-n. KClO ₃ angew.	cm ³ H ₂ SO ₄ (1:4)	Schicht des Cd in cm	Durchfluss- zeit in Min.	cm ³ 0,1-n. AgNO ₃	
				Sollwert	gef.
25 (kalt)	150	5,5	25	25,00	24,70
10 „	100	4,5	15	10,00	10,00
10 „	20	4,5	15	10,00	9,50
10 (ca. 50° C)	20	4,5	8	10,00	10,00
10 „	10	4,5	5	10,00	9,95

Die letzten beiden Versuche zeigen sehr deutlich die günstige Wirkung der erhöhten Temperatur.

Titration von Alkalichlorat neben Perchlorat.

Perchloration wird in schwefelsaurer Lösung, im Gegensatz zu Chloration, von naszierendem Wasserstoff wenn überhaupt dann jedenfalls äusserst langsam reduziert³⁾. Auf jeden Fall sind die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit gross genug, um in einer Lösung von Chloraten und Perchloraten die ersteren nach der oben beschriebenen Methode zu bestimmen, wie die folgenden Versuche zeigen.

cm ³ 0,1-n. Lösung		cm ³ H ₂ SO ₄ (1:4)	Schicht des Cd in cm	Durchfluss- zeit in Min.	cm ³ 0,1-n. AgNO ₃	
NaClO ₄	KClO ₃				Sollwert	gef.
10	10	20	4,5	10	10,00	9,75
50	10	20	4,5	15	10,00	10,00
100	10	30	4,5	20	10,00	9,90

Titration von Alkaliperchlorat.

Nach *Tommasi*⁴⁾ wird Alkaliperchlorat von Bisulfitlösung und metallischem Zink schon bei mittlerer Temperatur zum Chlorid re-

¹⁾ Über die Darstellung siehe *Helv.* **4**, 558 (1921).

²⁾ Am genauesten wird die Titration mit Verwendung des Elektrometers als Indikator. Siehe z. B. *Helv.* **2**, 680 (1919).

³⁾ *Tommasi*, *R.* **12**, 1701 (1879).

⁴⁾ *B.* **12**, 1701 (1879).

duziert. Die Reduktion erfolgt durch die Vermittlung des gebildeten Hydrosulfits, ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung.

Bei längerem Kochen wird eine neutrale Perchloratlösung nach *Sjollem*¹⁾ auch von Ferrohydroxyd quantitativ reduziert. Wenn man damit andererseits die Wirkungslosigkeit von naszierendem Wasserstoff in saurer und alkalischer Lösung vergleicht, so liegt es nahe, die reduzierende Wirkung des Hydrosulfits und des Ferrohydroxyds oder basischen Ferrosulfats weniger im Betrag ihres Reduktionspotentials zu erblicken als vielmehr in ihrer Fähigkeit, das Perchlorat als Vorstufe zur Reduktion chemisch anzulagern. Im Falle des Ferrohydroxyds oder basischen Ferrosulfats dürfte die Adsorption des Perchlorations die Vorstufe zur chemischen Reduktion darstellen. Die Perchlorsäure ist, nach ihrer grossen Hydratationswärme (20,1 kg-Cal.) zu schliessen, in der wässrigen Lösung wahrscheinlich durch eine Hülle von hydratisch gebundenen Wassermolekeln sehr vollständig gegen einen direkten reduktiven Angriff geschützt. Danach ist zu erwarten, dass wasserbindende Zusätze die Reduktion einer wässrigen Perchlorsäurelösung begünstigen werden.

Zur massanalytischen Bestimmung von Perchloraten empfiehlt *Rothmund*²⁾ die schwefelsaure Lösung mit einem grossen Überschuss von Titanosulfat zu kochen, wodurch das Perchlorat quantitativ zum Chlorid reduziert wird. Nach dem Erkalten oxydiert er den Überschuss des Titanosalzes vorsichtig mit Permanganat und titriert hierauf das gebildete Chlorion nach *Volhard* mit Silbernitrat. *Rothmund* untersuchte neben dem Titano-ion auch die Reduktionswirkung von zahlreichen andern Kationen.

Er konnte zeigen, dass auch die niederen Oxydationsstufen der Vanadin- und Molybdänsalze von der Überchlorsäure in der wässrigen Lösung ziemlich rasch oxydiert werden, während die Oxydation mit Wolfram- und Chromosalzen nur äusserst langsam erfolgt. *G. Bredig* und *J. Michel*³⁾ haben kürzlich durch sorgfältige kinetische Untersuchungen festgestellt, dass die Zeiten gleicher Reduktionswirkung bei gleicher Temperatur und ungefähr gleichem Überschuss an Salzsäure oder Schwefelsäure in den folgenden Verhältnissen zueinander stehen:

Ti : Mo (olivgrün)	: Cr ^{II} : Mo (orange)
1 : 18	: 1300 : 400 000

¹⁾ Z. an. Ch. **42**, 127 (1904).

²⁾ Z. an. Ch. **62**, 108 (1909).

³⁾ Z. phys. Ch. **100**, 124 (1922).

Orientierende Versuche zeigten nun, dass eine stark schwefelsaure Perchloratlösung rasch reduziert wird, wenn man sie am Rückflusskühler mit feinverteiltem Cadmium unter Zusatz von wenig Titan-dioxyd oder besser von Titansulfat etwa eine Stunde zum Kochen erhitzt. Das Cadmium wird nur wenig von der Säure angegriffen; immerhin können sich merkliche Mengen von Schwefelwasserstoff bilden, die dann zur Abscheidung von etwas Cadmiumsulfid Anlass geben. Die Bestimmung des Perchlorats wird jedoch dadurch nicht gestört. Nach dem Erkalten wird die Lösung etwas mit Wasser verdünnt, filtriert und nun sorgfältig mit Permanganat bis zum Verschwinden des Titano-ions oxydiert. Durch Einleiten von Luft verläuft die Oxydation zu langsam; sie dauert etliche Stunden. Hierauf wird mit Silbernitrat titriert, nach *Volhard* oder besser elektrometrisch. Bei der ersten Versuchsreihe wurde das Erhitzen der Lösung in einem Strom von Kohlendioxyd vorgenommen. Weitere Versuche zeigten dann aber, dass beim lebhaften Sieden der Lösung der Luftsauerstoff durch den vorhandenen Wasserdampf hinreichend ferngehalten wird.

Die folgende Tabelle enthält einige Resultate.

cm ³ 0,1-n. NaClO ₄ angew.	Zusatz von H ₂ SO ₄	cm ³ Titansulfat- lösung	Reaktions- dauer in Min.	cm ³ 0,1-n. AgNO ₃	
				verbraucht	Sollwert
25	50 (1 : 4)	10	20	24,40	24,95
25	100 (1 : 4)	10	30	23,75	24,95
25	50 (1 : 4)	10	60	24,90	24,95
50	10 konz.	10	35	49,90	49,90
50	20 „	10	15	49,95	49,90
50	20 „	5	30	49,80	49,90
50	20 „	2	60	47,10	49,90

Die Titansulfatlösung wurde nach *Diethelm* und *Foerster*¹⁾ hergestellt. Dazu wurde hydratische Titansäure, die 40 gr TiO₂ entsprach, mit 200 gr konzentrierter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt. Nach 24-stündigem Stehen wurde auf 120° C erhitzt bis alle Titansäure gelöst war und nach dem Erkalten mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Die Lösung enthielt nun 0,5 Mol. TiO₂ und 2 Mol. H₂SO₄ im Liter.

Die drei letzten Versuche zeigen den starken Einfluss der Titan-konzentration auf die Reduktionsdauer. Immerhin reichen 2,5 Milli-

¹⁾ Z. phys. Ch. **62**, 132 (1908).

mole Titanisulfat auf 5 Millimole Perchlorat aus, um bei der oben gewählten Konzentration und Acidität die Reduktion in einer halben Stunde zu beendigen. Während auf diese Weise die Reduktion mit einem sechszehntel der theoretischen Menge noch leicht erreicht wird, hat man für die Reduktion mit Titanosulfat nach *Rothmund* den fünf-fachen Überschuss zuzusetzen. Sehr ausgeprägt ist die günstige Wirkung der hohen Schwefelsäurekonzentration, die zunächst einmal in der Erhöhung der Reaktionstemperatur begründet ist. Durch den Zusatz der Schwefelsäure steigt der Siedepunkt der Lösung auf 115—118° C. Ferner erleichtert wohl die Schwefelsäure die Reduktion, indem sie die Perchlorsäure freisetzt und diese gleichzeitig ihrer schützenden Hülle von Wassermolekeln teilweise beraubt.

Wurde erheblich unter die oben angegebene Acidität herabgegangen, so erfolgte die Reduktion sehr viel langsamer. In der Tat beobachteten auch *G. Bredig* und *J. Michel*¹⁾ bei ihren Versuchen mit 40° C eine deutliche Schwelle der Reduktionsgeschwindigkeit für einen bestimmten Säuregehalt der Lösung. Den raschen Anstieg der Reduktionsgeschwindigkeit beobachteten sie bei 4,45-n. H₂SO₄ resp. 4,69-n. HCl.

In Übereinstimmung mit *Rothmund* wurde mit Vanadin- und Chromlösung eine wesentlich langsamere Reduktion beobachtet. Auffallenderweise zeigten aber Gemische von Vanadin- und Chromlösung eine stärkere Reduktionswirkung, als die Komponenten für sich. Mit Rücksicht auf die nachfolgende Chloridtitration ist es jedoch vorzuziehen, die Reduktion mit Titanlösung allein vorzunehmen.

2. Titration von Niob. (Nach Versuchen von Fr. A. Freuler und Hrn. A. Weber.)

Nach einer Beobachtung von *Osborne*²⁾ lässt sich die Verbindung NbOF₃ · 2 KF, sofern kein Überschuss an Fluorid zugegen ist, mit Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure zu einer konstanten Stufe reduzieren. Mit verdünnter Säure wurden hierbei blaue Lösungen erhalten, mit konzentrierter Säure dagegen solche von brauner Farbe. Braun gefärbte Lösungen wurden auch von *G. de Marignac*³⁾ beim Auflösen von metallischen Niob in Säuren beobachtet. *Osborne* empfiehlt, die flussaure Lösung einzudampfen, mit konzentrierter Salzsäure

¹⁾ l. c.

²⁾ Am. J. Science [3] **30**, 329 (0000); B. **18**, 721 (1885).

³⁾ Œuvres Complètes de *G. de Marignac* II, 383.

aufzunehmen, in einer Glasflasche mit amalgamiertem Zink zu reduzieren und hierauf mit Permanganat zu titrieren. Durch das Glas der Reduktionsflasche soll hierbei noch vorhandenes Fluorion gebunden werden, das sonst einen Teil des Niobs durch Komplexbildung der Reduktion entziehen würde. Anwesende Tantalsäure wird nicht reduziert, wohl aber Titani-ion, dessen Bestimmung *Osborne* kolorimetrisch, mit Wasserstoffsuperoxyd empfiehlt. *Warren*¹⁾ fand indessen *Osborne's* Methode sehr genau.

In neuerer Zeit haben dann *Metzger* und *Taylor*²⁾ die titrimetrische Bestimmung des Niobs mit teilweise sehr reinem Ausgangsmaterial eingehend geprüft. Sie geben an, dass eine stark schwefelsaure Lösung von Niob- und Tantalsäure nach Zusatz von Bernsteinsäure auch beim weitem Verdünnen klar bleibt und gründen ihr Verfahren auf die Beständigkeit dieser Lösung. Zu den meisten Versuchen wurde eine Einwage von ca. 0,2 gr Oxyd verwendet; in wenigen Fällen die Hälfte davon. In einem Platintiegel wurde das Oxyd mit 5—10 gr Kaliumbisulfat geschmolzen und hierauf die Schmelze in 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und zwar in der Weise, dass mit einem Teil der Säure bis zur klaren Lösung erhitzt, die Lösung hierauf in ein Becherglas gebracht und der Tiegel mit dem Rest der Säure ausgespült wurde. Nun wurden 6 gr Bernsteinsäure zugesetzt, mit konzentrierter wässriger Bernsteinsäure etwas verdünnt und schliesslich mit Wasser auf 200 cm³ aufgefüllt. Die noch heisse Lösung wurde nun innert 8 bis 35 Minuten durch ein mit amalgamiertem Zinkgries beschicktes Reduktionsrohr von ca. 48 cm Länge und ca. 1,8 cm lichter Weite gegossen und die reduzierte Lösung hierauf bei Luftabschluss mit Permanganat auf rot titriert.

Auf diese Weise erhielten *Metzger* und *Taylor* mit recht guter Konstanz eine Reduktion zu der Stufe Nb₂O_{3,107}, die als braune Lösung vorlag. Die Autoren heben indessen hervor, dass diese Reduktionsstufe nur mit schwach amalgamiertem Zinkgries erhalten wird. Mit reinem Zink trat zu heftige Wasserstoffentwicklung ein, mit stark amalgamiertem Zink dagegen verlief die Reduktion weniger vollständig.

In welcher Weise die Amalgamierung des Zinks auf die Reduktion wirken soll, bleibt nach den mitgeteilten Versuchen unverständlich. Jedenfalls besitzt das amalgamierte Zink in der schwefelsauren Lösung

¹⁾ Ch. N. 1906, 208.

²⁾ Z. an. Ch. 62, 383 (1909).

reichlich die erforderliche Reduktionskraft, da die braun gefärbte reduzierte Lösung leicht schon durch Behandlung mit Cadmium erhalten wird. Die Amalgamierung könnte also höchstens die Reduktionsgeschwindigkeit beeinflussen, sofern der beobachtete Zusammenhang nicht zufälliger Natur war und eine gänzlich andere Erklärung erfordert.

Nach der obigen Vorschrift, unter Zusatz von Bernsteinsäure hergestellte Lösungen von Niobsäure fanden wir indessen bei längerem Stehen keineswegs haltbar. Sehr bald zeigte sich eine deutliche Opaleszenz, aus der sich in wenigen Tagen ein weisser Niederschlag abschied. Selbst in der anfänglich klaren Lösung muss offenbar ein erheblicher Teil der Niobsäure kolloidal gelöst sein. Unter diesen Umständen liegt es dann nahe, die Ursache für die veränderlichen Resultate, die bei der Titration einer gegebenen Nioblösung erhalten wurden, in der raschen Änderung ihres Dispersitätsgrades zu suchen, indem offenbar nur das molekulardispers gelöste Niob genügend rasch von der Beschickung des Reduktors reduziert wird. In der Tat nahm die Reduzierbarkeit einer Nioblösung mit zunehmendem Alter ab.

Um auch die Reduktion der kolloidgelösten Niobsäure zu erzwingen, wurde die Lösung in einem Gemisch mit einem genau bekannten grossen Überschuss an Titansulfat oder Ammonium-molybdat oder -vanadat reduziert. Der Permanganatverbrauch dieser Zusätze wurde für sich durch Reduktion an einer 5 cm hohen Cadmiumschicht genau ermittelt und jeweils vom gesamten Permanganatverbrauch in Abzug gebracht. 5 cm³ der Titansulfat-, Ammonium-molybdat- und Ammoniumvanadatlösung verbrauchten resp. 7,60, 15,70 und 19,90 cm³ 0,1-n. KMnO₄. In dem nämlichen Reduktor wurde dann auch die schwefelsaure Lösung des Oxydgemisches reduziert und im Kohlendioxidstrom mit Permanganat titriert. Um hierbei vollständigen Luftabschluss zu sichern, war der Bürettenhahn bei diesen und den folgenden Versuchen mit einem kleinen Quecksilberverschluss in den Deckel des Sammelgefässes eingesetzt.

Zu den Versuchen wurden aus einer Vorratsflasche abgemessene Proben von 10 cm³ der schwefelsauren Nioblösung mit einem Gehalt von ca. 0,02 gr Nb₂O₅ verwendet¹⁾. Für sich allein reduziert, lieferte die Lösung unregelmässig schwankende Resultate. Durch den Zusatz

¹⁾ Da das Ausgangsmaterial nicht völlig rein war und andererseits aus den Lösungen mit oder ohne Bernsteinsäurezusatz, sich stets ein geringer Niederschlag absetzte, soll im folgenden nur die Reproduzierbarkeit der Versuche unter bestimmten Bedingungen gezeigt werden.

der erwähnten Reaktionsvermittler wurde dagegen sofort eine etwas weitergehende und, wie die folgenden Beispiele zeigen, konstante Reduktion erzielt.

Nioblösung cm ³	cm ³ konz. H ₂ SO ₄	Katalyt	0,1-n. Permanganat verbr. für Niob
10	15	5 cm ³ Ammoniummolybdat	1,83
10	15	„ „	1,78
10	15	„ „	1,78
10	15	5 cm ³ Titanisulfat	1,78
10	15	„ „	1,89
10	15	„ „	1,83
10	15	5 cm ³ Ammoniumvanadat	1,83
10	15	„ „	1,83
10	15	„ „	1,83

Zur Vorreduktion wurde die Lösung erst fünfmal durch einen kleinen Cadmiumreduktor von 4 cm Schichthöhe gegossen und die Lösung jeweils im offenen Reagenzrohr aufgefangen. Nun erst erfolgte die endgültige Reduktion in einem zweiten Rohr, das 5 cm hoch mit feinverteiltem, elektrolytisch gefälltem Cadmium beschickt war. Die gute Reproduzierbarkeit der Resultate, von der ohne den Zusatz des Katalyten keine Rede war, bestätigt die gemachte Annahme.

Da weder Bernsteinsäure noch Citronensäure die Niobsäure dauernd in Lösung zu halten vermochten, wurde in der Folge auf solche organische Zusätze ganz verzichtet.

Als weiterer Hinweis dafür, dass der Dispersitätsgrad der gelösten Niobsäure für den erzielbaren Reduktionsgrad massgebend ist, diente neben der Abnahme des Titors der Lösungen beim Stehen auch die spontane Abnahme des Titors, die stets beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser eintrat. Nach Massgabe der fortschreitenden Hydrolyse wurde hierbei natürlich der Betrag der kolloidal gelösten Niobsäure vermehrt. Möglicherweise steht auch die wolkige braune und stark veränderliche Farbe der reduzierten Lösung im Zusammenhang mit der teilweisen kolloidalen Natur derselben. Es wäre wohl denkbar, dass das gebildete Nb⁺⁺⁺ von der vorhandenen kolloidalen Niobsäure sehr intensiv adsorbiert wird.

Wurde nach *Osborne* die flussaure Lösung der Niobsäure zur Trockene verdampft und in starker Salzsäure aufgenommen, so ent-

stand nicht immer eine vollkommen klare Lösung. Sofern sie nur eine geringe Opaleszenz zeigte, lieferte sie nach einmaligem Passieren des Cadmiumreduktors bei der Titration mit Permanganat unter Manganosalzzusatz nach *Zimmermann-Reinhart* gut übereinstimmende Resultate, wie die folgenden Zahlen zeigen.

No.	Nioblösung cm ³	Zusatz cm ³ konz. HCl	Temp.	Farbe der red. Lösung	Durch- flusszeit in Min.	0,1-n. KMnO ₄	
1	10	mit ca. 0,016 g Nb ₂ O ₅	20	kalt	braun-grün	15	1,77
2	10		20	heiss	bräunlich	20	1,77
3	10		30	kalt	grün	20	1,77
4	25	mit ca. 0,059 g Nb ₂ O ₅	100	Lösung erwärmt	grün-braun	20	6,95
5	25		100	sich stark		15	6,97
6	25		100	beim Durchfluss		10	9,95

Die Lösung zu den Versuchen Nr. 1—3 wurde hergestellt durch Auflösen von 0,4007 gr roher Niobsäure in Flussäure, Abdampfen des Überschusses und Aufnehmen des Rückstandes in 80 cm³ konzentrierter Salzsäure. Hierauf wurde mit Wasser auf 250 cm³ verdünnt und davon je 10 cm³ für die Titration verwendet, unter weiterem Zusatz der angegebenen Salzsäure. Die Lösung zeigte schwache Opaleszenz.

Zu den Versuchen Nr. 4—6 wurde der Niobfluoridrückstand zur Vertreibung der überschüssigen Flussäure mit 5 cm³ konzentrierter Salzsäure erhitzt und die Lösung dann mit konzentrierter Salzsäure auf 100 cm³ aufgefüllt. Von der klaren Lösung wurden Anteile von je 25 cm³ verwendet, die man ohne besondere Kühlung den Reduktor passieren liess. In Versuch 4 wurde die Lösung dreimal durch den Reduktor gegossen.

Bei der Aussenkühlung des Reduktors ergab die konzentrierte salzsaure Lösung wiederum konstante Werte, und zwar mit einer etwas weitergehenden Reduktion.

Bei Verwendung von hochkonzentrierter Salzsäure als Lösungsmittel wurde das Cadmium im Reduktor so lebhaft angegriffen, dass eine starke Erwärmung der Lösung eintrat. Durch Anbringen eines Kühlwassermantels am Reduktor konnte die Reduktion indessen leicht bei mässiger Wasserstoffentwicklung auf Zimmertemperatur gehalten werden.

Um eine störende Wirkung der starken Salzsäure auf den Verlauf der Titration zu vermeiden, wurde die Oxydation mit Ferrichlorid versucht mit elektrometrischer Beobachtung des Endpunktes. Als Potentialsonde diente ein blanker Platindraht, der gegen eine Silberchloridelektrode geschaltet war. Der Endpunkt zeigte sich durch eine scharf markierte Potentialänderung nach der positiven Seite an, die freilich nicht ganz so schroff erfolgte, wie bei einer analogen Titration mit Permanganat unter Zusatz von Manganosulfat. Trotzdem ist die Titration mit Ferrichlorid ihrer Sicherheit wegen sehr zu empfehlen. In zwei Parallelversuchen wurde $9,90 \text{ cm}^3$ 0,1-n. FeCl_3 und $9,95 \text{ cm}^3$ 0,1-n. KMnO_4 für ca. $0,07 \text{ gr Nb}_2\text{O}_5$ verbraucht.

Durch überschüssige Flussäure wird, wie der folgende Versuch zeigt, die Reduktion des Niobs vollständig verhindert. $0,09 \text{ gr Nb}_2\text{O}_5$ wurden in 5 cm^3 käuflicher Flussäure gelöst, die Lösung mit Wasser auf 20 cm^3 verdünnt und durch den Reduktor gegossen. Die Lösung blieb hierbei vollkommen farblos. Der dritte Tropfen 0,1-n. Permanganat erzeugte eine bleibende Rötung.

Die frisch reduzierte salzsaure Lösung zeigte je nach ihrem Salzsäuregehalt ein Potential von $-0,079$ bis $-0,130$ Volt gegen die Wasserstoffelektrode. Innerhalb dieser Werte lag auch das Potential einer stark salzsauren Nioblösung, die durch elektrolytische Reduktion an einer Cadmiumelektrode erhalten worden war: Eine Probe verdünnter Nioblösung in 20-proz. Salzsäure wurde mit $3\text{--}4 \text{ Amp./dm}^2$ kathodischer Stromdichte reduziert. Hierbei sank das Potential der Lösung in zwei deutlich ausgeprägten Stufen auf $-0,10$ Volt, um dann beim weitem Verlauf der Elektrolyse konstant zu bleiben. Ein analoger Versuch mit 5-proz. Salzsäure führte unter ganz analogem Verlauf des Potentialabfalls bis zum Potential $0,05$ Volt. Wenn auch diese Messungen lediglich einen orientierenden Charakter besitzen, so zeigen sie doch, dass die dreiwertige Stufe des Niobs in bezug auf das Potential dem Titano-ion nahesteht, also mit Cadmium sicher zu erreichen ist. Dieses ist aber infolge seiner Indifferenz den starken Säuren gegenüber und wegen der Leichtigkeit, mit der es völlig rein in feinverteiltem Zustand elektrolytisch gewonnen werden kann, für die Reduktion des Niobs dem Zink vorzuziehen.

Beim Einleiten von Luft oxydiert sich die Lösung, eher schneller als dies bei Titan beobachtet wurde. Das Potential, das die Lösung einer Platinelektrode erteilt, stieg hierbei in zwei sehr deutlich markierten Stufen bis in die Nähe des Luftpotentials.

Die mitgeteilten Versuche zeigen, dass die Schwierigkeit bei der titrimetrischen Bestimmung des Niobs in der Darstellung einer haltbaren molekulardispersen Lösung mit hinreichender Niobionenkonzentration besteht. Hierzu scheint die Lösung des Fluorids in konzentrierter Salzsäure nach *Osborne* sich am besten zu eignen.

Hochkonzentrierte schwefelsaure Lösung ist dagegen vom analytischen Standpunkt nicht einwandfrei, da in diesem Fall eine messbare Reduktion der Schwefelsäure eintreten kann. Freilich geht dieser Vorgang wie auch die Reduktion der Überchlorsäure viel langsamer als eine gewöhnliche Ionenreaktion. Der Vorgang wird indessen durch verschiedene Kationen stark katalytisch beschleunigt, sehr beträchtlich z. B. durch Nb^{+++} , wie die Versuche von *Schellenberg* in diesem Laboratorium gezeigt haben.

Weitere Versuche werden zu prüfen haben, ob und unter welchen Versuchsbedingungen die dreiwertige Stufe des Niobs genau erreicht werden kann.

3. Titration von Molybdän. (Nach Versuchen von *R. F. Edelmann*.)

Für verschiedene Aufgaben der Massanalyse würde ein Reduktionsmittel mit einem Potential in der Nähe der Wasserstoffelektrode gute Dienste leisten. Es wurde daher versucht, Blei in passender Verteilung für diesen Zweck herzustellen.

Taucht man einen Zinkstab in eine konzentrierte, schwach angesäuerte Bleiacetatlösung, so überzieht sich dieser mit einem dichten Pelz von kleinen Bleikryställchen. Diese vereinigen sich bei der Berührung sehr leicht zu dichten Klumpen und eignen sich dann nicht mehr zu analytischen Reduktionen. Mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet, lassen sich jedoch die Kryställchen zu einem Pulver zerdrücken, das sich nun ganz gut zur Beschickung eines Reduktors verwenden lässt. Ein Hahnrohr von ca. 1,8 cm lichter Weite und einer Schichthöhe des Bleis von ca. 8 cm oder besser zwei übereinander geschaltete Röhren dieser Art, von denen die erste mit einer 3 cm hohen Bleischicht, die zweite mit einer solchen von 8 cm beschickt war, dienten bei den folgenden Versuchen.

Beim Passieren eines solchen Reduktors wird eine stark salzsaure Molybdatlösung quantitativ zum dreiwertigen Molybdänsalz reduziert, wie die folgenden Versuche zeigen. Die reduzierte Lösung wurde in Kohlendioxydatmosphäre aufgefangen durch Waschwasser auf ca.

300 cm³ verdünnt und nach Zusatz von Manganosulfat mit Permanganat titriert.

cm Pb	cm ³ Ammonium-molybdat	cm ³ konz. HCl	Durchlaufszeit	cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	Sollwert
3 und 8	40	30	15 Min.	28,95	28,94
3 und 8	40	30	20 Min.	28,95	28,94
3 und 8	40	30	60 Min.	28,95	28,94

Je nach der zugesetzten Salzsäure variiert die Farbe der reduzierten Lösung zwischen gelb und grün. Der Titer der Lösung war durch Überführung des angewandten Ammoniummolybdats in MoO₃ durch Erhitzen im elektrischen Ofen auf 420° aufs sorgfältigste bestimmt worden.

4. Titration von Stanni-ion. (Nach Versuchen von R. F. Edelmann.)

Nachdem die obigen Versuche die Wirksamkeit des Bleireduktors gezeigt hatten, wurde damit versucht, Stannichlorid direkt zu Stannochlorid zu reduzieren. Zu dem Zweck wurde die stark salzsaure, siedend heisse Stannichloridlösung unter den folgenden Bedingungen durch den Reduktor gegossen.

cm Pb	cm ³ SnCl ₄	cm ³ HCl konz.	Durchflusszeit	cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	Sollwert
3 und 8	20	20	15 Min.	13,75	13,77
3 und 8	20	20	10 Min.	13,73	13,77
3 und 8	20	20	8 Min.	13,80	13,77

Die Reduktion mit Blei ermöglicht also die direkte Überführung des vierwertigen Zinns in die zweiwertige Stufe, die viel schneller zum Ziel führt als die Reduktion mit sehr unedeln Metallen wie Zink und Cadmium, welche das Zinn zunächst als Metall niederschlagen.

Zusammenfassung.

Es wird die Verwendung von feinverteiltem Cadmium zur quantitativen Reduktion von Chlorat und Perchlorat beschrieben.

Die massanalytische Bestimmung des Niobs wird nachgeprüft. Als Ursache der schwankenden Titrationsresultate wird die teilweise kolloide Natur der Nioblösungen angeführt. Versuche über die Reduktion mit fein verteiltem Cadmium werden beschrieben.

Es wird gezeigt, dass fein verteiltes Blei eine salzsaure Molybdatlösung quantitativ zu Molybdän(3)salz reduziert und sich ferner zur raschen und genauen Überführung von Stannichlorid in Stannoehlorid eignet.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Über die Löslichkeit des Arsentrichlorids in konzentrierter Salzsäure bei 100° C

von

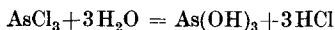
W. D. Treadwell.

Nach Versuchen von *Ch. Mussler*.

(5. IX. 22.)

In den zahlreichen Beschreibungen der bekannten analytischen Methode zur Bestimmung des Arsens durch Verflüchtigung des Arsentrichlorids aus der heissen salzsauren Lösung in einem Strom von Chlorwasserstoff¹⁾ finden sich keine Angaben darüber, welches die *minimale* Menge Chlorwasserstoff ist, die eine gegebene Menge Arsentrichlorid verflüchtigt. In der Erwartung, dass hierbei einfache Verhältnisse vorliegen, wurden Versuche in dieser Richtung unternommen.

Unter der Annahme, dass Arsentrichlorid in konzentrierter, heisser Salzsäure praktisch vollständig als solches vorhanden ist und nur in minimalem Betrage der Hydrolyse unterliegt im Sinne der Gleichung:



wird man erwarten dürfen, dass die Menge des Arsentrichlorids, welche beim Einleiten von Salzsäuregas aus der wässrigen Lösung

¹⁾ Vergl. z. B. B. 17, 2245 (1884); B. 28, 1414 (1895); B. 30, 1649 (1897); B. 34, 33, 1565 (1901).

versetzten Lösung das Arsenit jodometrisch ermittelt. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis eines Versuches bei 100° C, bei dem 0,0633 gr AsCl_3 in 25 cm³ Lösung vorgelegt waren. B = 720 mm Hg.

Zeit in Min. laufend	Verbrauchte cm ³ 0,02-n. J	Durchgegangener in cm ³ 1-n. HCl	Chlorwasserstoff in cm ³ HCl Gas	$k' \cdot 10^6$
60	21,84	35,95	1161	924
195	7,18	33,75	1090	917
345	1,47	14,40	465	932
690	1,47	25,45	822	951
810	0,69	31,85	1029	(790)
930	0,24	27,50	888	(645)
1055	0,11	37,50	1212	
∞	0,06	70,00	2262	
	33,06	276 40	8929	

Unter denselben Versuchsbedingungen wurden messbare Mengen von Antimontrichlorid noch nicht verflüchtigt.

Trägt man die Chlorwasserstoffzahlen der Tabelle gegen den zugehörigen Jodverbrauch graphisch auf, so erhält man eine sehr regelmässige Kurve.

Die vorgelegte Arsenlösung entsprach 33,20 cm³ 0,02-n. Jodlösung. k' in der letzten Kolonne der obigen Tabelle ist gegeben durch $k = k' \cdot V_0$. Damit ist lediglich ein konstantes Volumen der Arsenlösung während des Versuchs vorausgesetzt, was hinreichend der Fall war. Das ursprüngliche Volumen der angewandten rein wässrigen Arsenlösung wird bei der Sättigung mit Salzsäuregas in der Kälte sein Volumen um einen geringen Betrag geändert haben, der aber nicht gemessen wurde. Im Folgenden soll mit 25 cm³ als Wert für V_0 im obigen Versuch gerechnet werden.

Für die ersten vier Werte von k' ist die Übereinstimmung befriedigend. Die Abweichungen der letzten beiden hängen wohl mit den Versuchsfehlern zusammen, welche die weitvorgeschriftene Verdünnung der Arsenlösung mit sich brachte. Aus dem Mittel der vier ersten Werte erhält man für den Löslichkeitskoeffizienten

$$k = V_0 \cdot k' = 0,0233.$$

Damit berechnet sich nun das minimale Volumen Chlorwasserstoff, das zur Verflüchtigung des vorhandenen Arsentrichlorids bis auf 1 Prozent

aus 100 cm³ Lösung bei 100° C erforderlich ist, nach Gleichung 4 zu

$$V = \frac{100}{0,0233} \cdot 2,303 \cdot 2 = 19,8 \text{ Liter HCl}$$

Um die Verflüchtigung bis auf 1 Promille zu treiben, wäre

$$V = \frac{100}{0,0233} \cdot 2,303 \cdot 3 = 29,7 \text{ Liter HCl}$$

erforderlich.

Diese Zahlen lassen erkennen, dass bei den analytischen Bestimmungsmethoden des Arsens, welche die Destillation im Chlorwasserstoffstrom verwenden, die Temperatur mindestens 100° C betragen muss. Dem Volumen der Arsenlösung ist die erforderliche Chlorwasserstoffmenge proportional.

Die Geschwindigkeit, mit der die Reduktion des fünfwertigen Arsens in die dreiwertige Stufe erfolgt, wird freilich in manchen Fällen die Dauer der Operation bestimmen.

Nach Messungen von *Baxter*, *Bezenberger* und *Wilson*¹⁾ lässt sich der Dampfdruck des reinen Arsentrichlorids in Millimetern Quecksilbersäule darstellen durch die Gleichung

$$\log p = 7,5183 - \frac{1720}{241,2 + t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

worin *t* die Temperatur in Celsiusgraden darstellt. Für 100° C findet man den Wert *p* = 300 mm Hg. Da Arsentrichlorid normale Dampfdichte zeigt²⁾, entspricht dies einer Gaskonzentration von

$$\frac{181,3}{22,4(1 + at)} \frac{300}{760} = 2,34 \text{ gr AsCl}_3$$

im Liter.

Mit Rücksicht auf den oben gefundenen Faktor *k* = 0,0233 würde sich demnach die Konzentration der gesättigten, salzsauren Lösung bei 100° C zu $\frac{2,34}{0,0233} = 100,3 \text{ gr AsCl}_3$ im Liter ergeben.

Zusammenfassung:

Es wurde die Löslichkeit des Arsentrichlorids in konzentrierter Salzsäure bei 100° C nach der Strömungsmethode bestimmt und die Gültigkeit des *Henry*'schen Gesetzes für die Lösung nachgewiesen.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Am. Soc. **42**, 1386 (1920).

²⁾ *Beckmann* und *Junker*, Z. an. Ch. **55**, 371 (1907).

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1922.

Janvier.

1. *Alamartine (Robert)*. Analyse de l'iode colloïdal et détermination de la solubilité des iodures lourds dans l'iode colloïdal et dans les iodures alcalins. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
2. *Borel (Charles)*. Etude sur les variations de densité de l'air atmosphérique. Thèse. Neuchâtel (Prof. Jaquerod).
3. *Günther (Sebastian Ernst)*. Über Thioglukoside. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
4. *Jaeck (Wolfgang)*. Die elektrochemische Oxydation des Azobenzols. Diss. Basel (Prof. Fichter).
5. *Karrer (P.)*. Bemerkungen zu der Arbeit K. Hess: Über einen neuen Abbau der Cellulose; Umwandlung der Cellulose in ein Biose-Anhydrid. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — B. **55**, 153.
6. *Kehrmann (F.) und Roy (G.)*. Über das blaue Oxydationsprodukt des Diphenylamins. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. **55**, 156.
7. *Laar (J. J. van)*. Raumerfüllung und Zustandsgleichung. Tavel sur Clarens. — Z. an. Ch. **120**, 203.
8. *Lang (Lina)*. Zur Kenntnis des Amygdalins. Zur Kenntnis des Inulins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
9. *Neergaard (K. v.)*. Über Thermoregulatoren. Zürich. Dermatol. Klinik. — Zentralbl. Bakter. **87**, 564.
10. *Piccard (A.) und Stahel (E.)*. Über einen neuen radioaktiven Körper. Zürich. — Physikal. Ztschr. **23**, 1.
11. *Ruosch (Samuel)*. Contribution à l'étude de l'action des décharges électriques et des rayons ultra-violetes sur le système azote-eau. Thèse. Genève (Prof. Guye).
12. *Staub (Paul)*. Essais de synthèses dans le groupe de l'isoquinoléine. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
13. *Tschirch (A.)*. Über Secale cornutum und sog. Mutterkornersatzmittel. Bern. — Schw. Ap. Z. **60**, 1.
14. *Waitz (Leo)*. Synthese von Oxyaldehyden. Synthesen in der Gruppe des Bergapten. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
15. *Wittwer (Robert)*. Über Kondensationen des β -Phenylhydroxylamins. Diss. Basel (Prof. Rupe).
16. *Zehnder (L.)*. Folgerungen aus der Kugelform der einfachsten Atome. Basel. — Physikal. Ztschr. **23**, 53.

Février.

17. *Bistrzycki (A.) und Brenken (B.)*. Schwefel als Brückenatom im Mittelring einiger Anthracenabkömmlinge. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 20.
18. *Braunholtz (Walter Theodore Carl)*. Reactions of the Phosphazines. Zürich. Chem. Lab. Technical College. — Soc. **121**, 300.
19. *Briner (E.) et Trampler (A.)*. Sur le mécanisme de l'action catalytique dans la saponification des corps gras. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **5**, 18.

20. *Eder (R.) und Widmer (C.)*. Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons. Synthese der Chrysophansäure (1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon) und des 1,5-Dioxy-3-methylanthrachinons. Zürich. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 5, 3.
21. *Fichter (Fr.) und Löwe (Hans)*. Die elektrochemische Oxydation von o-Toluolsulfamid. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — *Helv.* 5, 60.
22. *Fierz (Hans Eduard)*. Die Konstitution der Carbonium-Farbstoffe. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — *B.* 55, 429.
23. *Karrer (P.)*. Untersuchungen über polymere Kohlenhydrate. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — *Z. ang. Ch.* 35, 85.
24. *Karrer (P.), Gränacher (Ch.) und Schlosser (A.)*. Über die Alkylierung von Aminosäure-anhydriden. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* 5, 139.
25. *Karrer (P.), Nägeli (C.) und Smirnoff (Alex. P.)*. Über den Umsatz von d,l-Aceto-bromglucose mit dem Silbersalz der d,l-Mandelsäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* 5, 141.
26. *Karrer (P.) und Salomon (Harry R.)*. Krystallisierte synthetische Gerbstoffe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* 5, 108.
27. *Karrer (P.) und Smirnoff (Alex. P.)*. Zur Konstitution und Konfiguration der Anhydrozucker. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* 5, 124.
28. *Karrer (P.), Staub (Max) und Wälti (A.)*. Zur Kenntnis des Inulins und der Alkalihydroxydverbindungen der Anhydrozucker. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* 5, 129.
29. *Kehrmann (F.)*. Nochmals zur Frage nach der Konstitution der chinoïden organischen Onium-Salze. Lausanne. Org.-chem. Univ.-Lab. — *Helv.* 5, 69.
30. *Kehrmann (F.)*. Zur Theorie der Carbonium-Verbindungen. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — *B.* 55, 507.
31. *Kehrmann (F.) und Laar (R. van der)*. Über die Oniumsalze der Azokörper. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — *B.* 55, 511.
32. *Niewiaski (Simon)*. Contribution à l'étude de la peroxydation de l'oxyde d'azote et de la récupération des gaz nitreux. Thèse. Genève (Prof. Briner).
33. *Oswald (Ad.) und Lehrfeld*. Die physiologische Wirkung der Metallammoniak- und verwandter Verbindungen. Zürich. Physiol. Inst. und Pharmakol. Inst. — *Bio. Z.* 127, 156.
34. *Piccard (Jean)*. La formule stérique de la molécule d'eau. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* 5, 72.
35. *Piccard (Jean)*. La préparation du cuivre catalytique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* 5, 147.
36. *Ruggli (Paul) und Meyer (R. Ernest)*. Über Stilben-o-o'-dicarbonsäure. Basel. Anstalt für org. Ch. — *Helv.* 5, 28.
37. *Spiro (K.)*. Zur lyotropen Reihe und zur β -Oxydation. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — *Bio. Z.* 127, 299.
38. *Staudinger (H.)*. Über aliphatische Diazoverbindungen und Ketene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 5, 87.
39. *Staudinger (H.)*. Über das Verhalten von Ringsystemen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 5, 103.
40. *Staudinger (H.) und Lüscher (G.)*. Über Darstellung und Reaktionen von Phosphazinen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 5, 75.
41. *Strzyzowski (C.)*. Sur la constatation spectroscopique de l'oxyde de carbone dans le sang au moyen de la levure de bière. Lausanne. Univ. — *C. R. Soc. biol.* 86, 310.
42. *Urbach (Wilhelm)*. Über die Reaktionsfähigkeit von Metallhalogeniden mit carbonyl- und hydroxylhaltigen organischen Verbindungen. Diss. Univ. Zürich (Dr. Jantsch).
43. *Zollinger (J. Ernst)*. Über den Austritt von Ammoniak aus Metallammoniakaten. Diss. Univ. Zürich (Prof. Werner).

Conseil de la Chimie Suisse.

Sitzung in Bern, Hotel Schweizerhof, den 9. Mai 1922, 14½ Uhr.

Anwesend sind alle Mitglieder und zwar:

von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, die Herren *Dutoit* und *Fichter*;

von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, die Herren *Landolt* und *Böniger*;

vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker, die Herren *Eréquoz* und *Baragiola*.

Die Verhandlungen werden geleitet vom Vizepräsidenten Herrn *Landolt*.

1. Der Vorsitzende gedenkt der grossen *Verdienste des verstorbenen bisherigen Präsidenten des Conseil, Professor Dr. Ph.-A. Guye*, zu dessen Ehren die Versammlung sich von den Sitzen erhebt.

2. Das *Protokoll der Sitzung vom 8. Dezember 1920* wird genehmigt.

3. Der Vorsitzende teilt mit, dass die Schweizerische Chemische Gesellschaft zum *Nachfolger von Herrn Guye als Mitglied des Conseil* den jetzigen Präsidenten der Gesellschaft, Herrn *Professor Dr. P. Dutoit* in Lausanne bestimmt hat.

4. Zum *Präsidenten des Conseil* wird einstimmig Herr *Dutoit* gewählt.

5. Vorbehaltlich der Genehmigung durch die beteiligten Verbände sollen die *Kosten des Conseil* in der Weise verteilt werden, dass die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie 60 %, die Schweizerische Chemische Gesellschaft 30 % und der Schweizerische Verein analytischer Chemiker 10 % davon übernehmen.

6. Verschiedenes.

Schluss der Sitzung: 15½ Uhr.

Zürich, den 31. Mai 1922.

Genehmigt:

zur Zeit Bad Nauheim, den 7. Juni 1922.

Der Protokollführer:
gez. *Dr. Baragiola*.

Der Vize-Präsident:
gez. *Dr. A. Landolt*.

Le Comité de la Société suisse de Chimie a le très douloureux regret de faire part du décès de

Monsieur EMILIO NOELTING

Membre honoraire de la Société

survenu le 7 août à Merano.

Le Président:
P. Dutoit.

Les *Helvetica chimica acta* publieront sous peu une notice biographique de ce savant, qui a pris une part importante à l'activité de la Société suisse de Chimie.

Eine Hydrolyse des Glycins

von

Emil Baur.

(13. VII. 22.)

Zu den wichtigsten Vorgängen im intermediären Stoffwechsel des Tier- und Pflanzenkörpers gehören die Amidierung der Oxysäuren und deren Umkehrung, die Desamidierung der Aminosäuren. Mit ihren einfachsten Vertretern formuliert würde die Reaktionsgleichung lauten:



Die Lage dieses Gleichgewichtes kennen wir nicht; denn es lassen sich die Aminosäuren nicht verseifen und auch nicht, von den Ammoniumsalzen ihrer Oxysäuren ausgehend, darstellen. Es ist aber kein Zweifel, dass unter physiologischen Verhältnissen sowohl der eine wie der andere Vorgang sich vollziehen muss¹⁾.

Es sei nur erinnert an die Versuche von *Emden* und *E. Schmitz*²⁾ über die wechselseitige Umwandlung von Milchsäure in Alanin und zurück in der überlebenden Leber, an die Arbeit von *F. Ehrlich* und *K. A. Jacobsen*³⁾ über die Umwandlung von Aminosäuren in Oxysäuren durch Schimmelpilze, und es sei verwiesen auf das Kapitel über den Abbau der Aminosäuren im Organismus von *O. Neubauer* in *Abderhalden's biochemischem Handlexikon*⁴⁾. Unter Bezugnahme auf Fütterungsversuche von *F. Knoop*⁵⁾ und anderen wird dort zwar die hydrolytische Desamidierung der Oxysäuren als ein „Nebenweg“ bezeichnet, im Gegensatz zu der oxydativen Desamidierung, die darin bestehen soll, dass aus einer Aminosäure die entsprechende Ketsäure (also z. B. Brenztraubensäure aus Alanin) hervorgeht. Es ist

¹⁾ *E. Baur*, Genesis der Kohlenhydrate. Naturwissenschaften **1**, 474 (1913).

²⁾ Bio. Z. **23**, 424 (1910); **38**, 393 (1912).

³⁾ B. **44**, 888 (1911).

⁴⁾ Band **4**, S. 368–390 (1911). — Vergl. auch *Abderhalden*, Lehrb. d. physiol. Chem., 2. Aufl., S. 322 und 412.

⁵⁾ H. **67**, 489 (1910); **71**, 252 (1911).

aber wohl ebenso möglich, dass die Oxysäure nachträglich zur Keto-säure oxydiert wird. Desgleichen kann man die reduzierende Amidierung einer Ketosäure zerlegen in eine voraufgehende Reduktion zur Oxysäure und deren nachträgliche Amidierung im Sinne des obigen Gleichgewichtes.

Immer deutlicher tritt hervor, dass die geheimnisvolle chemische Tätigkeit des Organismus zu einem grossen Teile aus der katalytischen und regulatorischen Einwirkung grosser Oberflächen zu erklären ist. Es sei nur Bezug genommen auf die vortrefflichen Untersuchungen von O. Warburg¹⁾ über die physikalische Chemie der Zellatmung. Dieser Autor fand, dass Aminosäuren (Cystin, Cystein, Tyrosin, Leucin) weitgehend oxydiert und zum Teil zu Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser verbrannt werden, wenn sie mit viel Blutkohle und Sauerstoff bei Warmblütertemperatur mehrere Stunden lang geschüttelt werden.

Nach dieser Erfahrung war es naheliegend, zu fragen, wie sich die Aminosäuren gegen Tierkohle verhalten möchten, wenn Sauerstoff abwesend ist. Für Glycin, dessen Adsorption an Tierkohle kürzlich von *Abderhalden* und *Fodor*²⁾ gemessen wurde, konnte ich feststellen, dass bei tage- und wochenlanger Einwirkung in fortschreitendem Masse Ammoniak abgespalten wird.

Hierüber möchte ich das Folgende mitteilen:

Es wurden frisch bereitete Lösungen von Glycin in ausgekochtem Wasser in voll angefüllten, verstöpselten, mit Gummikappen geschützten Flaschen zusammen mit Tierkohle (*Carba animalis Merck*) im Thermostaten bei 40° unter Wasser geschüttelt. Nach geeigneten Zeiten wurden die Flaschen herausgenommen, die Lösungen von der Kohle abfiltriert und im Filtrat das Ammoniak bestimmt. Dies geschah meist in Anlehnung an das auch von O. Warburg benutzte Verfahren von *Folin*³⁾. Das mit Pottasche (10 cm³ 10% K₂CO₃ zu 100 cm³) versetzte Filtrat wird etwa 18 Stunden lang mit einem Luftstrom von etwa 1 Sekundenliter durchlüftet und in einer vorgelegten Spiralwaschflasche mit 40 cm³ 0,1-n. (oder 0,02-n.) Salzsäure das Ammoniak zurückgehalten. Die Vorlage wird alsdann je nach Fall nesslerisiert

¹⁾ Festschrift der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, Berlin 1921. S. 224. — O. Warburg, Über Oberflächenreaktionen in lebenden Zellen, Z. El. Ch. **28**, 70 (1922). — O. Warburg und E. Negelein, Über die Oxydation des Cystins und anderer Aminosäuren an Blutkohle. Bio. Z. **113**, 257 (1921).

²⁾ Z. Koll. **27**, 49 (1920).

³⁾ „Methode zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn.“ H. **37**, 161 (1902).

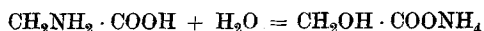
oder titriert. Dieses Verfahren arbeitet wohl nicht immer quantitativ erschöpfend, jedoch mögen die mit ihm erhaltenen Minimalwerte unter sich vergleichbar sein. Man kann übrigens die Austreibung des Ammoniaks auch umgehen und an dem Filtrat von der Kohle unmittelbar die Nesslerisierung vornehmen. Ich bekam folgende Umsätze:

Temperatur ° C	100 cm ³ Lösung enthalten		Einwirkungs- zeit Stunden	Ammoniak- stickstoff in % des Gesamt- stickstoffs
	Carbo animalis gr	Glycin gr		
40	2,5	0,1	5	0,56
40	5	1	170	5,1
40	10	1	170	11,6
40	10	1	240	17,6
100	10	1	15	10,5

Der Versuch bei 100° in der letzten Zeile der Tabelle ist so ausgeführt, dass die Glycinlösung mit der Kohle im Wasserdampfstrom erhitzt wurde.

Man erkennt, dass der Umsatz steigt mit der Vermehrung der Kohlenmenge, der Konzentration der Lösung und der Erhöhung der Temperatur.

In allen Fällen ist das Filtrat von der Kohle nach der Umsetzung neutral. Hieraus ist zu schliessen, dass es sich nur um Hydrolyse handeln kann gemäss der Gleichung:



Die Bildung von Di- und Triglykolamidsäure, die *M. Siegfried*¹⁾ bei Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Glykokoll beobachtete, hätte sich durch saure Reaktion bemerkbar machen müssen.

Die Glykolsäure suchte ich zu isolieren, indem ich das Filtrat von der Kohle mit Salzsäure ansäuerte, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampfte, die Salze wiederholt mit siedendem Äther auszog, wobei man freilich die Glykolsäure nur unvollständig gewinnt, den Äther verjagte und den sauren, zähflüssigen Rückstand — Glykolsäure krystallisiert nicht beim Verdampfen ihrer ätherischen Lösung²⁾ —

¹⁾ H. 73, 194 (1911).

²⁾ Di- und Triglykolamidsäure sind in Äther unlöslich.

mit Kalkwasser neutralisierte. Nach dem Eindampfen wird das Calciumglykolat gewogen. Ich erhielt z. B.:

	a.	b.
Calciumglykolat (wasserfrei)	0,255 gr	0.075 gr
entsprechend Glykolsäure	0,185 gr	0.054 gr
Aus dem Verbrauch an Kalkwasser berechnet .	0,216 gr	0.050 gr

In den beiden Versuchen a und b gelang es nicht, das Calciumsalz der Glykolsäure durch Wiederauflösen und Verdunstenlassen zu identifizieren. Das in feinen Nadeln krystallisierende Salz $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ist nämlich u. d. M. leicht erkennbar. Dagegen bekam ich in den Filtraten von der Kohle nach Zusatz von Calciumchlorid und Verdunstenlassen eines Tropfens auf dem Objektträger meist die charakteristischen haarfeinen Krystallbüschel dieses Salzes.

Ich behalte mir vor, die hier beschriebene Hydrolyse der Aminosäuren demnächst ausführlicher zu untersuchen.

Physikal.-chem. Labor. der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.
Juli 1922.

Über Versuche zur Photolyse der Kohlensäure

von

Emil Baur und A. Rebmann.

(28. VII. 22.)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung lenken *E. C. C. Baly*, *J. M. Heilbron* und *D. P. Hudson*¹⁾ die Aufmerksamkeit auf die Synthesen stickstoffhaltiger organischer Stoffe, die bei ultravioletter Bestrahlung von Formaldehyd mit Nitrat oder Nitrit erhalten werden. Die Autoren bestätigen und erweitern die Ergebnisse, die zuerst von *M. Baudisch*²⁾ an ähnlichen Systemen gewonnen worden sind. Sie

¹⁾ Soc. 121, 1078–1088 (Juni 1922).

²⁾ B. 46, 115 (1913).

glauben, in diesen Photosynthesen den Schlüssel zum Verständnis des synthetischen Stoffwechsels in den belichteten Laubblättern erblicken zu dürfen. Da aber im Inneren der Blätter eine irgend erhebliche ultraviolette Lichtstärke ausgeschlossen ist, so kommt es *Baly* viel darauf an, zu versichern, dass optische Sensibilatoren in weiter Verbreitung vorkommen, durch welche der Schauplatz jener Synthesen aus dem ultravioletten in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben wird. Das Gleiche gilt von der photolytischen Bildung des Formaldehyds selbst. Von dieser zeigten *Baly*¹⁾ und Mitarbeiter vor kurzem, dass sie nicht nur bei ultravioletter Bestrahlung wässriger Kohlensäure stattfindet, sondern auch im sichtbaren Licht, wenn geeignete optische Sensibilatoren mit anwesend sind. Diesen Untersuchungen voraus gingen ähnliche von *B. Moore* und *T. A. Webster*²⁾, die ihrerseits wieder auf *F. L. Usher* und *J. K. Priestley*³⁾ fussten.

Die letzteren wollten die Photolyse der Kohlensäure zu Ameisensäure durchgeführt haben bei Gegenwart von Uranylsulfat im Sonnenlicht und in Glasgefässen. Unserseits ist dieser Versuch ohne Erfolg nachgeprüft worden⁴⁾. Die Arbeiten von *Moore* und *Webster* schienen aber zu zeigen, dass zum Gelingen eine bestimmte Zusatzbedingung erfüllt sein muss. Diese Autoren wollen nämlich — ebenfalls im Sonnenlicht und in Glasgefässen — Formaldehyd aus wässriger Kohlensäure erhalten haben mit sehr verdünnten und offenbar durch Hydrolyse kolloid getrübten Uranylsalzlösungen und auch mit ebensolchen Ferri-salzen, sowie mit den Oxydsolen dieser Metalle. *Baly*⁵⁾ und Mitarbeiter bestätigen die Wirksamkeit dieser Sole, während sie diejenige von 1%igen Lösungen von Ferrichlorid und Uranyl-nitrat — soweit Sonnenlicht hinter Glaswandungen in Betracht kommt — preisgeben.

Dagegen wollen *Baly*⁶⁾ und Mitarbeiter mit organischen Farbstoffen — genannt werden Malachitgrün, p-Nitrosodimethylanilin, Methylorange — eine positive Wirkung gesehen haben. „Eine wässrige Lösung eines jeden dieser Stoffe, gesättigt mit Kohlendioxyd, gibt Formaldehyd bei Bestrahlung hinter einer dicken Spiegelglasscheibe.“

¹⁾ *E. C. C. Baly, Heilbron und Barker, Soc. 119, 1025–35 (1921).*

²⁾ *Proc. Roy. Soc. [Ser. B.] 87, 163–176 (1913).* — Eine zweite Abhandlung derselben Verfasser (*Proc. Roy. Soc. [Ser. B.] 90, 168 (1918)*) fällt ausser Betracht, da in diesen nur Versuche in Quarzgefässen beschrieben werden, also ohne Ausschluss des Ultravioletts.

³⁾ *Proc. Roy. Soc. [Ser. B.] 78, 318 (1906).*

⁴⁾ *H. Schiller und E. Baur, Z. ph. Ch. 80, 669 (1912).*

⁵⁾ *a. a. O. S. 1027.*

⁶⁾ *a. a. O. S. 1032.*

Mit dem Problem der optischen Sensibilisierung haben wir uns selbst wiederholt beschäftigt. Wir sind überzeugt, dass grundsätzlich jeder lichtempfindliche, namentlich jeder den *Becquerel*-Effekt liefernde oder fluoreszierende Farbstoff nicht nur zur Wasser-, sondern auch zur Kohlensäurephotolyse geeignet sein sollte. Doch entgeht uns zur Zeit noch irgendeine notwendig zu erfüllende, zusätzliche Bedingung. Über fehlgeschlagene Versuche zur Wasserphotolyse haben wir vor kurzem berichtet¹⁾. Entsprechende Versuche stellten wir auch mit wässriger Kohlensäure und mit Bicarbonat an, haben aber weder mit Farbstoffen, noch mit farbigen Metallsalzen — z. B. Uranyl-, Ferri-, Cupri-, Vanadylsalzen — irgendeinen Erfolg gehabt. Es scheinen uns daher *Baly's* Mitteilungen über die Wirkung der von ihm namhaft gemachten Farbstoffe nicht unbezweifelbar. Dagegen mochte den Befunden von *Moore* und *Webster* an Oxydsolen schon eher einige Wahrscheinlichkeit innewohnen. Vielleicht, dass gerade die Kolloidität des optischen Sensibilators die zu derartigen Photolysen nötige Zusatzbedingung vorstellte. Wir haben daher die für uns in Betracht kommenden Angaben von *Moore* und *Webster* nachgeprüft und wollen darüber das Nötige berichten. Wir fassen uns kurz; denn wir konnten keine Spur von Kohlensäure-photolyse entdecken.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Versuche.

Lösung	Zusammensetzung	Verdünnungen	Verfahren
Eisenoxysol	0,278 gr Fe_2O_3 } in 0,025 gr Cl^- } 100 cm^3	1 ; 0,2 ; 0,1 ; 0,01	a und b
Eisenchlorid	0,745 gr FeCl_3 in 250 cm^3	1 ; 0,5 ; 0,1 ; 0,01	b
Uranoxysol	10% Uranylnitrat mit Ammoniumkarbonat versetzt und 6 Tage lang durch Pergamentpapier dialysiert. Fast farblos.	1 ; 0,5 ; 0,1	a und b
Natriumuranat (unlöslich)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{UO}_3$	Aufschlammung in 4 verschiedenen Verdünnungen	b

¹⁾ E. Baur und A. Rebmann, Helv. 4, 256 (1921).

Das Verfahren *a* bedeutet: die Lösung wird zunächst mit Kohlendioxyd (Bomben-Kohlendioxyd mit 0,7% Sauerstoff) gesättigt, hierauf in birnenförmige Gefässe (Inhalt 250 cm³) eingefüllt und mit einer mit Quecksilber gefüllten Bürette gasdicht (Hg-Abschluss) verbunden. Im Belichtungsgefäss herrscht Überdruck. Nach der Belichtung kann das Gas in der Bürette analysiert werden. — Verfahren *b* bedeutet: Die Lösung wird in Waschflaschen gefüllt und Bombenkohlendioxyd durchgeleitet.

Die Belichtungen werden im Freien durchgeführt. Beim grösseren Teil der Versuche befinden sich die Belichtungsgefässe in einer grossen gläsernen Wanne, mit strömendem Wasser gefüllt (Temp. 12—13°). Ohne Kühlung kann die Temperatur in tiefer gefärbten Lösungen im Sonnenlicht bis gegen 50° steigen. Die Versuche erstrecken sich vom März bis Juni; jeder einzelne dauert zwei bis drei Wochen, so dass auf jeden mindestens neun Tage mit direktem Sonnenlicht fallen.

Analyse: Die Gasanalyse in den *a*-Versuchen ergab nach der Belichtung stets ungeänderte Gaszusammensetzung, also keinen merklichen Zuwachs an Sauerstoff. — Die Lösungen wurden auf Oxalsäure, Glyoxalsäure, Ameisensäure und Formaldehyd geprüft. Zur Erkennung der Oxalsäure dient Versetzen mit Calciumchlorid, zu derjenigen der Glyoxalsäure die Naphtoresorcinprobe. Auf Ameisensäure wird im Destillat (allenfalls Ansäuern vor der Destillation) mit Sublimat (Erwärmen auf dem Wasserbad) geprüft. — Formaldehyd wird sowohl in den Destillaten, als auch unmittelbar in den belichteten Lösungen gesucht. Es dienten hiezu die folgenden Reagenzien: 1. Fuchsin-schweflige Säure nach *Schiff*, 2. Resorcin und Natronlauge, 3. *Schryver's* Reagens (Phenylhydrazinchlorid, Kaliumferri-cyanid und Salzsäure). Ausführung vgl. *Rosenthaler*, Nachweis organischer Verbindungen, 1914. — *Schryver's* Reagens hat die grösste Empfindlichkeit (Grenze unter 1 : 10⁶).

Es verliefen sämtliche Prüfungen negativ. Als gewisse zweifelhafte Ausnahmen wären anzumerken: 1. Eine schwache Trübung mit Sublimat im Destillat vom Eisenoxydsol. Wahrscheinlich auf eine Spur einer organischen Substanz zurückzuführen, die aus der tierischen Blase stammt, durch die das Sol dialysiert worden war. 2. Andeutung einer ganz schwachen Violettfärbung nach Ausschütteln mit Äther für die Reaktion nach *Schryver* in den beiden mittleren Verdünnungen des Ferrichlorids. Nahm aber nicht zu bei weiterer Belichtung. Unentschieden. — 3. Schwach positive Reaktion nach *Schiff* in den Versuchen mit dem Uranoxydsol, sowohl in der Belichtungs-lösung, wie im Destillat davon. Rührt aber nachweislich von Ammoniakspuren

her, die dem Sol von seiner Bereitung mit Ammoniumkarbonat anhaften. Die Rötung ist eine andere, als die durch Aldehyde bewirkte, was aber in äusserster Verdünnung leicht übersehen werden kann.

Negativ verlaufende Nachprüfungen sind stets dem Einwand unvollkommener Ausführung ausgesetzt, was im vorliegenden Fall um so näher liegt, als *Moore* und *Webster* selbst sagen, dass sie ein Jahr lang vergeblich gearbeitet hätten, bis sie die zum Erfolg führenden Bedingungen trafen. Dann aber obliegt es dem Autor, eine so genaue Beschreibung zu liefern, dass die Wiederholung, des Versuches nicht verfehlt werden kann. Eher kann er nicht in den gesicherten Besitz der Wissenschaft aufgenommen werden.

Physikal.-chem. Labor. der Eidg. Techn. Hochschule Zürich
Juli 1922.

Polysaccharide XVII¹⁾

Beitrag zur Kenntnis des Chitins

von

P. Karrer und Alex. P. Smirnoff.

(12. IX. 22.)

Bei der durchgreifenden Hydrolyse des Chitins entstehen nach übereinstimmenden Angaben aller auf diesem Gebiete tätigen Forscher in der Hauptsache nur Glucosamin und Essigsäure²⁾. Spuren von Ameisensäure, Buttersäure und Milchsäure, die gelegentlich beobachtet wurden, lassen sich als sekundäre Zersetzungsprodukte deuten³⁾.

Die Versuche, durch partielle Hydrolyse des Chitins Einblick in dessen Konstitution zu gewinnen, haben bisher nur wenige positive

¹⁾ XVI. Mitteilung, B. 55, 2854 (1922).

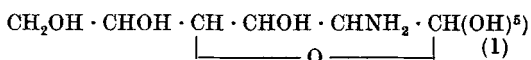
²⁾ *Ledderhose*, H. 2, 213 (1878); B. 9, 1200 (1876); *F. Tiemann*, B. 17, 241 (1884); *Hoppe-Seyler*, B. 27, 3329 (1894); *Araki*, H. 20, 508 (1895); *Emil Löwy*, Bio. Z. 23, 47 (1909); *Irvine*, Soc. 95, 564 (1909); *H. Brach*, Bio. Z. 38, 468 (1911).

³⁾ *Ledderhose*, H. 2, 213 (1878); *F. Tiemann*, B. 17, 241 (1884); *Araki*, H. 20, 506 u. ff. (1895).

Resultate gefördert. Durch vorsichtige saure Verseifung ist es *S. Fränkel* und *Agnes Kelly*¹⁾ geglückt, N-Acetylglucosamin zu fassen. Dieses wurde krystallisiert erhalten und mit synthetischem N-Acetylglucosamin identifiziert. Durch diesen Befund ist es sichergestellt, dass wenigstens ein Teil der im Chitin gebundenen Essigsäure am Stickstoff der Glucosaminreste haftet. Zweifelhaft ist die Individualität des sog. Acetyl-di-glucosamins, das *Fränkel* und *Kelly* neben dem N-Acetylglucosamin beobachteten; es ist amorph und wird von den Autoren selbst nicht für rein gehalten.

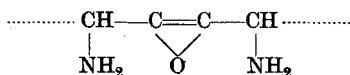
Die alkalische Spaltung des Chitins führt zu Essigsäure und Chitosan²⁾. Diese Verbindung, die dem Chitin noch nahe steht, ist gut definiert und höchstwahrscheinlich ein einheitlicher Körper; denn *O. Fürth* und *M. Russo*³⁾ haben Chitosanchlorhydrat und Chitosanbromhydrat in Sphärokrystallen darstellen können, und *E. Löwy* hat ein krystallisierendes Sulfat und Phosphat beschrieben⁴⁾. Übrigens kann Chitosan — wenn auch schwieriger — durch Hydrolyse des Chitins mit Salzsäure in der Kälte gewonnen werden.

Über die Art der Verknüpfung der einzelnen Glucosaminreste im Chitin hat man bisher nur Vermutungen äussern können; die partielle Hydrolyse, die bei manchen anderen polymeren Kohlenhydraten so grosse Erfolge zeitigte, gab, wie wir sahen, beim Chitin keine zur Lösung dieser Frage geeigneten Resultate. Es blieb daher unentschieden, ob das Acetalhydroxyl (1) des Glucosamins:



im Chitin in die Aminogruppe oder in irgend eine Hydroxylgruppe des nächsten Glucosaminrestes eingreift.

Fürth und *Russo*⁶⁾ nehmen im Chitin aldehyd-glucosidische Verkettung an:



¹⁾ M. 23, 123 (1902). Siehe auch *Th. Offer*, Bio. Z. 7, 117 (1907).

²⁾ *Hoppe-Seyler*, B. 27, 3329 (1894); *Araki*, H. 20, 508 (1895); *Rouget*, C. R. 48, 792 (1859); *O. Fürth* und *M. Russo*, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 8, 161 (1906); *Emil Löwy*, Bio. Z. 23, 47 (1909); *W. Armbricht*, Bio. Z. 95, 108 (1919).

³⁾ l. c.

⁴⁾ l. c.

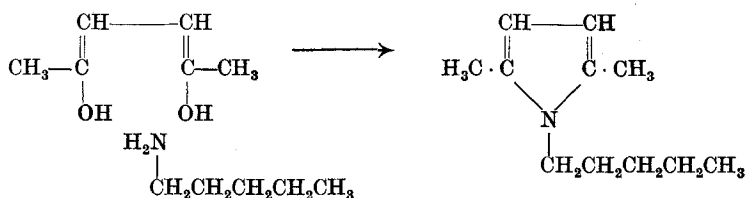
⁵⁾ γ -oxydisch formuliert. Ein Beweis für die γ -oxydische Natur des Glucosamins steht noch aus.

⁶⁾ Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathologie 8, 161 (1906).

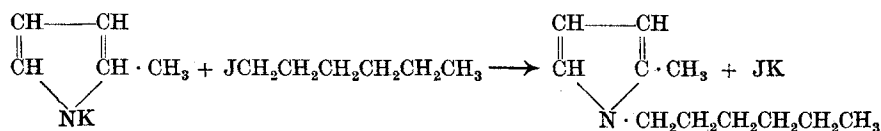
(Sdp. 190—220°)¹⁾ und 3,0 gr eines etwas weniger reinen Produktes (Sdp. 170—190°) abtrennen. Wir geben dem neuen Pyrrolkörper den Namen Chitopyrrol. Dasselbe hat die Zusammensetzung C₁₁H₁₉N, hat keine basischen Eigenschaften, gibt rote Fichtenspanreaktion, reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Kalium, und gibt sich damit als ein N-Alkylpyrrol zu erkennen. Leider gelang es weder ein krystallisiertes Pikrat, noch Styphnat oder Picrolonat aus dem Chitopyrrol darzustellen.

Aus theoretischen Erwägungen hielten wir es für möglich, dass das Chitopyrrol 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol oder 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol sei.

Um Chitopyrrol mit diesen beiden, noch unbekannten Pyrrolderivaten vergleichen zu können, haben wir sie synthetisch hergestellt. Das 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol aus Acetylaceton und n. Amylamin:



Das 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol aus 2-Methylpyrrol-kalium und n. Hexyljodid:



Beide Synthesen verlaufen mit befriedigender Ausbeute. Der Vergleich der beiden synthetischen Präparate mit Chitopyrrol zeigte, dass letzteres von 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol verschieden, dem 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol dagegen sehr ähnlich oder mit ihm identisch ist:

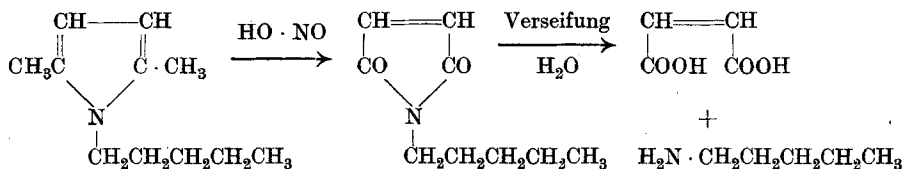
¹⁾ Man kann hieraus noch eine reinste Mittelfraktion mit dem Sdp. 200—210° herausfraktionieren; doch ergeben dann sämtliche Fraktionen gleiche analytische Daten und beim Abbau dieselben Spaltstücke. Der unscharfe Sdp. erklärt sich möglicherweise durch eine bei der Destillation schon in geringem Umfang eintretende Veränderung. (Umlagerung von N-Alkylpyrrol zu C-Alkylpyrrol?)

Chitopyrrol	2-Methyl-1-n. hexylpyrrol	2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol
<ol style="list-style-type: none"> 1. Sdp. 200—210 ° 2. Bräunt sich bei kurzem Stehen an der Luft. 3. Geruch angenehm pilzartig m. juchtenlederartigem Nebengeruch (letzterer wohl von Spuren einer Verunreinigung stammend). 4. Fichtenspanreaktion rot. 5. Gibt weder krystallisiertes Pikrat, noch Styphnat, noch Picrolonat. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sdp. 200—210 ° 2. Bräunt sich bei kurzem Stehen an der Luft. 3. Geruch angenehm pilzartig, sehr ähnlich demjenigen des Chitopyrrols, aber ohne Leder-Nebengeruch. 4. Fichtenspanreaktion rot. 5. Gibt weder krystallisiertes Pikrat, noch Styphnat, noch Picrolonat. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sdp. 225—227 ° 2. Bleibt auch bei längerem Verweilen an der Luft hell. 3. Geruch pomeranzenähnlich. 4. Fichtenspanreaktion rot. 5. Gibt weder krystallisiertes Pikrat, noch Styphnat, noch Picrolonat.

Da aber Chitopyrrol so wenig wie die beiden synthetischen Pyrrolverbindungen krystallisierte und zur endgültigen Identifizierung sich eignende Derivate gibt, so konnte seine Natur nur durch Abbau sichergestellt werden.

Chromsäure oder salpetrige Säure verwandeln Pyrrolverbindungen häufig, wie zuerst *Planche* und *Cattadori*¹⁾ bzw. *Piloty*²⁾ gezeigt haben, in Maleinimid, oder substituierte Maleinimide, wobei α -ständige Seitenketten oxydativ entfernt werden. Beim 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol, dem 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol und dem Chitopyrrol nimmt die Oxydation mit salpetriger Säure (und mit Chromsäure) einen analogen Verlauf. Die substituierten Maleinimide, die zunächst sich bilden, haben wir in allen drei Fällen ohne besondere Reinigung verseift und dabei die charakteristischen Spaltungsstücke erhalten, die, zusammen mit den Analysen der drei Pyrrolkörper, für deren Konstitution beweisend sind.

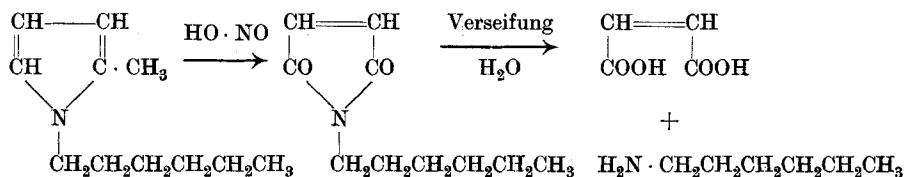
2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol ergab Maleinsäure (als Baryumsalz isoliert) und n. Amylamin:



¹⁾ G. 33, I. 402 (1903); Rendiconti Acc. Lincei 12, I, 10 (1903); 13, I. 489 (1904).

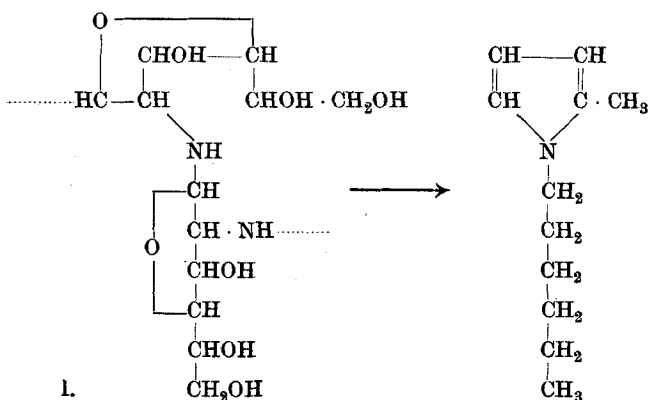
²⁾ B. 42, 4694 (1909).

Synthetisches 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol ergab Maleinsäure (als Bariumsalz isoliert) und n. Hexylamin:



Chitopyrrol lieferte unter analogen Bedingungen ebenfalls Maleinsäure (als Bariumsalz isoliert) und n. Hexylamin. Durch diese Spaltprodukte und durch die Analyse, die zur Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$ geführt hatte, ist bewiesen, dass Chitopyrrol identisch ist mit 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol. Denn das Spaltstück Maleinsäure zeigt, dass im Chitopyrrol die beiden β -Stellungen (3 und 4) unbesetzt sind; das Spaltstück n. Hexylamin beweist, dass ein n. Hexylrest am Stickstoff des Chitopyrrols haftet. Die durch die Analyse noch angezeigte Methylgruppe muss daher die α -Stellung (2-Stellung) im Chitopyrrol einnehmen.

Die normal-Hexylgruppe, die im Chitopyrrol am Stickstoff haftet, kann sich bei der Zinkstaubdestillation des Chitins nur aus einer Glucosaminmolekel gebildet haben; der übrige Teil der Chitopyrrolmolekel stammt aus einem zweiten Glucosaminrest. Die ehemaligen Glucosaminreste sind im Chitopyrrol durch Stickstoff verbunden. Daraus ist zu folgern, dass schon die Verknüpfung der einzelnen Glucosamingruppen im Chitin ebenfalls durch die Stickstoffatome vor sich geht. Die Atomgruppierung im Chitin, die bei der Destillation mit Zinkstaub zum Chitopyrrol führt, kann daher folgendermassen geschrieben werden:



In dieser Formulierung I sind absichtlich weggelassen die Acetylreste, da es unseres Erachtens noch nicht erwiesen ist, ob alle oder nur die Hälfte der Aminogruppen im Chitin acetyliert vorliegen; ferner ist willkürlich gewählt die γ -oxydische Formulierung der Glucosaminreste, und endlich soll die Formel nichts darüber aussagen, ob nicht einzelne Hydroxylgruppen unter sich anhydriert, d. h. also als Äthergruppen im Chitin auftreten.

Wie viele Komplexe I in der Chitinmolekel verbunden vorliegen, mit andern Worten die Molekulargrösse, ist unbekannt.

Die Konstitution des Chitopyrrols kann nur dann als Beweis für die Verknüpfung der Glucosaminreste im Chitin durch Stickstoffatome angesehen werden, wenn das Chitopyrrol seine Entstehung einem primären Ablösungsprozess und nicht einer sekundären Synthese verdankt. Letzteres darf sicher ausgeschlossen werden. Zunächst ist bei Destillationen mit Zinkstaub noch niemals die Synthese von N-Alkylpyrrolen beobachtet worden. Dann verläuft die Destillation von Glucosamin und von salzsaurem Glucosamin mit Zinkstaub anders als diejenige von Chitin. Pyrrolkörper treten dabei nur spurenhaf auf; ihre Menge ist viel zu klein (aus 10 gr Glucosamin kaum 1 Tropfen Öl), als dass man daran denken könnte, dieses Öl zu untersuchen. Würde Chitopyrrol seine Entstehung einer Synthese aus freien Glucosaminresten verdanken, so müsste man auch aus fertig gebildetem Glucosamin Chitopyrrol erhalten können. Und schliesslich spricht auch die — für eine Destillation mit Zinkstaub verhältnismässig befriedigende — Ausbeute, die an Chitopyrrol aus Chitin gewonnen wird, dafür, dass die Atomgruppierung, die zum Chitopyrrol führt, im Chitin vorgebildet auftritt. Streng genommen wird durch unsere Versuche nur gezeigt, dass Stickstoffverkettung der Glucosaminmolekel im Chitin vorkommt, aber nicht, dass alle Glucosaminreste auf diese Art verbunden sind. Die Ausbeuten an Chitopyrrol sind zu klein, als dass die letztere Frage entschieden werden könnte. Immerhin ist die Wahrscheinlichkeit nicht gross, dass verschiedenartige Verkettungsprinzipien im Chitin vorkommen.

Der Nachweis, dass die Glucosaminreste im Chitin durch die Stickstoffatome miteinander verbunden sind, befindet sich in bester Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten des Chitosans. Letzteres, das sich bei der Einwirkung von starken Alkalien aus Chitin bildet, steht diesem konstitutionell noch sehr nahe; es ist aus Chitin durch Abspaltung von Acetylresten entstanden, die im Chitin Aminogruppen verschlossen hatten.

Neben dem Chitopyrrol entstehen bei der Destillation des Chitins mit Zinkstaub noch kleinere Mengen höher siedender, pyrrolartiger Produkte, deren Natur bisher nicht aufgeklärt ist, ferner kleine Mengen von Basen. Unter diesen haben wir bisher festgestellt etwas Pyridin und wahrscheinlich etwas α -Picolin; letzteres wurde zwar nicht rein isoliert — die Menge war zu klein —, aber wir haben es zur Picolinsäure oxydiert und diese mittelst des charakteristischen violettblauen Kupfersalzes identifiziert. Die Bildung von α -Picolin aus Chitin ist unter Zugrundelegung der Atomgruppierung I leicht verständlich.

Experimenteller Teil.

Um das aus Chitin gewonnene Chitopyrrol mit Pyrrolen bekannter Konstitution vergleichen zu können, haben wir 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol und 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol dargestellt, deren Synthesen und Abbau zuerst geschildert werden.

Synthese von 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol.

Das dazu benötigte n. Amylamin wurde nach A. W. Hofmann¹⁾ aus n. Capronsäureamid dargestellt; es hatte den Sdp. 106—107°.

15 gr Acetylaceton wurden in ein Bombenrohr gebracht und mit 12 gr n. Amylamin versetzt. Innerhalb drei Minuten färbte sich die Mischung dunkelgelb, wobei Selbsterwärmung bis auf ca. 40° stattfand; darauf begann die Flüssigkeit sich mehr und mehr zu trüben, schliesslich bildete sich unterhalb des Öles eine Wasserschicht; das Öl rötete bereits kräftig einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan. Wir haben das Rohr jetzt zugeschmolzen und zwei Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres bestand der Inhalt aus zwei Schichten. Die untere, wässrige, wurde abgelassen, die obere mit Natriumbisulfidlösung gewaschen, über festem Kali getrocknet und rektifiziert. Bei der ersten Destillation ging das Öl grösstenteils zwischen 210 und 230° über; bei der folgenden Fraktionierung wurden 15 gr 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol vom Sdp. 225 bis 227° gewonnen, d. i. 66% der Theorie. Farbloses, beim Aufbewahren sich etwas rötlich färbendes Öl von angenehmem, pomeranzenähnlichem Geruch; Fichtenspanreaktion intensiv kirschrot. Kalium ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung.

0,00475 gr Subst. gaben 0,01395 gr CO₂ und 0,00493 gr H₂O.

0,00667 gr Subst. gaben 0,5143 cm³ N₂ (736 mm, 19°)

C ₁₁ H ₁₉ N	Ber. C 79,93	H 11,69	N 8,47 %
	Gef. „ 80,12	„ 11,60	„ 8,73 %

¹⁾ B. 15, 770 (1882).

Synthese von 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol.

Als Ausgangsmaterialien dienten hier das 2-Methylpyrrol, welches aus Pyrrol über 1-Methylpyrrol dargestellt wurde¹⁾, und n. Hexyljodid, das wir aus dem entsprechenden Alkohol gewonnen haben²⁾; der letztere war aus n. Capronsäure-äthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol dargestellt³⁾.

5 gr 2-Methylpyrrol wurden mit 2 gr Kalium in einem Kölbchen mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade zur Reaktion gebracht. Die gebildete Kaliumverbindung wusch man mit Ligroin aus und erhitze sie mit 8 gr n. Hexyljodid drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Man filtrierte von Kaliumjodid und unverbrauchtem 2-Methylpyrrolkalium ab, und destillierte; die Hauptmenge des 2-Methyl-1-n. hexylpyrrols ging bei 200—210° über (4 gr). Farbloses, sich rasch braunfärbendes Öl von aromatischem, an alternde Pilze erinnerndem Geruch. Fichtenspanreaktion intensiv kirschrot. Kalium ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung.

0,00543 gr Subst. gaben 0,01595 gr CO₂ und 0,00525 gr H₂O

0,00452 gr Subst. gaben 0,01330 gr CO₂ und 0,00464 gr H₂O

0,00817 gr Subst. gaben 0,6370 cm³ N₂ (727 mm, 21°)

0,00846 gr Subst. gaben 0,6762 cm³ N₂ (726 mm, 22°)

C₁₁H₁₉N Ber. C 79,93 H 11,60 N 8,47 %

Gef. „ 80,13; 80,27 „ 11,49 „ 8,65; 8,86 %

Oxydativer Abbau des 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrols.

a) 2 gr Base wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung mit einer Lösung von 3 gr CrO₃ in Eisessig versetzt. Man liess 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtrierte, machte vorsichtig unter Eiskühlung alkalisch (NaOH) und schüttelte dreimal mit Äther aus. Der Ätherauszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet, worauf man den Äther abdestillierte. Das zurückgebliebene, braune, stark nach Juchtenleder riechende Öl, das jedenfalls grossenteils aus dem n. Amyl-maleinimid bestand, haben wir in 50 cm³ Alkohol aufgenommen, mit einer heissen Lösung von 10 gr krystallisiertem Bariumhydroxyd, Ba(OH)₂ · 8H₂O, in 100 cm³ Wasser versetzt und vier Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Man destillierte den Alkohol ab, leitete Kohlendioxyd bis zur neutralen Reaktion ein und filtrierte

¹⁾ G. Ciamician und M. Dennstedt, B. 17, 2951 (1884); A. Pictet, B. 37, 2793 (1904).

²⁾ N. Zelinsky und E. Przewalsky, C. 1908, II, 1854.

³⁾ L. Bouveault und G. Blanc, C. R. 138, 149 (1904).

heiss vom Bariumcarbonat ab. Den Barytniederschlag kochte man zweimal mit Wasser aus, vereinigte die Filtrate und engte sie ein. Nach Beseitigung von etwas zuerst ausgeschiedenem Bariumcarbonat krystallisierten die ziemlich grossen, charakteristischen, fettglänzenden Blättchen des Bariumsalzes der Maleinsäure aus. Das Salz wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert und bei 100° getrocknet:

0,01349 gr Subst. gaben 0,00862 gr CO₂ und 0,00175 gr H₂O

0,06401 gr Subst. gaben 0,05536 gr BaSO₄

C₄H₂O₄Ba + 1H₂O Ber. C 17,83 H 1,49 Ba 51,00 %

Gef. „ 17,43 „ 1,45 „ 50,90 %

b) 5 gr 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol wurden in 100 cm³ 30-proz. Schwefelsäure suspendiert, unter sorgfältiger Eis-Kühlung tropfenweise mit 10 gr Natriumnitrit, gelöst in 30 cm³ Wasser, versetzt, und diese Mischung eine halbe Stunde stehen gelassen. Man goss nun die braune Flüssigkeit von etwas Harz ab und schüttelte dreimal mit Äther aus. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein braunes, stark riechendes Öl zurück. Man löste es in 10 cm³ Alkohol, versetzte mit einer heissen Lösung von 10 gr Bariumhydroxyd, Ba(OH)₂ · 8H₂O, in 100 cm³ Wasser, und erhitzte zur Verseifung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Hierauf destillierten wir die Flüssigkeit über freier Flamme so lange, als die überdestillierenden Tropfen noch alkalisch reagierten. Das Destillat haben wir mit Salzsäure angesäuert, bis zur Syrupdicke eingedampft und mit 5-proz. Platinchloridlösung versetzt, bis auf weiteren Zusatz keine Fällung mehr entstand. Das Platinchloriddoppelsalz wurde aus siedendem, salzsaurem Wasser umkrystallisiert. Die erste Krystallisation bestand hauptsächlich aus Ammoniumchloroplatinat; das nach diesem auskrystallisierte Salz bildete orangegelbe Blättchen, war indessen noch mit Platinsalmiak verunreinigt. Hierauf haben wir die schwefelsaure, mit Äther ausgeschüttelte Oxydationsflüssigkeit aufgearbeitet. Sie wurde mit Baryt alkalisch gemacht, wobei ein starker Geruch nach Amylamin auftrat. Man destillierte nun mit freier Flamme, solange noch die übergehenden Tropfen Lackmuspapier bläuten, und fing das Destillat in verdünnter Salzsäure auf. Diese salzsaure Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit soviel festem Kali unter Kühlung versetzt, dass ein Teil davon noch ungelöst blieb; dabei schied sich n. Amylamin als ölige Schicht ab. Man nahm es in Äther auf, schüttelte es aus der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure aus, und engte die saure Lösung auf ein kleines Volumen

ein. Hierauf wurde 5-proz. Platinchloridlösung zugegeben, bis alles Amin als Chloroplatinat gefällt war. Die abgesaugte, mit wenig Wasser gewaschene Fällung von n. Amylamin-chloroplatinat wurde aus siedendem, salzsauren Wasser umkrystallisiert: schwerlösliche, orangegelbe Blättchen von starkem Fettglanz. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,01678 gr Subst. gaben 0,6958 cm³ N₂ (723 mm, 18°)

0,06072 gr Subst. gaben 0,02001 gr Pt

C₁₀H₂₈N₂Cl₆Pt Ber. N 4,79 Pt 33,40 %

Gef. „ 4,62 „ 32,96 %

Somit lag hier das n. Amylammoniumchloroplatinat vor.

Die barytalkalischen Flüssigkeiten, aus welchen man das Amylamin ausgetrieben hatte, wurden vereinigt, und mit Kohlendioxyd bis zum Eintreten der Neutralreaktion behandelt. Die weitere Aufarbeitung geschah in der unter a) geschilderten Weise. Hierbei wurde eine Krystallisation von fettglänzenden Blättchen des maleinsäuren Bariums erhalten.

Somit führte der oxydative Abbau des 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrols, wie vorauszusehen war, zu Maleinsäure und n. Amylamin.

Oxydativer Abbau von 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol.

a) 1 gr 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol wurde in 10 cm³ Eisessig gelöst und unter Wasserkühlung mit einer Lösung von 1,5 gr Chromtrioxyd in Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden in genau der gleichen Weise aufgearbeitet, wie dies bei der Oxydation von 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol mit Chromtrioxyd angegeben ist. Auch hier wurde eine kleine Menge schöner, fettglänzender Blättchen des maleinsäuren Bariums gewonnen, welche, bei 105° getrocknet, folgende Analyse ergeben:

0,04179 gr Subst. gaben 0,03667 gr BaSO₄

C₄H₂O₄Ba + 1 H₂O Ber. Ba 51,00 %

Gef. „ 51,64 %

b) 3 gr 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol wurden in 100 cm³ 30-proz. Schwefelsäure suspendiert und unter Eiskühlung und Schütteln tropfenweise mit 5 gr Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser versetzt. Die weitere Aufarbeitung geschah in derselben Weise, wie bei der Oxydation von 2,5-Dimethyl-1-n. amylpyrrol mit salpetriger Säure. Das Chloro-

platinat des normal-Hexylamins wurde hier in kleinen, hellorange-gelben Schuppen erhalten; es war in Wasser schwer löslich. Zur Analyse wurde es im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,00371 gr Subst. gaben 0,00315 gr CO_2 (H_2O -Röhrchen zerbrochen)

0,01474 gr Subst. gaben 0,6272 cm^3 N_2 (725 mm, 20°)

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$	Ber. C	23,05	H	5,27	N	4,57 %
	Gef. „	23,14	„	—	„	4,73 %

Demnach lag das n. Hexylammoniumchloroplatinat vor.

Aus den barytalkalischen Flüssigkeiten wurde nach dem Abtreiben des n. Hexylamins in der an den früheren Beispielen geschilderten Weise das maleinsäure Barium gewonnen. Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,02516 gr Subst. gaben 0,02170 gr BaSO_4

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} + 1\text{H}_2\text{O}$ Ber. Ba 51,00 %

Gef. „ 50,75 %

Der oxydative Abbau des synthetischen 2-Methyl-1-n. hexylamins hatte somit zu Maleinsäure und normal-Hexylamin geführt.

Destillation von Chitin mit Zinkstaub.

100 cm lange Röhren aus schwerschmelzbarem Glas wurden mit einer innigen Mischung von 200 gr Zinkstaub und 10 gr gereinigtem, feingemahlenem, gesiebttem Chitin aus Hummerschalen so beschickt, dass oberhalb der Füllmasse in der Glasröhre ein sehr weiter Kanal frei blieb. Gegen das eine Ende des Rohres wurde eine 10 cm lange Schicht von reinem Zinkstaub vorgelegt; den Abschluss bildeten lose Pfropfen aus Glaswolle. Die Röhren wurden auf gewöhnliche Verbrennungsofen gelegt, und auf der einen Seite mit einem Wasserstoffentwickler, auf der anderen Seite mit zwei kleinen Waschflaschen als Vorlagen verbunden, von welchen die erste etwa 10 cm^3 Wasser, die zweite ebensoviel verdünnte wässrige Pikrinsäurelösung enthielt. An die letzte Vorlage wurde ein Brenner angeschlossen, welcher dazu diente, den durchströmenden Wasserstoff und evtl. Verbrennungsgase zu beseitigen.

Man leitete nun einen mässigen Wasserstoffstrom durch die Apparatur, zündete den Abschlussbrenner an, und destillierte, langsam von vorne beginnend, bei etwas vorgeneigtem Ofen; die Vorlagen wurden sorgfältig mit Eis gekühlt.

Das bei der Destillation sich bildende Öl blieb grösstenteils im vorderen, tief gestellten Teil des Verbrennungsrohres; ein kleinerer Teil befand sich in der ersten Vorlage, auf dem Wasser schwimmend; die zweite (mit Pikrinsäurelösung beschickte) Vorlage nahm hauptsächlich Ammoniak auf, daneben geringe Mengen verharzender Produkte.

Nach der Destillation wurde das im vorderen Teil der Röhren angesammelte hellbraune Öl in ein Gefäss abgelassen; 30 Destillationen mit insgesamt 300 gr Chitin ausgeführt, ergaben 32 gr dieses Öles.

Der Inhalt der ersten Vorlagen sämtlicher Destillationen wurde für sich gesammelt, hierauf mit Kaliumhydroxyd stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein braunes Öl zurück (5 gr), welches mit der Hauptmasse des erhaltenen Öles, den oben erwähnten 32 gr, vereinigt wurde.

Der Inhalt der zweiten mit Pikrinsäurelösung beschickten Vorlagen lieferte, stark alkalisch gemacht, keine nennenswerten Mengen mit Äther ausziehbarer Substanzen; es wurde dabei aber ziemlich viel Ammoniak freigemacht, das bei der Destillation mit Zinkstaub entstanden sein musste.

Vorversuche hatten gezeigt, dass das aus dem Chitin erhaltene Öl in überwiegender Menge aus Pyrrolkörpern und zu einem kleinen Teil aus basischen Substanzen bestand. Daher haben wir zur Aufarbeitung folgendes Verfahren benutzt.

Die Aufarbeitung des aus dem Chitin erhaltenen Rohöles.

37 gr Rohöl wurden mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und so lange mit 5-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis diese nichts mehr aufnahm. Nach dem Ablassen der schwefelsauren Lösung wurde die ätherische Schicht mit Wasser gewaschen; das Waschwasser wurde mit der schwefelsauren Lösung vereinigt (A). Die ätherische Lösung haben wir mehrere Stunden über Natriumsulfat getrocknet (B); sie gab äusserst intensiv die Fichtenspanreaktion der Pyrrole.

A. Pyridinbasen.

Die schwefelsaure Lösung A wurde unter Kühlung mit soviel festem Kaliumhydroxyd versetzt, dass sich eine ölige Schicht abschied. Diese roch stark nach Pyridinbasen; sie enthielt viel Äther, rötete den mit Salzsäure benetzten Fichtenspan, und war daher noch pyrrolhaltig. Um die Pyrrolkörper von den basischen Anteilen abzutrennen, wusch man die Schicht mit dem doppelten Volumen Wasser (Lösung A₁) und hierauf mit ebensoviel 1-proz. Schwefelsäure (Lösung A₂). Hierbei

blieb eine geringe Menge nicht basischen Öles zurück, welches intensive Pyrrolreaktion zeigte; dieses Öl wurde mit der Lösung B vereinigt.

Die wässrige Lösung A₁ haben wir mit so viel Kaliumhydroxyd versetzt, dass sich eine Ölschicht abschied. Man schüttelte sie mit Äther aus, trocknete den Auszug mit festem Kali und destillierte den Äther ab. Der intensiv pyridinähnlich riechende Rückstand gab keine Pyrrolreaktion mehr; bei der Fraktionierung (724 mm) wurden folgende Fraktionen gewonnen:

1. 120—150°: farbloses, pyridin- bzw. picolinähnlich riechendes Öl;
1 gr.
2. 150—180°: 1 gr gelbliches Öl, nach Picolin riechend.
3. 180—230°: braunrotes, dickes, jedenfalls Zersetzungsprodukte enthaltendes Öl; Geruch schwach picolinähnlich, verdünnt recht angenehm. 0,5 gr.

Orientierende Stickstoffbestimmungen ergaben für die drei Fraktionen folgende Werte:

14,67, 14,81 16,34% N; Picoline erfordern 15,05% N.

Da ein Teil der Basen bereits beim Abdestillieren mit dem Äther übergang, wurde das ätherische Destillat mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sogleich eine Fällung von Pikrat erfolgte. Nach kurzem Stehen wurde das in feinen Nadelchen auskrystallisierte Pikrat abgesaugt und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die dabei nacheinander erhaltenen zwei Krystallisationen hatten dasselbe Aussehen und die Schmelzpunkte 140 und 138°. Trotzdem liegen Mischungen verschiedener Pikrate vor (siehe unten).

Die schwefelsaure Lösung A₂ ist genau in derselben Weise wie A₁ aufgearbeitet worden. Das dabei gewonnene Gemisch von Pyridinbasen haben wir in die gleichen Fraktionen wie bei A₁ zerlegt. Diese sowie der vorher abdestillierte Äther wurden mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt; dabei krystallisierte aus dem Vorlauf und der Fraktion Sdp. 120—150° anscheinend das gleiche Pikratgemisch wie es oben erwähnt worden war. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiert, wurden goldgelbe Nadelchen von dem Smp. 137° und 138° erhalten. Die über 150° siedenden Anteile des Basengemisches lieferten mit Pikrinsäure nur eine dunkle ölige (harzige) Abscheidung.

Oxydativer Abbau der erhaltenen Pyridinbasen.

Da durch Umkrystallisierung der aus den Pyridinbasen erhaltenen Pikrate keine Trennung erzielt werden konnte, wurden die einzelnen

Pikratkrystallisationen (Smp. 137—140°) vereinigt und mit konzentrierter Salzsäure angerührt; man saugte von abgeschiedenem Trinitrophenol ab und schüttelte das Filtrat mit Äther so oft aus, bis alle Pikrinsäure entfernt war. Diese salzsaure Lösung wurde mit 10 gr Kaliumpermanganat in 200 cm³ Wasser zuerst im Wasserbade, dann auf dem Drahtnetz über einer Flamme zum Sieden erhitzt. Als nach sechs Stunden die Farbe des überschüssigen Permanganates bestehen blieb, wurde das letztere durch einige Tropfen Methylalkohol zerstört. Man filtrierte heiss vom Braunstein ab und kochte diesen noch zweimal mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate enthielten beträchtliche Menge Pyridin; sie wurden auf dem Wasserbade bis zur Hälfte eingengt, wobei der Pyridingeruch verschwand, darauf schwefelsauer gemacht und auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade eingengt, wobei man von Zeit zu Zeit das auskrystallisierte Kaliumsulfat abfiltrierte. Jetzt neutralisierten wir die Lösung mit Ammoniak, versetzten mit einer klaren, konzentrierten Lösung von Kupferacetat, wobei die Flüssigkeit tiefblau wurde, und engten ein, bis Krystallisation einsetzte. Man liess erkalten, saugte das auskrystallisierte Gemisch von Kaliumsulfat und einem violettblauen Salz ab und krystallisierte letzteres aus heissem, essigsaurem Wasser um. So wurden schwer lösliche dünne Blättchen von hell violettblauer Farbe erhalten, welche, bei 105° getrocknet, zu folgender Analyse führten:

0,00960 gr Subst. gaben 0,8036 cm³ N₂ (727 mm, 21°)

0,01080 gr Subst. gaben 0,00280 gr CuO

C ₁₂ H ₈ O ₄ N ₂ Cu	Ber. N 9,10	Cu 20,79 %
	Gef. „ 9,29	„ 20,71 %

Aus diesen Werten, welche auf das Kupfersalz einer Pyridinmonocarbonsäure stimmen, und aus der violettblauen Farbe des Salzes wurde geschlossen, es liege hier das Kupfersalz der α -Picolinsäure vor. Zum endgültigen Nachweis wurde eine kleine Menge des Salzes aus einem Glühröhrchen trocken destilliert; die an der Wandung haftenden Destillattröpfchen wurden mit Wasser ausgespült und mit Ferrosulfatlösung versetzt: sofort trat die prächtige blutrote Färbung auf, welche die Anwesenheit von α, α -Dipyridyl kundtat. Eine gleich behandelte Probe von picolinsaurem Kupfer verhielt sich genau so.

In der ursprünglichen Pikratmischung ist somit ein α -Alkylpyridin, wahrscheinlich α -Picolin, enthalten. Bei der Destillation von Chitin mit Zinkstaub bildet es sich neben sehr geringen Mengen anderer basischer Verbindungen.

B. Chitopyrrol.

Die sorgfältig getrocknete ätherische Lösung der Pyrrolkörper (B) wurde fraktioniert destilliert; nach dem Äther, welcher auch kleine Mengen von Pyrrolverbindungen mitführte, wurden folgende Fraktionen aufgefangen (725 mm):

- I. Vorlauf bis 160° (wenige Tropfen)
- II. 160—190°, 3 gr
- III. 190—225°, 3 gr
- IV. 225—250°, 3 gr
- V. 250—280°, 1,5 gr

Im Kolben blieben etwa 4 gr schwarzes, zähes Öl. Man vereinigte die Fraktionen II, III und IV und destillierte von neuem; dabei gingen die Basen wie folgt über:

- 1. 170—200°, 4,5 gr, hellgelb
- 2. 200—230°, 3 gr, braungelb
- 3. 230—250°, 1 gr, braun

Der Geruch der Fraktionen 1 und 2 erinnerte sehr an 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol, war jedoch durch ein starkes, juchtenlederartiges Emphyreuma verdeckt. Die beiden Fraktionen 1 und 2 wurden wieder vereinigt und nochmals rektifiziert, dabei wurden folgende neue Fraktionen aufgefangen:

- A. 170—190°, 3 gr, gelblich
- B. 190—220°, 3,5 gr, gelb
- C. (Kolbenrückstand), ca 1 gr, braun

Wie die Analysen zeigen, haben die Fraktionen A und B die gleiche Zusammensetzung $C_{11}H_{19}N$. Die beiden haben denselben, an alternde Pilze erinnernden Geruch, wie 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol, jedoch nicht so rein. Gleich dem genannten synthetischen Pyrrolkörper werden sie rasch braun; Kalium wird durch sie nicht angegriffen. Offenbar liegt hier ein und dasselbe 2-Methyl-1-n. hexylpyrrol in verschiedenen Reinheitsgraden vor. Die Fraktion vom Siedepunkt 190—220° ist die einheitlichste Fraktion, ihre Siedepunktsbreite nur wenig grösser als diejenige des synthetischen Materials.

- A. 0,00672 gr Subst. gaben 0,01975 gr CO_2 und 0,00655 gr H_2O
0,00941 gr Subst. gaben 0,7154 cm^3 N_2 (723 mm, 19°)
- B. 0,00730 gr Subst. gaben 0,02142 gr CO_2 und 0,00732 gr H_2O
0,00750 gr Subst. gaben 0,552 cm^3 N_2 (726 mm, 19°)

$C_{11}H_{19}N$	Ber.	C 79,93	H 11,60	N 8,47 %
	Gef. A. „	80,18	„ 10,91	„ 8,45 %
	Gef. B. „	80,05	„ 11,22	„ 8,20 %

Oxydativer Abbau von Chitopyrrol.

a) 3 gr unreines Chitopyrrol, Frakt. 170—190°, wurden in 30 cm³ 20-proz. Schwefelsäure suspendiert und unter Eiskühlung vorsichtig mit einer konzentrierten Lösung von 6 gr Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Nach einer halben Stunde wurde die tiefbraune, sehr wenig verharzte Lösung so oft mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser dabei nur schwach gelb wurde. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen, bis die salpetrige Säure entfernt war, hierauf mit Natriumsulfat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers blieb im Kolben ein braunes, intensiv juchtenlederartig riechendes Öl, welches neutral reagierte und keine Pyrrolreaktion zeigte, wohl das N-Hexylmaleinimid enthaltend. Dieses Öl wurde mit einer heissen Lösung von 10 gr kryst. Bariumhydroxyd, Ba(OH)₂ · 8H₂O (in 60 cm³ Wasser), übergossen und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler zwei Stunden lang zur Verseifung erhitzt. Hierauf destillierte man mit freier Flamme am absteigenden Kühler, solange die überdestillierenden Tropfen noch alkalisch reagierten. Das Destillat enthielt eine geringe Suspension von terpenartig riechendem Öl, welches keine basischen Eigenschaften besass und sehr wahrscheinlich aus einer Verunreinigung stammt, die in dieser niedrigst siedenden Chitopyrrolfraktion noch enthalten gewesen war. Die wässrige Lösung wurde von diesem Öl im Scheidetrichter getrennt, durch ein nasses Filter gegossen, mit Salzsäure schwach angesäuert und ausgeäthert. Die abgelassene wässrige Lösung haben wir nun stark alkalisch gemacht, indem wir darin festes Kali auflösten, und zweimal mit reichlichen Mengen Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde durch ein trockenes Filter gegossen, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert und im Wasserbade eingedampft, bis ein stark saurer, syrupöser Rückstand verblieb. Dieser wurde mit einer 5-proz. Lösung von Platinchlorid so lange tropfenweise versetzt, als noch eine Fällung sich bildete. Die letztere haben wir abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, in siedendem, salzsäurehaltigem Wasser in der Siedehitze gelöst und rasch filtriert: sofort bildeten sich schuppenförmige Krystalle eines hellorangegelben Chloroplatinates. Das Salz wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Dampfschrank getrocknet.

0,00517 gr Subst. gaben 0,00444 gr CO₂ und 0,00246 gr H₂O

0,00661 gr Subst. gaben 0,2842 cm³ N₂ (731 mm, 21°)

0,01855 gr Subst. gaben 0,00581 gr Pt.

C ₁₂ H ₃₂ N ₂ Cl ₆ Pt	Ber. C 23,53	H 5,27	N 4,57	Pt 31,88 %
Gef. „	23,43	„ 5,32	„ 4,80	„ 31,33 %

Somit liegt ein Dihexylaminchloroplatinat vor: $(C_6H_{13}NH_2)_2PtCl_6$. Die mit Äther ausgeschüttelte schwefelsaure Oxydationsflüssigkeit wurde mit festem, pulverisiertem Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, alkalisch gemacht, mit der Lösung von 10 gr Bariumhydroxyd, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, in 60 cm³ heissem Wasser versetzt und in der bei der Beschreibung des synthetischen Chitopyrrols geschilderten Weise weiterbehandelt. Dies führte auch hier zur Isolierung eines, in hellorange gelben kleinen Blättchen krystallisierenden Chloroplatinates, welches mit dem oben beschriebenen Dihexylamin-chloroplatinat identisch war.

0,01675 gr Subst. gaben 0,00537 gr Pt

$C_{12}H_{32}N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 31,88 %

Gef. „ 32,06 %

Die beiden barytalkalischen Flüssigkeiten, aus welchen man das Hexylamin abdestilliert hatte, wurden vereinigt und mit Kohlendioxyd bis zum Eintreten der neutralen Reaktion behandelt. Man erhitzte nun zum Sieden, saugte vom Bariumcarbonat und Bariumsulfat rasch ab, kochte den Barytniederschlag dreimal mit Wasser aus, filtrierte und vereinigte alle Filtrate. Beim Einengen derselben erfolgten zuerst wiederholt Abscheidungen von geringen Mengen Bariumcarbonat, welches sich als Bicarbonat in Lösung befunden hatte; schliesslich begann die Krystallisation von fettglänzenden Blättchen, welche, einmal ausgeschieden, auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich waren. Sie wurden abgetrennt und in siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Schöne, glänzende Blättchen von maleinsaurem Barium. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0,01379 gr Subst. gaben 0,00876 gr CO₂ und 0,00168 gr H₂O

0,04468 gr Subst. gaben 0,03871 gr BaSO₄

$C_4H_2O_4Ba + 1H_2O$ Ber. C 17,83 H 1,49 Ba 51,00 %

Gef. „ 17,33 „ 1,36 „ 50,95 %

b) 2 gr Chitopyrrol, Frakt. 190—220°, wurden in 20 cm³ 20-proz. Schwefelsäure suspendiert und unter Eiskühlung mit einer konzentrierten Lösung von 4 gr Natriumnitrit versetzt. Es wurde hier ganz analog wie bei a) verfahren; die Ergebnisse waren dieselben, nur beobachtete man hier — da die reinste Chitopyrrolfraktion abgebaut wurde — kein terpenartig riechendes Nebenprodukt. Die in schönen Blättchen erhaltenen Chloroplatinate des Hexylamins erwiesen sich untereinander und mit den oben beschriebenen identisch.

1. Das Chlorplatinat aus der Oxydationsflüssigkeit

0,00766 gr Subst. gaben 0,00661 gr CO₂ und 0,00374 gr H₂O

0,02415 gr Subst. gaben 0,00763 gr Pt

C₁₂H₃₂N₂Cl₆Pt Ber. C 23,53 H 5,27 Pt 31,88 %

Gef. „ 23,54 „ 5,46 „ 31,60 %

2. Das Chlorplatinat aus dem ätherischen Auszug

0,01797 gr Subst. gaben 0,00566 gr Pt

Gef. Pt 31,50 %

In der gleichen Weise, wie in den oben angegebenen Fällen, wurde das maleinsäure Barium auch hier isoliert.

0,04484 gr Subst. gaben 0,03875 gr BaSO₄

C₄H₂O₄Ba + 1H₂O Ber. Ba 50,99 %

Gef. „ 50,85 %

Da das Chlorplatinat des Amins aus Chitopyrrol keinen scharfen Schmelz- resp. Zersetzungspunkt besitzt, und zur Identifizierung daher nicht verwertbar ist, haben wir einen kleinen Teil des aus dem Chitopyrrol erhaltenen Hexylamins in das Picrolonat verwandelt. Zu diesem Zweck wurde die wässrige Lösung des Hexylamins mit wässriger Picrolonsäurelösung versetzt, wobei sich die Mischung stark trübte. Nach einigen Minuten begann die Ausscheidung von feinen, grünlich-gelben Nadelchen des Picrolonats; sie wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Dampfschrank getrocknet. Smp. 188—189°, Sinterung bereits von 186° an. Eine Mischprobe des Salzes mit dem gleichartig bereiteten, gleich aussehenden Picrolonat von synthetischem n. Hexylamin schmolz ebenfalls bei 188—189°, ebenso das Picrolonat des synthetischen n. Hexylamins allein. Damit ist der Nachweis geleistet, dass das Hexylamin aus dem Chitopyrrol **normal**-Hexylamin ist.

Darstellung von n. Hexylamin.

6 gr aus n. Capronsäureamid dargestelltes Capronitril¹⁾ wurden in 100 cm³ abs. Alkohol gelöst und mit 12 gr Natrium in Scheiben allmählich versetzt, wobei man zuletzt bis zum Sieden erhitzte. Als das Natrium völlig aufgezehrt war, setzte man 100 cm³ Wasser hinzu und destillierte, solange noch die übergelenden Tropfen alkalisch reagierten. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert. Man engte nun bis zur Hautbildung ein und versetzte

¹⁾ L. Henry, C. 1905, II, 214.

den syrupösen Rückstand mit einem Überschuss von 50-proz. Kalilauge. Die ölig abgeschiedene Base wurde abgetrennt, mit Äther verdünnt, mit wenig Wasser gewaschen, über festem Kali getrocknet, durch ein trockenes Filter gegossen und destilliert. Das Amin ging bei 128—130° über; Ausbeute 3,5 gr. Der Geruch des n. Hexylamins ist völlig gleich wie derjenige des Amins, das beim Chitopyrrolabbau erhalten wird; die Chloroplatinate haben dasselbe Aussehen; Styphnate der beiden Basen sind schwer löslich und fallen sofort aus, sie sind jedoch schlecht ausgebildet; Picrolonate sind identisch (siehe oben).

Destillation von Glucosamin mit Zinkstaub.

5 gr Glucosamin (Base) wurden mit 200 gr Zinkstaub innig gemischt und im Wasserstoffstrom aus einem Verbrennungsrohr destilliert, an welches zwei mit etwas Wasser beschickte, in Eis gekühlte Vorlagen angeschlossen waren. Man konnte beträchtliche Verkohlungen im Rohr beobachten; der vordere Teil des Rohres war mit kaum wahrnehmbaren Spuren einer öligen Substanz beschlagen, welche Pyrrolreaktion (Fichtenspan) zeigte. Das Wasser in den Vorlagen enthielt eine beträchtliche Menge Ammoniak und Spuren von Pyridinbasen.

Destillation von salzsaurem Glucosamin mit Zinkstaub.

10 gr Salz wurden mit 200 gr Zinkstaub innig verrieben und wie oben destilliert. Auch hier verkohlte das Salz im Rohr fast völlig. Der vordere Teil des Rohres enthielt nach der Destillation äusserst geringe Mengen eines den Fichtenspan rötenden Öles, während im Wasser der Vorlagen grössere Mengen Ammoniak und Spuren Pyridinbasen festgestellt wurden.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntniss der Korksubstanz

von

P. Karrer, J. Peyer und Zorka Zega.

(12. IX. 22.)

In der Substanz der Korkmembranen findet man höhere Alkohole¹⁾ (Cerin, Friedelin), ferner grosse Mengen von Fettsäuren und Oxyfettsäuren²⁾ (Phellonsäure, Suberinsäure, Phloionsäure u. a.). „Im übrigen sind unsere Kenntnisse über Verkorkung so lückenhaft, dass es z. B. noch zweifelhaft ist, ob Cellulose, und welche Kohlenhydrate überhaupt, in Korkschiechten vorhanden sind“³⁾.

*Döpping*⁴⁾ hielt eine, bei der Salpetersäurezersetzung des Korkes sich abscheidende, unlösliche Substanz für Cellulose, ohne diese zu charakterisieren. *Mulder*⁵⁾ verneinte ein Jahr später, dass Cellulose im Kork vorhanden sei, und gab an, dass die Jodreaktion der Cellulose bei Kork negativ ausfalle. Nach der Verseifung des Korkes von Kartoffeln erhielt *Payen*⁶⁾ einen in Kupferoxydammoniak löslichen Rückstand, der aus Cellulose bestehen sollte. An ähnlichen, der Verseifung mit Säuren und Laugen unzugänglichen Resten der Korksubstanz stellten *Wiesner*⁷⁾ und *Haberlandt*⁸⁾ eine leichte Bläuung mit Jodschwefelsäure fest, was auf Cellulose zu deuten schien.

¹⁾ *Chevreul*, A. Ch. Ph. **96**, 141 (1815); *Boussingault*, C. R. **2**, 77 (1836); A. **19**, 310 (1837); *O. Döpping*, A. **45**, 286 (1843); *M. Siewert*, J. pr. **104**, 118 (1863); *H. Kügler*, Archiv d. Pharm. **222**, 217 (1884); *C. Istrati* und *A. Ostrogovich*, C. R. **128**, 1581 (1899); Bl. [3] **7**, 164 (1899); *H. Thoms*, Pharm. Zentralhalle **39**, 699 (1898); *F. Scurti*, Ann. Staz. Chim. Agrar. Roma (II) **6**, 40, 53.

²⁾ *Chevreul*, A. Ch. **96**, 141 (1815); **62**, 313 (1807); *Schweigg.* Journ. **16**, 323 (1816); *Brandes*, Schweigg. Journ. **32**, 303 (1821); *Boussingault*, C. R. **2**, 77 (1836); Journ. Chim. et Pharm. [2] **2** (1836); *Döpping*, A. **45**, 286 (1843); *Siewert*, Zt. gesamt. Naturw. **30** (1867); J. pr. **104**, 118 (1863); *Kügler*, Arch. Pharm. **22**, 217 (1884); B. **17**, Ref. 213 (1884); *E. Gilson*, La Cellule, **6**, 87 (1890); *Flückiger*, Arch. Pharm. **228**, 690 (1890); *H. Thoms*, C. **1898**, II, 1102; *M. v. Schmidt*, M. **25**, 277, 302 (1904); **31**, 347 (1910); *H. Freund*, Pharm. Zentralhalle **55**, 547, 573, 595, 624 (1914); *Scurti* und *Tommasi*, Ann. Staz. Chim. Agrar. Roma (II) **6**, 40, 53, 67; **9**, 145 (1917–1920).

³⁾ *Czapek*, Biochemie der Pflanzen. II. Auflage, 1913, Bd. I, S. 695.

⁴⁾ A. **45**, 286 (1843).

⁵⁾ *Physiol. Chem.* **1844**, 507.

⁶⁾ C. R. **1868**.

⁷⁾ Zitiert nach *Czapek*, l. c. S. 696.

⁸⁾ *Österr. bot. Ztschr.* **1874**, Nr. 8.

Nach Höhnel¹⁾ sind in den Korkzellen neben Suberinlamellen auch Celluloselamellen vorhanden, und Frémy und Urbain²⁾ vermuten im Kork etwa 12% Cellulose; eine Charakterisierung derselben ist auch von diesen Autoren nicht gegeben. Ebenso wenig gestützt ist die Behauptung Kügler's³⁾, dass der Kork 22% Cellulose enthalte. Während E. Gilson⁴⁾ auf Grund der mit Chlorzinkjod am Kork beobachteten Färbungen die Anwesenheit von Cellulose als erwiesen erachtete, hat van Wisselingh⁵⁾, gestützt auf eine Violettfärbung, die er mit Jod in Kaliumjodid allein an der mit Lauge und Chromsäure vorbehandelten Korkrestsubstanz erzielte, das Vorliegen von Cellulose verneint. Erst Geza Zemplén⁶⁾ verdankt man einen Versuch, die allenfalls im Kork vorkommenden Kohlenhydrate exakt zu charakterisieren. Nach der Verseifung des Korks mit Lauge konnte er einen Rückstand gewinnen, der in Kupferoxydammoniak löslich war. Das aus der Kupferoxydammoniaklösung durch Ansäuern wieder ausgefällte Kohlenhydrat lieferte nach der Totalhydrolyse einen reduzierenden Zucker; er konnte aber nach der Methode von Franchimont nicht in Cellobiose-octacetat verwandelt werden, so dass Zemplén die Ansicht ausspricht, die Korksubstanz enthalte zwar ein in den äusseren Eigenschaften der Cellulose ähnliches, aber von dieser verschiedenes Kohlenhydrat.

Da die Korksubstanz in mehrfacher Beziehung Interesse bietet, so haben wir, in Weiterführung unserer Untersuchungen über Kohlenhydrate, auch den Kork besser zu charakterisieren versucht. Wir berichten heute über dessen Kohlenhydrate.

Wenn man die Korkalkohole Cerin, Friedelin mit einem indifferenten Lösungsmittel dem Kork entzieht und diesen hierauf durch wiederholtes Erwärmen mit 3-proz. alkoholischer Kalilauge verseift, so gehen die verschiedenen Fettsäuren und Oxyfettsäuren vollständig in Lösung und es bleibt ein Rückstand, der ungefähr 8% des Gewichtes vom angewandten luftgetrockneten Kork beträgt.

Wird diese Masse jetzt mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Zinkchlorid $\frac{1}{4}$ Stunde auf 50—60° erwärmt, so geht ein Teil davon in Lösung. Durch Eingiessen der filtrierten Essigsäure-anhydrid-

¹⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. **76**, I, 527 (1877).

²⁾ Journ. Pharm. et Chim. [5] **5**, 113 (1883).

³⁾ Arch. d. Pharm. **22**, 217 (1884); B. **17**, Ref. 213 (1884).

⁴⁾ La Cellule **6**, 63 (1890).

⁵⁾ Arch. Néerland. **12**, I (1888); **26**, 305 (1893).

⁶⁾ H. **85**, 173 (1913); C. **1892**, II, 516.

flüssigkeit in Wasser bekommt man einen Niederschlag, der nur sehr schwach gelblich gefärbt ist. Wiederholt man hierauf die Operation, d. h. zieht man den Korkrückstand ein zweites und drittes Mal in gleicher Art mit Essigsäure-anhydrid-Zinkchlorid aus, so kann man noch weitere Mengen dieses Acetylproduktes isolieren. Die zweiten und dritten Fällungen sind aber meist dunkler. Insgesamt erhielten wir 12,1 gr Acetylverbindung aus 35 gr Korkrückstand, entsprechend 12,1 gr Acetylprodukt aus 430 gr unverseiftem Kork.

Das so gewonnene Acetylprodukt ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in einer Mischung von Chloroform und Alkohol; es hat somit dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie Acetylcellulose. Es reduziert *Fehling'sche* Lösung nicht, liefert aber bei der Hydrolyse Traubenzucker; dieser wurde als Osazon isoliert. Nach der Hydrolyse mit sehr konz. Salzsäure (nach *Willstätter-Zechmeister*) wurden ca. 72% Zucker (auf Glucose berechnet) nachgewiesen. Das Acetylderivat dreht in einer mit 10% Alkohol versetzten Chloroformlösung das polarisierte Licht links. Wir fanden:

- $[\alpha]_D$ für die erste, reinste Fraktion = $-21,2^{\circ}$ bis $-22,1^{\circ}$
- $[\alpha]_D$ für die zweite, unreinere Fraktion = $-14,9^{\circ}$
- $[\alpha]_D$ für die dritte, unreinste Fraktion = noch schwächer linksdrehend.

Nach *Ost*¹⁾ zeigen die besten „Cellulose-triacetate“ die spezifische Drehung von -20° bis -23° . Demnach lag die Möglichkeit vor, dass in unserer ersten Acetylkörper-Fraktion ziemlich reines, in den anderen Fraktionen stärker verunreinigtes „Cellulose-triacetat“ vorhanden war.

Wir versuchten hierauf, durch Acetolyse mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure bei 105° nach dem Verfahren von *Franchimont* das Acetylprodukt in Cellobiose-octacetat zu verwandeln, machten hierbei aber genau dieselbe Erfahrung wie *Zemplén* am Korkrückstand²⁾; ein krystallisiertes Acetylprodukt liess sich nicht isolieren. Wir schrieben den Misserfolg dem Umstand zu, dass das zur Acetolyse verwendete Ausgangsprodukt nicht reine, sondern andere Stoffe enthaltende Acetylcellulose gewesen ist, und die optimalen Hydrolysenbedingungen für solche Mischungen von den für reine Cellulose ermittelten verschieden sind. Daher setzten wir mit unserem Acetylkörper eine Acetolyse bei gewöhnlicher Temperatur ($15-18^{\circ}$) nach dem Verfahren von *Ost*

¹⁾ Z. ang. Ch. **1912**, II, 1467; **1919**, I. 66, 76, 82.

²⁾ H. **85**, 173 (1913).

und *Madsen*¹⁾ an. Jetzt gelang uns die Isolierung krystallisierter Octacetyl-cellobiose unschwer. Die Ausbeute war aber sehr gering.

Schliesslich unterwarfen wir den nach der Verseifung des Korks erhaltenen Rückstand der Einwirkung von Acetylbromid in derselben Art wie *P. Karrer* und *Widmer* die reine Cellulose²⁾. Dabei bildete sich Acetobromcellobiose, die wir bei der fraktionierten Krystallisation des Reaktionsproduktes aus Chloroform-Ligroïn Mischung als einzige krystallisierende Substanz fassen konnten. Aber auch hier war die Ausbeute sehr klein; dabei ist allerdings zu bemerken, dass auch aus reiner Cellulose durch direkte Acetylbromidsplaltung nur wenige Prozente Heptacetyl-bromcellobiose gefasst werden können.

Durch die mitgeteilten Befunde ist der Beweis erbracht, dass Cellulose im Kork enthalten ist; andererseits ist es — da Cellobiose-derivate nur in kleiner Menge isoliert werden konnten — in Übereinstimmung mit der Auffassung von *Zemplén* sehr wahrscheinlich, dass neben ihr noch andere Kohlenhydrate im Kork vorkommen; vielleicht handelt es sich um Abbau- und Umwandlungsprodukte der Cellulose (partiell oxydierte Cellulose), vielleicht um fernerstehende Substanzen. Die Gesamtmenge der aus unserem Kork extrahierbaren Kohlenhydrate (berechnet auf Acetyl-freies Produkt) betrug ca. 1,6 % der lufttrockenen Korksubstanz.

Von Interesse ist die Frage, ob und allenfalls wie die Fettsäuren des Korks mit der Cellulose und den möglicherweise noch vorhandenen anderen Kohlenhydraten im Kork verbunden sind. Über den Aufbau der Korksubstanz sind im Laufe der Jahre verschiedene Auffassungen vorgebracht worden. *M. v. Schmidt* hat den Kork als ein unlösliches, aus Anhydriden und Polymerisationsprodukten gesättigter und ungesättigter Fettsäuren und Oxyfettsäuren bestehendes Produkt betrachtet; *K. Hess*³⁾ sprach neuerdings die Vermutung aus, die Fettsäuren des Korkes könnten zum Teil unmittelbar veresternd in die Kohlenhydrate des Korks eingetreten sein — „Zuckerfette“ —, und auch *A. Grün* und *F. Wittka*⁴⁾ glauben, dass Cellulose-ester höherer Fettsäuren wahrscheinlich Bestandteile der verkorkten und cutinierten Zellhäute und Membranen sind.

Wir haben versucht, durch Erwärmen von zerkleinertem, unvorbehandeltem, unverseiftem Kork mit Essigsäure-anhydrid und

¹⁾ *Madsen*, Diss. Hannover 1917.

²⁾ *Helv.* **4**, 174 (1921).

³⁾ *B.* **54**, 504 (1921).

⁴⁾ *Z. ang. Ch.* **1921**, I, 645.

Zinkchlorid diesem die Kohlenhydrate als Acetylkörper zu entziehen. Dies gelingt unschwer. Man erhält eine Masse, die, nach dem Auslaugen mit warmem Alkohol, ganz ähnliche Eigenschaften hat, wie das Acetylprodukt, das wir aus dem nach der Verseifung des Korkes übrig gebliebenen Rückstand isoliert hatten, allerdings dunkler aussieht. Sie lässt sich mit starken Säuren zu Glucose hydrolysieren, dreht das polarisierte Licht links. Im ganzen wurden 2,45 gr aus 100 gr unverseiftem Kork erhalten, prozentual ungefähr gleich viel wie aus dem mit Alkali verseiften Kork. Die Kohlenhydrate des Korkes lassen sich somit nahezu vollständig durch Essigsäure-anhydrid dem unverseiften Kork entziehen. Dessen Eigenschaften werden hierbei nicht wesentlich verändert: er bleibt unlöslich und neutral, zeigt alle bekannten Kork Eigenschaften. Man kann daher den Kohlenhydraten eine wesentliche Rolle im Korkaufbau schwerlich zuerkennen. Das Essigsäure-anhydrid entzieht dem Kork auch eine kleine Menge Fettsäuren, indessen kaum mehr, als indifferente Lösungsmittel, wie Äther oder Chloroform; es ist daher auch nicht wahrscheinlich, dass bei der Essigsäure-anhydridextraktion eine Umesterung vor sich geht.

Es schien uns auf Grund von Erfahrungen, die wir auf einem anderen Gebiet gesammelt hatten, nicht wahrscheinlich, dass vollkommen mit Fettsäure veresterte Cellulose Eigenschaften besitzen könnte, wie wir sie für Kork als typisch betrachten. *A. Grün* und *F. Wittka* haben kürzlich mitgeteilt, dass sich in die strukturierte Cellulose auf den Komplex $C_6H_{10}O_5$ zwei Fettsäurereste („Distearate, Dilaurate“ bzw. „Tetra-ester“) einführen lassen. Aus Kupferoxyd-ammoniak umgefällte, feingesiebte Cellulose kann man mit Fettsäurechloriden und Chinolin vollständig acylieren. Es wurde so z. B. die Hexapalmityl-cellulose $C_{12}H_{14}O_{10}(COC_{15}H_{31})_6$ dargestellt. Diese ist spielend löslich in Chloroform und steht schon in diesem Punkt dem Kork fern. In Wasser löst sie sich selbstverständlich nicht, ebenso wenig in Ligroin, Äther oder Alkohol¹⁾. Einige andere, vollkommen mit höheren Fettsäuren veresterte Cellulose- und Stärke-abkömmlinge sollen später beschrieben werden.

Auch Fettsäure-ester anderer Anhydrozucker lassen sich leicht bereiten. Die Tripalmitin- und Tristearin-ester des Lävoglucosans krystallisieren sehr schön. Sie besitzen analoge Löslichkeitsverhältnisse wie die Tripalmityl-cellulose. Über ihre Darstellung und Eigenschaften sind die Angaben im experimentellen Teil dieser Abhandlung einzusehen.

¹⁾ Die Löslichkeitsverhältnisse sind also ähnliche, wie diejenigen der Acetylcellulosen und anderer vollständig acylierter Celluloseabkömmlinge.

Experimenteller Teil.

Zur Entfernung von Cerin, Friedelin und andern leicht löslichen Stoffen wurden Chargen von je 1 kg Kork in einem Extraktionsapparate dreimal mit je 5 Liter Äther, hernach mit 5 Liter Chloroform und endlich noch dreimal mit je 8 Liter Alkohol extrahiert.

Hierauf haben wir 1250 gr so extrahierten, lufttrockenen Kork in Portionen von 250 gr mit je 3 Liter 3-proz. alkoholischer Kalilauge zur Verseifung sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht; vom Ungelösten wurde heiss abfiltriert, der Rückstand ein zweites und schliesslich ein drittes Mal mit 3-proz. alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze ausgezogen.

Es blieb ein dunkelgefärbter Rückstand übrig. Um ihn von Lignin zu befreien, wurde er mit 3 Liter 5-proz. Natriumbisulfitlösung unter ständigem Einleiten von Schwefeldioxyd vier Stunden lang gekocht. Der unlösliche Korkrückstand hellte hierbei auf. Wir unterwarfen ihn jetzt nochmals einer Extraktion mit 3-proz. alkoholischer Kalilauge in der Hitze, schlossen daran eine zweite, gleich ausgeführte Extraktion mit Natriumbisulfitlösung, kochten ihn dann mit 3 Liter reinem Wasser, schliesslich mit 3 Liter Alkohol aus, und trockneten an der Luft. Ausbeute: 100 gr Korkrückstand A (lufttrocken) aus 1250 gr unverseiftem Kork.

Extraktion des Korkrückstandes A mit Essigsäure-anhydrid-Zinkchlorid.

35 gr Korkrückstand A wurden mit 400 gr Essigsäure-anhydrid und 24 gr Zinkchlorid eine Viertelstunde auf 60—70° erwärmt. Man nutschte hierauf heiss ab. Beim Eingiessen des Filtrates in Wasser fiel ein fast weisser amorpher Niederschlag aus, dessen Menge nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen 1,4 gr betrug. Der von Essigsäure-anhydrid nicht gelöste Anteil des Korkrückstandes wurde ein zweites, drittes, viertes und fünftes Mal in gleicher Weise mit Essigsäure-anhydrid-Zinkchlorid ausgezogen. Die Acetylprodukte, die man dabei gewann, waren von einer Extraktion zur anderen dunkler und unreiner; ihre Menge betrug:

II. Extrakt 5,0 gr

III. Extrakt 2,7 gr,

IV. Extrakt 2,0 gr

V. Extrakt 1,0 gr

Zusammen waren somit aus 35 gr Korkrückstand A, 12,1 gr acetylierte Kohlenhydrate erhalten worden.

Die Polarisation der I. Fraktion in Chloroform, dem 10% absoluter Alkohol beigemengt war, ergab:

0,2000 gr Subst. Gesamtgewicht der Lösung 22,8292 gr

$d = 1,40$; Rohrlänge 0,5 dm; $\alpha_D^{18} = -0,130^\circ$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,130 \cdot 22,8292}{0,5 \cdot 1,4 \cdot 0,2000} = -21,2^\circ$$

Die II. Fraktion drehte das polarisierte Licht schon bedeutend schwächer links:

0,2027 gr Subst. Gesamtgewicht der Lösung 20,015 gr

$d = 1,40$; Rohrlänge 0,5 dm; $\alpha_D^{18} = -0,105^\circ$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,105 \cdot 20,015}{0,5 \cdot 1,4 \cdot 0,2027} = -14,9^\circ$$

Die höheren Fraktionen wiesen ebenfalls kleine Linksdrehung auf, deren Grösse sich indessen genau nicht feststellen liess, da die Lösungen sehr dunkel waren.

Um über die Natur des Acetylkörpers, den wir aus dem Korkrückstand A extrahiert hatten, weiteren Aufschluss zu erhalten, wurde dieser folgenden Umsetzungen unterworfen:

1. 1,82 gr (entsprechend 1 gr Cellulose unter der Voraussetzung, dass im wesentlichen Acetylcellulose vorlag) wurden mit 100 cm³ Salzsäure (Dichte 1,23) nach *Willstätter-Zechmeister* hydrolysiert.

- a) 5 cm³ dieser Lösung (der Hauptmenge nach 20 Stunden entnommen) gaben, nach der erforderlichen Verdünnung mit Wasser und Neutralisation mit Soda, bei der Reduktion *Fehling'scher* Lösung 0,0878 gr CuO. Dies entspricht, auf Glucose berechnet, 0,0358 gr Traubenzucker. Im hydrolysierten Acetylprodukt mussten daher ungefähr 72% Zucker enthalten sein. Wahrscheinlich ist dieser Wert noch zu niedrig, da das unreine Material schwerlich einer so glatten Aufspaltung zugänglich sein dürfte wie reine Cellulose.
- b) Der Rest der salzsauren Hydrolysenflüssigkeit wurde mit Eiswasser verdünnt, die Säure durch Zusatz fester Soda abgestumpft. Nach dem Zusatz von 15 gr Natriumacetat und 10 gr salzsaurem Phenylhydrazin schied sich beim Erwärmen der Flüssigkeit ein Osazon ab, das aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bei 204° schmolz und in einer Mischprobe mit Glucosazon (Smp. 205°) den Schmelzpunkt 205° hatte. Somit lag Glucosazon vor.

2. 1,4 gr des aus dem Korkrückstand A extrahierten Acetylproduktes wurden in ein Gemisch von 5 cm³ Essigsäure-anhydrid und 0,8 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen. Innerhalb 20 Stunden trat Lösung ein; die Flüssigkeit hatte dann eine tiefbraune Farbe. Sie wurde zehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Krystallisation trat nicht ein. Man goss jetzt auf Eiswasser, nutschte den ausgefallenen Niederschlag ab und krystallisierte ihn, nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, aus Alkohol um. Dabei resultiert eine kleine Menge in Nadeln krystallisierende Octacetyl-cellobiose. Smp. 221°. Mischschmelzpunkt mit einem anderen Octacetyl-cellobiosepräparat 221°. Ausbeute nur 0,05 gr reines Produkt.

Acetobromcellobiose aus Korkrückstand A.

5 gr des lufttrockenen Korkrückstandes A wurden in kleinen Portionen in 20 cm³ Acetylbromid eingetragen. Nach zwei Stunden wurde nochmals dieselbe Menge Acetylbromid zugefügt und die Masse unter Feuchtigkeitsausschluss 20 Stunden bei 15° stehen gelassen. Es geht nur ein sehr geringer Anteil des Korkrückstandes in Lösung. Man filtriert durch Glaswolle und giesst das Filtrat in Eiswasser. Den ausgefallenen Niederschlag haben wir abgenutscht, mit Wasser gewaschen, in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung versetzten wir zum Trocknen mit etwas Calciumchlorid, hierauf fügte man leichtsiedendes Ligroin hinzu, bis eine geringe Fällung eintritt. Von dieser wird abfiltriert, durch weiteren Ligroinzusatz eine zweite Fällung erzeugt, und die überstehende Flüssigkeit wieder abgegossen. Diese setzt nun bei sehr langsamem Verdunsten in ein bis zwei Tagen Krystalle ab. Diese wurden aus Chloroform mit Ligroinzusatz umkrystallisiert, und erwiesen sich durch Schmelzpunkt (181°) und optische Drehung identisch mit Acetobromcellobiose. Ausbeute nur 0,04 gr.

Extraktion des unverseiften Korks mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid.

Das unverseifte, lufttrockene Korkpulver wurde in ganz derselben Weise mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid bei 60—70° wiederholt ausgezogen, wie dies oben bei der Extraktion des Korkrückstandes A beschrieben ist. In einem Versuch wurde das Korkmehl ohne jede Reinigung benutzt. Dabei isolierten wir aus 100 gr unverseiftem Kork im ganzen 2,4 gr Acetylprodukt. Bei einem zweiten Ansatz war das Korkpulver vorher mit 3-proz. Natriumbisulfidlösung

unter Einleiten von Schwefeldioxyd ausgekocht worden; wir hofften, dadurch eine hellere Acetylverbindung zu gewinnen; das Aussehen derselben war aber nur wenig besser. Ausbeute 2,45 gr Acetylderivat aus 100 gr unverseiftem Kork.

Da 100 gr unverseiftes Korkmehl 8 gr verseiften Korkrückstand A ergeben, und aus 100 gr Korkrückstand A, wie oben ausgeführt wurde, 35 gr Acetylprodukt extrahiert worden sind (aus 8 gr Korkrückstand A daher 2,8 gr Acetylverbindung), so können aus verseiftem und unverseiftem Kork ungefähr gleichviel cellulose-artige Stoffe ausgezogen werden. Wir bemerken nochmals, dass der extrahierte, unverseifte Kork dabei nicht verändert worden ist, und nur Spuren von freien Fettsäuren nachweisbar sind. Solche sind wahrscheinlich in jedem Kork in kleiner Menge vorhanden und können ihm auch mit Äther und Chloroform entzogen werden. Bei der Essigsäure-anhydrid-Extraktion des unverseiften Korks gehen sie ebenfalls in Lösung und werden zusammen mit dem Acetylkörper beim Eingiessen in Wasser ausgefällt. Wir haben sie von ersterem durch Digestion mit heissem Alkohol getrennt; sie lösen sich dabei auf, während die acetylcellulose-artigen Kohlenhydrate in warmem Alkohol sehr wenig löslich sind.

Der Acetylkörper, der in dieser Art dem unverseiften Kork entzogen worden war, löst sich wie Acetylcellulose in einer Mischung von Chloroform und 10 % Alkohol. Die Lösung dreht schwach links; genaue Ablesungen konnten wegen der dunklen Farbe der Flüssigkeit nicht ausgeführt werden. Nach der Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure war reduzierender Zucker gebildet. Die Bestimmung mit *Fehling'scher* Lösung ergab 75 % Zucker, auf Glucose berechnet. Acetylbromid erzeugte aus dem Acetylprodukt eine kleine Menge krystallisierter Acetobromcellobiose.

Darstellung von Lävoglucosan-tripalmitat und Lävoglucosan-tristearat.

Darstellung: Die beiden Körper werden dargestellt, indem man 0,01 Mol. Lävoglucosan in 50 cm³ gut getrocknetem Chloroform aufschlemmt, 0,08 Mol. Chinolin und 0,05 Mol. des entsprechenden Fettsäurechlorids hinzusetzt, und so lange schüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird ca. 12 Stunden stehen gelassen, im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingedampft, und in kalten Alkohol gegossen. Es scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Aceton und etwas schwerer in warmem Alkohol. Nach zweimaligem Umkrystalli-

sieren aus heissem Alkohol wurden die Reaktionsprodukte getrocknet und zur Analyse gebracht. Sie krystallisieren in feinen, schneeweissen Nadeln.

I. Lävoglucosan-tripalmitat.

Smp. 68,5°. Ausbeute 7,94 gr.

0,007844 gr Subst. gaben 0,021233 gr CO₂ und 0,007880 gr H₂O

0,01536 gr Subst. gaben 0,04158 gr CO₂ und 0,015607 gr H₂O

C₅₄H₁₀₀O₈ Ber. C 73,91 H 11,49 %

Gef. „ 73,84; 73,85 „ 11,24; 11,37 %

Verseifungszahl: 0,4982 gr Subst. wurden mit 30,00 cm³ alkoholischer (ungefähr normaler) Kalilauge verseift¹⁾. Der Verbrauch an Kalilauge entsprach 1,70 cm³ Salzsäure.

(1 cm³ Salzsäure = 0,03638 gr HCl)

C₅₄H₁₀₀O₈ Ber. 191,9 mgr KOH für 1 gr Subst.

Gef. 190,7 mgr KOH für 1 gr Subst.

Polarisation: 0,2253 gr Subst. Gesamtgewicht der Chloroformlösung 16,6012 gr

Rohrlänge 0,5 dm; $d = 1,482$; $\alpha_D^{18} = -0,212^\circ$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,212 \cdot 16,6012}{0,5 \cdot 1,482 \cdot 0,2253} = -21,08^\circ$$

II. Lävoglucosan-tristearat. C₆₀H₁₁₂O₈.

Smp. 73,4°. Ausbeute 8,95 gr.

0,018507 gr Subst. gaben 0,050850 gr CO₂ und 0,018376 gr H₂O

0,015983 gr Subst. gaben 0,043861 gr CO₂ und 0,016655 gr H₂O

C₆₀H₁₁₂O₈ Ber. C 74,93 H 11,74 %

Gef. „ 74,91; 74,89 „ 11,11; 11,66 %

Verseifungszahl: 0,5447 gr Subst. wurden mit 35 cm³ alkohol. KOH verseift und mit 44,06 cm³ H₂SO₄ zurücktitriert. Titer der H₂SO₄ 0,02166 gr/cm³. Titer der alkohol. KOH 0,03387 gr/cm³.

O₆₀H₁₁₂O₈ Ber 175,1 mgr KOH für 1 gr Subst. (3 Acylreste)

Gef. 174,0 mgr KOH für 1 gr Subst.

Polarisation: 0,2351 gr Subst. Gesamtgewicht der Chloroformlösung 16,8780 gr

Rohrlänge 0,5 dm; $d = 1,482$; $\alpha_D^{18} = -0,190^\circ$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,190 \cdot 16,8780}{0,5 \cdot 1,482 \cdot 0,2351} = -18,40^\circ$$

Cellulose-hexapalmitat, C₁₂H₁₄O₁₀ (COC₁₅H₃₁)₆.

Um Cellulose in möglichst feinverteilter Form zum Umsatz bringen zu können, wurde reine Watte folgender Vorbehandlung unterworfen: wir lösten sie in Kupferoxyd-Ammoniaklösung auf, fällten sofort durch

¹⁾ Zur Verseifung aller dieser Ester ist mehrstündiges Kochen unbedingt erforderlich. Die Verseifung geht recht schwer vor sich.

Zusatz von Säure wieder aus, und legten die so erhaltene Cellulosemasse nach gründlichem Auswaschen mit Wasser zweimal je 24 Stunden in absoluten Alkohol. Hierdurch wurde ihr die Feuchtigkeit grösstentheils entzogen. Dann kam die Cellulose noch 24 Stunden in Äther zu liegen, wurde hierauf abgenutscht und scharf getrocknet. Sie liess sich jetzt zu einem feinen Pulver mahlen, das schliesslich noch durch ein Haarsieb gesiebt wurde.

2,4 gr so vorbehandelte, staubfeine Cellulose wurden mit 18 gr trockenem Chinolin und 20 gr Palmitinsäurechlorid am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsabschluss vier Stunden auf 120° erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Alkohol aufgeköcht, das Ungelöste abgetrennt und mehrmals mit Alkohol ausgeköcht. Hierauf wurde der ungelöste Rückstand mit Chloroform ausgezogen, in dem er z. T. löslich war. Aus den vereinigten, konzentrierten Chloroformextrakten fällt Alkohol einen weissen, amorphen Körper. Er ist das Cellulose-hexapalmitat, unlöslich in kaltem und heissem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, und schmilzt bei ungefähr 78°. Seine Chloroformlösung dreht die Ebene des polarisierten Lichtes schwach links. Die Ausbeute ist schlecht.

Polarisation: 0,4076 gr Subst.; Gesamtgewicht der Lösung 22,5986 gr

Rohrlänge 0,5 dm; $d = 1,482$; $\alpha_D^{22} = -0,040^\circ$

$[\alpha]_D^{22} = -3,0^\circ$

0,011472 gr Subst. gaben 0,031000 gr CO₂ und 0,011765 gr H₂O

0,011700 gr Subst. gaben 0,031683 gr CO₂ und 0,011950 gr H₂O

C₅₄H₁₀₀O₈ Ber. C 73,91 H 11,49 %

Gef. „ 73,70; 73,87 „ 11,47; 11,42 %

Verseifungszahl:

C₅₄H₁₀₀O₈ Ber. 191,9 mgr KOH für 1 gr Subst.

Gef. 191,5 mgr KOH für 1 gr Subst.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Glucoside XI¹⁾. Über die Glucoside des Glycerins

von

P. Karrer und O. Hurwitz.

(15. IX. 22.)

Ein Glyceringlucosid ist zuerst von *E. Fischer* und *Leo Beensch*²⁾ durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Mischung von Glycerin und Traubenzucker erhalten worden. Das amorphe Präparat war ohne Zweifel ein Gemenge verschiedener Substanzen³⁾. Bei der erwähnten Synthese besteht die Möglichkeit zur Bildung von sechs verschiedenen Monoglucosiden des Glycerins: einem α - und einem β -1-Glucosido-glycerin, davon jedes mit einem rechtsdrehenden oder linksdrehenden Glycerinrest, und einem α - und einem β -2-Glucosido-glycerin. Da nach *van t'Hoff*⁴⁾ und nach *H. W. M. Bayliss*⁵⁾ die Glucosidifizierung einer primären Alkoholgruppe rascher verläuft als diejenige einer sekundären, so dürften hauptsächlich die ersterwähnten Glyceringlucoside in dem *Fischer*'schen Präparat vertreten gewesen sein.

Später haben, unabhängig voneinander, *van t'Hoff* und *H. W. M. Bayliss* Glyceringlucosid-lösungen aus Glycerin, Glucose und Emulsin erzeugt. Die Isolierung der dabei entstehenden Glyceringlucoside ist von diesen Forschern nicht versucht worden. Da Emulsin immer zu β -Glucosiden führt, ist anzunehmen, dass ihre Glyceringlucosidlösungen, das 1- β -Glucosido-glycerin (mit aktiven oder inaktiven Glycerinkomponenten) und das 2- β -Glucosido-glycerin enthalten haben, das erstere aus dem schon angeführten Grunde in grösserer Menge. *Bayliss* ermittelte auf indirektem Wege, dass sein in Lösung befindliches Glyceringlucosid eine spez. Drehung von -38° (Natriumlicht) haben müsse.

Bei ihren erfolgreichen biochemischen Glucosidsynthesen haben *E. Bourquelot* und *M. Bridel* auch die Einwirkung von Enzymen auf

¹⁾ X. Mitteilung, *Helv.* **5**, 141 (1922).

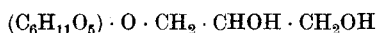
²⁾ *B.* **27**, 2483 (1894).

³⁾ *E. Fischer*, *B.* **27**, 2987 (1894).

⁴⁾ *C.* **1911**, I, 242.

⁵⁾ *C.* **1913**, II, 974.

Mischungen von Glycerin, Glucose und Wasser untersucht. α -Glucosidase¹⁾ führt hierbei zur Bildung von Glycerin- α -glucosiden, die nicht isoliert worden sind. Emulsin²⁾ erzeugte ein β -Glucosidgemisch, in dem mindestens zwei Monoglucoside von verschiedenem Drehungsvermögen und verschiedener Widerstandsfähigkeit gegen Emulsin enthalten gewesen waren (wahrscheinlich 1- β -Glucosido-glycerin und 2- β -Glucosido-glycerin). Aus dieser Mischung krystallisierte nach ungefähr einjährigem Aufbewahren³⁾ im Kühlschrank das eine Glycerin-glucosid aus, das sich durch sein Verhalten gegen Emulsin als β -Glucosid zu erkennen gab. Smp. 130—135°. $[\alpha]_D = -28,16^\circ$. Unentschieden ist dabei geblieben, ob es sich hier um das 1- β -Glucosido-glycerin (I) oder 2- β -Glucosido-glycerin (II) handelt:

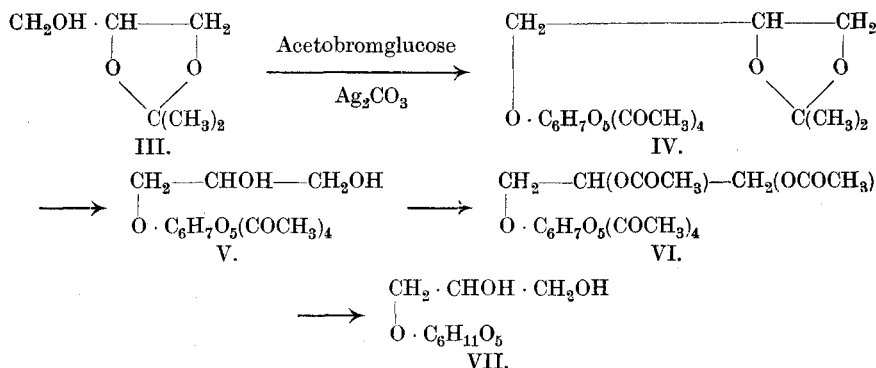


I.



II.

Unsere eigenen, im folgenden mitgeteilten Untersuchungen waren in der Absicht unternommen worden, ein konstitutionell eindeutiges Glyceringlucosid zu gewinnen. Acetonglycerin III lässt sich mit Acetobromglucose und Silbercarbonat zu Tetracetyl-glucosido-aceton-glycerin IV, einer gut krystallisierten Verbindung, kondensieren. Aus dieser kann durch vorsichtige saure Hydrolyse der Acetonrest entfernt werden. Das Hydrolysenprodukt ist das 1-Tetracetyl-glucosido-glycerin V, das wir bisher nur amorph gewonnen haben, von dem man aber durch Re-acetonisierung leicht wieder zum krystallisierten Tetracetyl-glucosido-aceton-glycerin und durch Acetylierung zum schön krystallisierten 2,3-Diacetyl-1-(tetracetyl-glucosido)-glycerin VI gelangt:



¹⁾ C. R. **157**, 405 (1913).

²⁾ E. Bourquelot, M. Bridel und A. Aubry, C. R. **160**, 823 (1915).

³⁾ Dieselben, C. R. **164**, 831 (1917).

Alkalische Verseifung verwandelt den krystallisierten Acetylkörper in 1- β -d-Glucosido-glycerin VII, dessen Konstitution durch die Synthese und dessen glucosidische Konfiguration durch das Verhalten gegenüber Emulsin (leichte Spaltung durch das Ferment) bewiesen wird. Unentschieden bleibt noch, ob in ihm der Glycerinrest in optisch aktiver Form oder (was wahrscheinlich ist) racemisch enthalten ist.

Unser 1- β -d-Glucosido-glycerin ist — wie das optische Verhalten zeigt — identisch mit dem von *Bourquelot*, *Bridel* und *Aubry* auf biochemischem Weg aus Glucose, Glycerin und Emulsin erhaltenen. Damit ist auch für das letztere bewiesen, dass es den Glucoserest am primären Hydroxyl des Glycerins trägt. Wir beobachteten für unser Präparat $[\alpha]_D = -27,72^\circ$, *Bourquelot*, *Bridel* und *Aubry* hatten $[\alpha]_D = -28,16^\circ$ gefunden. Krystallisiert hat unser Präparat bisher noch nicht; da aber auch das auf biochemischem Weg erhaltene dazu ein Jahr gebrauchte, müssen wir weiter zuwarten.

Experimenteller Teil.

1-Tetracetyl-d-glucosido-aceton-glycerin.

18,75 gr Acetobromglucose wurden unter Zusatz von 12,5 gr trockenem Silbercarbonat in einer Schüttelflasche in 125 gr Glycerin-aceton gelöst. Nachdem die anfänglich heftige Reaktion vorüber war, wurde die Flasche verschlossen, drei Stunden auf der Maschine geschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

Der Niederschlag (Ag_2CO_3 , AgBr und die Hauptmenge des Glucosides enthaltend) wurde abgenutscht, mit 250 cm³ Benzol ausgekocht, die Hauptmenge des Benzols abdestilliert und die konzentrierte benzolische Lösung in der Kälte unter Umrühren mit Äther versetzt: das Glucosid erstarrt als schneeweisser Krystallbrei. Ausbeute 11,81 gr.

Um weitere Mengen zu erhalten, wurde das Filtrat im Vakuum bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur auf halbes Volumen eingengt und in der Kälte unter Rühren mit Wasser versetzt. Das Glucosid scheidet sich in Form weisser Flocken ab. Man gewinnt so noch 2,33 gr. Gesamtausbeute = 14,14 gr, d. i. mehr als 67% der angewandten Acetobromglucose.

Smp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol mit Ätherzusatz: 132° (nach vorherigem kurzen Sintern). (Um den Schmelzpunkt so hoch zu bringen, ist häufiges Umkrystallisieren nötig.)

Die Verbindung lässt sich auch bequem aus Wasser umkrystallisieren; leicht löslich in Benzol, Alkohol, heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, Äther.

0,009390 gr Subst. gaben 0,017950 gr CO₂ und 0,005268 gr H₂O

0,008588 gr Subst. gaben 0,016518 gr CO₂ und 0,005101 gr H₂O

C₂₀H₃₀O₁₂ Ber. C 52,00 H 6,54 %
Gef. „ 52,15; 52,47 „ 6,28; 6,64 %

Polarisation:

Lösungsmittel: Chloroform; ½ dm Rohr; Temp. 26°.

Einwage: 0,3442 gr. Gewicht der Lösung: 15,8057 gr; $\alpha_D^{26} = -0,335^\circ$

$$[\alpha]_D^{26} = \frac{-0,335 \cdot 15,805}{0,5 \cdot 1,482 \cdot 0,344} = -20,77^\circ.$$

1-Tetracetyl-d-glucosido-glycerin.

Zur Abspaltung des Acetons aus der soeben beschriebenen Verbindung wurde wie folgt vorgegangen:

30 gr Aceton-glycerin-tetracetyl-d-glucose wurden in einer Schüttelflasche mit 24 cm³ abs. Alkohol und 72 cm³ einer Schwefelsäure übergossen, die auf 100 gr Wasser 15 gr H₂SO₄ enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde unter ständigem, lebhaften Schütteln auf eine Temperatur von 45—48° gebracht und derselben 50 Minuten lang ausgesetzt (Temperaturablesung in der Reaktionsflüssigkeit). Schon nach 10—12 Minuten trat völlig klare Lösung ein, und nach drei Viertelstunden wirkte eine alkalisch gemachte Probe der Flüssigkeit auf *Fehling'sche* Lösung nicht reduzierend. Dann wurde sofort auf 0° abgekühlt, mit Baryt schwach alkalisch gemacht und durch Einleiten von Kohlendioxyd der überschüssige Baryt entfernt. Die Flüssigkeit wurde alsdann samt Niederschlag bei 45° im Vakuum eingedunstet und der Rückstand mit 800 cm³ absolutem Alkohol ausgekocht.

Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Einengen 16,4 gr Glucosid in Form eines schwach gelblichen Syrups, der nach zweistündigem Trocknen bei 80° und längerem Aufbewahren im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd in eine feste, pulverisierbare Masse übergeht.

Ausbeute: 60 % der Theorie.

1. 0,021735 gr Subst. gaben 0,038310 gr CO₂

2. 0,022820 gr Subst. gaben 0,04014 gr CO₂ und 0,01214 gr H₂O

C₁₇H₂₆O₁₂ Ber. C 48,33 H 6,18 %
Gef. „ 48,09; 48,00 „ —, 5,95 %

Re-acetonisierung des 1-Tetracetyl-d-glucosido-glycerins.

0,95 gr im Vakuum getrocknetes Tetracetyl-glucosido-glycerin wurden unter Schütteln in einer kleinen Flasche in 20 cm³ Aceton mit 0,6 % HCl-gehalt gelöst, und nach Zusatz von 0,5 gr geschmolzenem, feinpulverisiertem Natriumsulfat 2½ Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Zur Bindung der Salzsäure wurde nun mit 0,2 gr Bleicarbonat versetzt und die vom Bleichlorid und Bleicarbonat filtrierte acetonsche Lösung schwach eingedunstet. Das Tetracetyl-d-glucosido-aceton-glycerin beginnt alsbald auszukrystallisieren und wird wie oben beschrieben umkrystallisiert. Ausbeute: 0,80 gr, entsprechend 80 % der Theorie.

2,3-Diacetyl-1-(tetracetyl-d-glucosido)-glycerin.

5,82 gr 1-Tetracetyl-glucosido-glycerin wurden in einem kleinen Rundkölbchen mit 50 cm³ Essigsäure-anhydrid übergossen und nach Zusatz von 7,2 gr Natriumacetat in ein siedendes Wasserbad gestellt. (Rückflusskühler mit Calciumchloridrohr.)

Nach 2½ Stunden wurde der Inhalt des Kölbchens unter Rühren in 200 cm³ Eiswasser gegossen, das Glucosid sank als schweres Öl zu Boden.

Die überstehende Flüssigkeit wurde einige Male abgegossen und erneuert, wonach das Öl durch Verreiben leicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 5,48 gr entsprechend 78 % der theoretisch möglichen Menge.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol wurde die Substanz völlig rein und schön krystallisiert erhalten. Smp. 98°, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

0,00682 gr Subst. gaben 0,01253 gr CO₂ und 0,00383 gr H₂O

C ₂₁ H ₃₀ O ₁₄	Ber. C 49,78	H 5,97 %
	Gef. „ 50,10	„ 6,29 %

Polarisation:

Lösungsmittel: Alkohol; ½ dm Rohr; Temp. 15°; $d = 0,8017$.

Einwage: 0,0729 gr Subst.; Gewicht der Lösung 7,3076; $\alpha_D^{15} = -0,124^\circ$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-0,124 \cdot 7,3076}{0,5 \cdot 0,8017 \cdot 0,073} = -30,96^\circ.$$

1-d-Glucosido-glycerin.

3,63 gr 2,3-Diacetyl-1-(tetracetyl-glucosido-)glycerin wurden in einer Schüttelflasche mit 250 cm³ kaltgesättigter Barytlösung übergossen (die Theorie hätte nur 136 cm³ erfordert) und 24 Stunden der Einwirkung bei Zimmertemperatur (22°) überlassen. Es wurde nur bis zur völligen Lösung geschüttelt, die in ca. 1 Stunde eintrat.

Zur Isolierung des Glucosides wurde nun aller Baryt durch Schwefelsäure gefällt, schwach schwefelsauer durch Faltenfilter filtriert und die Lösung so eingestellt, dass Proben derselben weder mit Barytwasser noch mit Schwefelsäure Trübungen ergaben. Nach abermaligem völligen Klarfiltrieren wurde die Flüssigkeit im Vakuum bei 40° zur Trockene eingedunstet und der so erhaltene Rückstand bei 50° über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Dann wurde er in wenig absolutem Alkohol gelöst, die konzentrierte, filtrierte alkoholische Lösung tropfenweise mit absolutem Äther versetzt, wobei das Glucosid sich in Form weisser Öltröpfchen niederschlägt. Es wurde abermals in Alkohol gelöst und nach dem Abdunsten desselben als fast farbloses Öl erhalten, das nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 60° und mehrtägigem Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zu einer pulverisierbaren Masse erstarrt.

0,008560 gr Subst. gaben 0,013515 gr CO₂ und 0,005740 gr H₂O

0,00908 gr Subst. gaben 0,01435 gr CO₂ und 0,00559 gr H₂O

C₉H₁₈O₈ Ber. C 42,50 H 7,14 %

Gef. „ 43,04; 43,11 „ 7,50; 6,89 %

Zerlegung des Glyceringlucosides durch Emulsin.

0,3673 gr Glucosid wurden in 6 cm³ H₂O gelöst und nach Zufügen von 0,3 gr käuflichem, feinpulverisiertem Emulsin und einigen Tropfen Toluol 14 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde vom Emulsin abfiltriert und mit *Fehling'scher* Lösung der abgespaltene Zucker bestimmt.

0,3673 gr Substanz ergaben 0,0628 gr CuO, somit hatte das Emulsin in der angegebenen Zeit 0,0260 gr Glucose aus dem Glucosid abgespalten; das entspricht einer Aufspaltung zu 10 %.

Polarisation:

Lösungsmittel: Wasser; $\frac{1}{2}$ dm Rohr; Einwage: 0,0996 gr Glyceringlucosid,

Gewicht der Lösung: 10,2278 gr; $\alpha_D^{18} = -0,135^\circ$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0,135 \cdot 10,228}{0,5 \cdot 1 \cdot 0,0996} = -27,72^\circ.$$

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

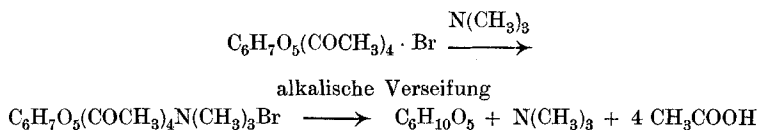
Über Glucosido-trimethyl-ammoniumsalze

von

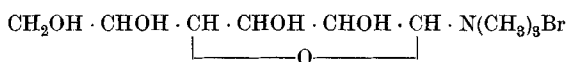
P. Karrer und J. ter Kuile.

(15. IX. 22.)

P. Karrer und Alex. P. Smirnoff haben vor einiger Zeit mitgeteilt, dass sich aus Acetobromglucose und Trimethylamin das Tetracetylglucosido-1-trimethylammoniumbromid bildet, das bei der alkalischen Verseifung unter Verlust der Acetylgruppen und des Trimethylaminrestes in Lävoglucosan übergeht¹⁾.

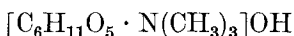


Wird das Tetracetylglucosido-1-trimethylammoniumbromid in saurer Lösung verseift, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf: nur die Acetylreste werden abgespalten, die stickstoffhaltige Gruppe bleibt mit dem Traubenzucker verbunden. Man gewinnt so das d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid:

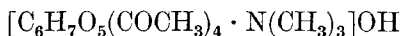


Die Trimethylamingruppe steht sowohl im Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumbromid als im d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid an Stelle der Acetalhydroxylgruppe der Glucose oder an Stelle des Agluconrestes in den Glucosiden. Während aber Glucoside gegen alkalische Verseifungsmittel stabil und nur gegen saure empfindlich sind, trifft für das vorliegende quaternäre Ammoniumsalz, das d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid, das Umgekehrte zu.

Die freie d-Glucosido-1-trimethylammoniumbase



und auch die entsprechende Acetylverbindung



¹⁾ Helv. 4, 817 (1921).

lassen sich in Lösung bei niederer Temperatur aus den entsprechenden Bromiden oder Chloriden mit Silberhydroxyd darstellen. Sie sind starke Basen, zersetzen sich aber unter Trimethylaminabgabe schon beim Einengen oder Erwärmen der Lösung, so dass ihre Isolierung bisher nicht gelungen ist. Aus ihren Lösungen können mit Säuren verschiedene ihrer Salze in gut krystallisiertem Zustand isoliert werden.

Das Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumbromid, welches früher¹⁾ schon beschrieben worden ist, krystallisiert nach Mitteilung von Prof. *Niggli* und *E. Widmer* rhombisch mit einem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,4520 : 1 : 0,3443$.

Die beobachteten Formen sind das Prisma $m \{110\}$, welches parallel der krystallographischen C-Achse starke Streifung aufweist, ferner $q \{011\}$ und untergeordnet $b \{010\}$; letztere oft fehlend. Die Krystalle sind entweder nach der c -Achse (Fig. 1) oder nach der b -Achse (Fig. 2) gestreckt, und besitzen nach den beiden Pinakoiden $\{010\}$ und $\{001\}$ ausgezeichnete Spaltbarkeit.

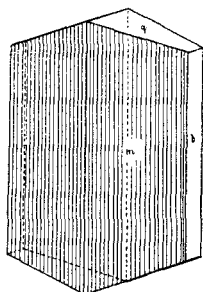


Fig. 1.

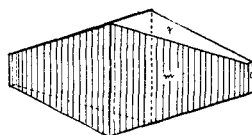


Fig. 2.

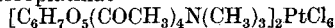
Das Bromid lässt sich bequem in vollkommen durchsichtigen, grossen Krystallen von 1 bis 2 cm Durchmesser erhalten.

Vom Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumbromid ausgehend, haben wir, teils über die Ammoniumbasen, noch die folgenden Salze hergestellt:

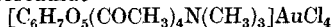
Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumchlorid



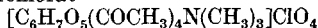
Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumchloroplatinat



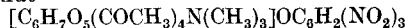
Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumchloraurat



Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumperchlorat



Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumpikrat



¹⁾ l. c.

Alle diese Salze krystallisieren gut. Aus der wässerigen Lösung des Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumbromids fällt nach Zusatz von Brom ein gelbbraunes Perbromid aus, das aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Die Verseifung des Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumbromids zum d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid gelingt z. B. mit verdünnter Bromwasserstoffsäure auf dem siedenden Wasserbad. Das acetylfreie d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid ist in Wasser äusserst leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisiert aus letzterem Lösungsmittel in durchsichtigen derben, glänzenden Polyedern. Es ist etwas hygroskopisch. Smp. 162° . $[\alpha]_D = +5,0^{\circ}$.

Wird d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid mit Barytwasser erhitzt, so entsteht unter Trimethylaminabgabe wieder Lävoglucosan. Eine kalte Lösung des Glucosido-trimethylammoniumbromids enthält nach kurzem Schütteln mit Silberoxyd die d-Glucosido-1-trimethylammoniumbase $[C_6H_{11}O_5N(CH_3)_3]OH$, aus der sich mit Säuren verschiedene andere Salze gewinnen lassen. Krystallisiert erhielten wir:

- d-Glucosido-1-trimethylammoniumchlorid $[C_6H_{11}O_5N(CH_3)_3]Cl$
- d-Glucosido-1-trimethylammoniumjodid $[C_6H_{11}O_5N(CH_3)_3]J$
- d-Glucosido-1-trimethylammoniumpikrat $[C_6H_{11}O_5N(CH_3)_3]OC_6H_2(NO_2)_3$
- d-Glucosido-1-trimethylammoniumchloroplatinat $[C_6H_{11}O_5N(CH_3)_3]_2PtCl_6$
- d-Glucosido-1-trimethylammoniumchloroaurat $[C_6H_{11}O_5N(CH_3)_3]AuCl_4$
- d-Glucosido-1-trimethylammoniumperchlorat $[C_6H_{11}O_5N(CH_3)_3]ClO_4$

Verschiedene Versuche, Acetobromglucose mit Triäthylamin zum Tetracetyl-glucosido-1-triäthylammoniumbromid umzusetzen, hatten bisher nicht den gewünschten Erfolg.

Experimenteller Teil.

Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumchlorid.

Eine wässerige Lösung des reinen Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumbromids wird mit frisch gefälltem Silberchlorid geschüttelt und nach der Filtration auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Farblose Krystalle. Smp. 173° . Hygroskopisch.

0,00469 gr Subst. gaben 0,00827 gr CO_2 und 0,00262 gr H_2O
 0,00732 gr Subst. gaben 0,01291 gr „ und 0,00442 gr „
 0,02445 gr Subst. gaben 0,00787 gr $AgCl$

$C_{17}H_{28}O_9NCl$ Ber. C 47,94 H 6,62 Cl 8,34 %
 Gef. „ 48,10; 48,10 „ 6,25; 6,61 „ 7,96 %

Polarisation: 0,1516 gr Subst. Gesamtgewicht der wässerigen Lösung 11,7542 gr;

Rohrlänge 1 dm; $\alpha_D^{18} = +0,080^{\circ}$; $[\alpha]_D^{18} = +6,26^{\circ}$.

Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumperchlorat.

Eine ziemlich konzentrierte wässrige Lösung von Tetracetylglucosido-trimethylammoniumbromid wird mit einer gesättigten Lösung von Natriumperchlorat versetzt. In kurzer Zeit krystallisiert das Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammoniumperchlorat aus. Unter dem Mikroskop breite Krystallnadeln. Smp. 190°.

0,00755 gr Subst. gaben 0,01153 gr CO₂ und 0,00409 gr H₂O

0,02625 gr Subst. gaben 0,00758 gr AgCl

C ₁₇ H ₂₈ O ₁₃ NCl	Ber. C 41,67	H 5,72	Cl 7,25 %
	Gef. „ 41,66	„ 6,06	„ 7,45 %

Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammonium-pikrat.

1,5 gr Tetracetylglucosido-trimethylammoniumbromid werden in kaltem Wasser gelöst, aus 2,2 gr Silbernitrat bereitetes Silberoxyd zugefügt und die Mischung ca. 1 Minute kräftig geschüttelt. Die vom Silberbromid abfiltrierte Lösung enthält jetzt die Tetracetylglucosido-trimethylammoniumbase. Man setzt ihr eine verdünnte, alkoholische Lösung von 0,88 gr Pikrinsäure zu, äthert zur Entfernung allfällig überschüssiger Pikrinsäure mehrmals aus und dampft die wässrige Lösung hernach auf ein kleines Volumen ein, wobei das Tetracetylglucosido-trimethylammoniumpikrat auskrystallisiert. Umkrystallisation aus Wasser gibt gelbe, feine Nadeln. Smp. 133°.

0,00639 gr Subst. gaben 0,519 cm³ N₂ (16,5°, 722 mm)

C ₂₃ H ₃₀ O ₁₆ N ₄	Ber. N 9,06 %
	Gef. „ 9,10 %

Tetracetyl-d-glucosido-1-trimethylammonium-chloroplatinat.

Zu einer wässrigen Lösung von Tetracetylglucosidotrimethylammoniumchlorid fügt man Platinchloridlösung im Überschuss. Sogleich krystallisiert das Tetracetylglucosido-trimethylammonium-platinchlorid in orangefarbigen feinen Nadeln aus. Es lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren; in Alkohol ist es kaum löslich. Bei 204° bis 205° tritt Schwarzfärbung, bei 209—210° Schmelzen unter Gasentwicklung ein.

Analyse nach dem Trocknen bei 80° im Vakuum:

0,00803 gr Subst. gaben 0,01013 gr CO₂ und 0,00382 gr H₂O

0,06981 gr Subst. gaben 0,01121 gr Pt

C ₃₄ H ₅₆ O ₁₈ N ₂ Cl ₆ Pt	Ber. C 34,34	H 4,74	Pt 16,41 %
	Gef. „ 34,40	„ 5,32	„ 16,06 %

Tetracetylglucosido-1-trimethylammonium-chloroaurat.

Aus einer wässerigen Lösung von Tetracetyl-glucosido-1-trimethylammoniumchlorid und Goldechlorid. Gelbe Nadeln. Lässt sich in der Hitze nicht ganz unzersetzt umlösen. (Reduktion unter Dunkel-färbung.)

0,00147 gr Subst. gaben 0,00151 gr CO₂ und 0,00042 gr H₂O

0,02151 gr Substanz gaben 0,00594 gr Au

C ₁₇ H ₂₈ O ₆ NCl ₄ Au	Ber. C 27,98	H 3,84	Au 27,02 %
	Gef. „ 28,02	„ 3,19	„ 27,61 %

d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid.

10 gr Tetracetylglucosido-1-trimethylammoniumbromid werden in 30 cm³ Wasser gelöst; dazu fügt man 1 cm³ Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,48) und erhitzt diese Mischung während zwei Stunden auf dem Wasserbad. Hierauf dampft man sie im Vakuum bis zur dicken Syrupkonsistenz ein, löst den syrupösen Rückstand in heissem, absolutem Alkohol auf und engt von neuem stark ein. Beim Erkalten erfolgt jetzt Krystallisation. Die noch bräunlich aussehenden Kry-stalle nutschts man ab und krystallisiert sie aus siedendem, absolutem Alkohol um. So erhält man rein weisses d-Glucosido-1-trimethyl-ammoniumbromid in derben Krystallen. Diese sind hygroskopisch. Smp. 161—162°.

0,00796 gr Subst. gaben 0,333 cm³ N₂ (17°, 730 mm)

0,4370 gr Subst. gaben 0,2683 gr AgBr

C ₉ H ₂₀ O ₅ NBr	Ber. N 4,64	Br 26,44 %
	Gef. „ 4,73	„ 26,13 %

1,2660 gr Subst. in Wasser gelöst. Gesamtgew. der Lösung 12,1620 gr; $d = 1,04$;

1 dm Rohr; 16° C; $\alpha_D^{16} = + 0,500^\circ$.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 0,500 \cdot 12,1620}{1 \cdot 1,04 \cdot 1,2660} = + 5,0^\circ.$$

d-Glucosido-1-trimethylammonium-chlorid.

Aus d-Glucosido-1-trimethylammoniumbromid durch Umsatz mit Silberchlorid in wässriger Lösung. Nach dem Eindampfen der Flüssig-keit bleibt das d-Glucosido-1-trimethylammonium-chlorid krystalli-

siert zurück. Sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,00605 gr Subst. gaben 0,00934 gr CO₂
 0,00847 gr Subst. gaben 0,01291 gr CO₂ und 0,00545 gr H₂O
 0,05634 gr Subst. gaben 0,03179 gr AgCl

C₉H₂₀O₅NCl Ber. C 41,94 H 7,77 Cl 13,79 %
 Gef. „ 42,12; 41,6 „ — ; 7,2 „ 13,97 %

d-Glucosido-1-trimethylammonium-jodid.

2 gr Glucosido-trimethylammoniumbromid werden in Wasser gelöst, diese Lösung mit überschüssigem Silberoxyd kurze Zeit (ca. 1 Min.) geschüttelt und nach der Filtration mit Jodwasserstoffsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt. Dann dampft man zur Trockene ein, und krystallisiert das zurückbleibende d-Glucosido-1-trimethylammoniumjodid aus absolutem Alkohol um. Durchsichtig-farblose Krystalle. Smp. 162—163°. Etwas hygroskopisch, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger löslich.

0,00461 gr Subst. gaben 0,00527 gr CO₂ und 0,00247 gr H₂O
 0,069134 gr Subst. gaben 0,04626 gr AgJ

C₉H₂₀O₅NJ Ber. C 30,96 H 5,73 J 36,35 %
 Gef. „ 31,18 „ 5,99 „ 36,18 %

d-Glucosido-1-trimethylammoniumchloroplatinat.

Wässrige Lösungen von Glucosido-1-trimethylammoniumchlorid und Platinchlorid werden vereinigt, zur Trockene gebracht und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das Platinchloriddoppelsalz in orange-braunen Kryställchen. Leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, löslich in heissem Alkohol.

0,00322 gr Subst. gaben 0,00300 gr CO₂ und 0,00141 gr H₂O
 0,05159 gr Subst. gaben 0,001197 gr Pt

C₁₈H₄₀O₁₀N₄Cl₆Pt Ber. C 25,35 H 4,69 Pt 22,88 %
 Gef. „ 25,42 „ 4,90 „ 23,20 %

d-Glucosido-1-trimethylammoniumchloroaurat.

Ähnlich dargestellt wie das Platindoppelsalz. Längeres Erwärmen der Lösungen des Glucosido-1-trimethylammoniumchloroaurats ist wegen

allmählich eintretender Reduktion zu vermeiden. Leicht löslich in Wasser.

0,00407 gr Subst. gaben 0,00290 gr CO₂ und 0,00123 gr H₂O

0,01404 gr Subst. gaben 0,00494 gr Au

C₉H₂₀O₅NCl₄Au Ber. C 19,25 H 3,56 Au 35,12%

Gef. „ 19,44 „ 3,38 „ 35,19%

d-Glucosido-1-trimethylammoniumpikrat.

Eine wässrige kalte Lösung von Glucosido-trimethylammoniumhydroxyd, dargestellt aus dem entsprechenden Bromid und Silberoxyd, wird mit etwas mehr denn der äquivalenten Menge Pikrinsäure versetzt, zur Entfernung überschüssiger Pikrinsäure mit Äther ausgeschüttelt, hernach zur Trockene gebracht und das zurückbleibende d-Glucosido-1-trimethylammonium-pikrat aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne gelbe Nadeln. Smp. 141°. Das Pikrat ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,00739 gr Subst. gaben 0,828 cm³ N₂ (21°, 729 mm)

C₁₅H₂₂O₁₂N₄ Ber. N 12,44%

Gef. „ 12,48%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

De l'influence de la pression sur la polymérisation de la lévoglucosane

par

Amé Pictet et James H. Ross.

(19. IX. 22.)

Un caractère commun à toutes les hexosanes préparées jusqu'ici (glucosane, lévoglucosane, galactosane, lévulosane) est la tendance qu'elles manifestent à la polymérisation. Ce phénomène, qui a déjà lieu à la température ordinaire chez la galactosane, est facilité par la chaleur et par certains catalyseurs (noir de platine, chlorure de zinc).

Il semble l'être aussi par la pression. C'est ainsi que la glucosane¹⁾ se convertit dans le vide en une diglucosane et à la pression atmosphérique en une tétraglucosane, et que la galactosane²⁾ fournit dans le premier cas principalement un dimère, et dans le second un mélange de polymères supérieurs.

Cette influence de la pression sur le degré de la polymérisation des hexosanes nous a paru mériter d'être examinée de plus près, et cela non seulement parce qu'il en peut résulter un procédé pratique d'obtention de polymères élevés se rapprochant de plus en plus des dextrines naturelles, mais aussi à cause de l'intérêt que cette étude présente au point de vue du mécanisme de la formation de l'amidon dans les plantes. Cette formation, qui implique à la fois une déshydratation et une polymérisation des glucoses, s'effectue en effet dans des cellules où règnent de fortes pressions, pouvant aller selon *Pfeffer* jusqu'à 40 atm. Il y a donc lieu de rechercher, par des expériences in vitro, dans quelle mesure ces pressions interviennent dans le phénomène et favorisent la production des hydrates de carbone à poids moléculaires élevés.

Comme point de départ de cette recherche, nous avons choisi en premier lieu la lévoglucosane, qui est, de toutes les hexosanes, celle qui se polymérise le plus nettement à la pression ordinaire. L'un de nous³⁾ a montré qu'elle se convertit alors presque intégralement en une *tétralévoglucosane* $(C_6H_{10}O_5)_4$. Il s'agissait d'examiner ce qu'elle donnerait à des pressions inférieures et supérieures. Nous avons donc soumis la lévoglucosane à la polymérisation, d'abord dans le vide de la trompe à eau (15 mm.), puis sous des pressions de plusieurs atmosphères. Le résultat de nos expériences a été tel que nous l'attendions; nous avons pu constater dans le premier cas la formation d'une *dilévoglucosane* $(C_6H_{10}O_5)_2$, et dans les autres celles d'une *hexalévoglucosane* $(C_6H_{10}O_5)_6$ et d'une *octolévoglucosane* $(C_6H_{10}O_5)_8$. Ces corps forment, avec la tétralévoglucosane, une série continue qui est tout-à-fait comparable et parallèle à celle des polyamyloses étudiées par *Schardinger*, *Pringsheim* et *Karrer*.

Pour déterminer exactement l'influence du facteur pression, nous devons effectuer toutes nos opérations à une seule et même température; nous avons choisi celle de 140°.

¹⁾ A. et J. Pictet, *Helv.* 4, 788 (1921).

²⁾ A. Pictet et H. Vernet, *Helv.* 5, 444 (1922).

³⁾ A. Pictet, *Helv.* 1, 226 (1918).

Pour la polymérisation dans le vide, nous nous sommes servis d'une large éprouvette en verre, plongeant verticalement dans un bain d'acide sulfurique ou d'huile de paraffine, et reliée à une bonne trompe à eau. Nous y avons introduit un mélange de 10 gr. de lévoglucosane et de 0,2 gr. de chlorure de zinc, et chauffé pendant une heure à la température indiquée.

Pour la polymérisation à des pressions supérieures à 1 atm., et afin d'obtenir à 140° une pression dont la valeur nous fût connue, nous avons pris le moyen très simple consistant à opérer en tubes scellés en présence d'un liquide volatil qui, à la température choisie, fournirait la pression voulue par la tension de sa vapeur en équilibre avec le liquide en excès. Il fallait naturellement que ce liquide fût sans action chimique sur la lévoglucosane et sur le chlorure de zinc. Le benzène et l'éther nous ont paru remplir ces conditions. Leurs tensions de vapeur ont été exactement mesurées sur une portion très étendue de l'échelle des températures. Elles sont, à 140°, de 3520 mm., soit 4,6 atm., pour le benzène, et de 10118 mm., soit 13,3 atm., pour l'éther. Nous avons donc, pour l'obtention des polymères supérieurs, chauffé en tubes scellés, à 140°, pendant une heure, le même mélange de lévoglucosane et de chlorure de zinc, additionné de 20—25 cm³ de benzène ou d'éther absolument secs. En ouvrant les tubes après refroidissement, nous n'y avons constaté qu'une très minime pression résiduelle. Le produit de la réaction adhéraît aux parois du tube sous la forme d'une couche solidifiée. Le liquide surnageant, parfaitement clair et incolore, pouvait être éloigné par simple décantation, et le produit solide retiré du tube par dissolution dans l'eau.

Dilévoglucosane (C₆H₁₀O₅)₂.

Elle forme le produit principal de la polymérisation de la lévoglucosane sous la pression de 15 mm. Pour la purifier, et la séparer de la lévoglucosane non transformée, nous avons profité du fait qu'elle est insoluble dans l'acétone, tandis que la lévoglucosane y est facilement soluble. Nous avons dissous le produit brut de la réaction dans l'acide acétique glacial et versé la solution, par petites portions, dans 3 ou 4 fois son volume d'acétone. La dilévoglucosane se précipite à l'état de grumeaux blancs. On filtre, on lave le précipité à l'éther, puis on le redissout dans un peu d'eau chaude et on évapore à siccité sur le bain-marie. On obtient ainsi un vernis solide, qui se convertit

par grattage en une poudre amorphe, blanche et peu hygroscopique. Après dessiccation dans le vide sur de l'anhydride phosphorique, elle fond à 135° et se décompose à 150° en se boursoufflant.

0,1961 gr. de subst. ont donné 0,3178 gr. CO₂ et 0,1096 gr. H₂O

Calculé pour C ₆ H ₁₀ O ₅	C 44,42	H 6,22 %
Trouvé	„ 44,20	„ 6,25 %

Cryoscopie: I. 0,6235 gr. subst. — 16,00 gr. H₂O — abaiss. 0,223°

II. 0,8241 gr. subst. — 16,00 gr. „ — abaiss. 0,297°

III. 0,4797 gr. subst. — 16,76 gr. „ — abaiss. 0,166°

Poids moléculaire calculé pour (C₆H₁₀O₅)₂: 324.

Trouvé: I. 323 — II. 321 — III. 321.

Pouvoir rotatoire spécifique (en solution aqueuse)

$c = 6,26$ $l = 1$ dm. $\alpha = +1,70^\circ$ $[\alpha]_D = +27,2^\circ$

Pouvoir rotatoire moléculaire $\frac{[\alpha]_D \cdot M}{100} = +88,1^\circ$

La dilévoglucosane est extrêmement soluble dans l'eau. Elle se dissout assez facilement à chaud dans l'alcool à 95 % et un peu dans l'acétone; elle est presque insoluble à froid dans ces deux dissolvants, et se dépose par refroidissement à l'état amorphe. Elle est facilement soluble à froid dans l'acide acétique glacial et dans la pyridine, et insoluble, même à chaud, dans les alcools méthylique et amylique, ainsi que dans le chloroforme, l'éther, l'éther acétique, le benzène et le toluène.

Sa saveur est faiblement sucrée. Son pouvoir réducteur est pratiquement nul; elle n'agit sur la liqueur de *Fehling* qu'après une très longue ébullition.

Mélangée avec 2 parties d'acétate de soude anhydre et 20 parties d'anhydride acétique, la dilévoglucosane fournit, après une heure d'ébullition et précipitation par l'eau, un dérivé huileux. Trituré à plusieurs reprises avec de l'eau froide, celui-ci devient solide. Redissous dans l'alcool et reprécipité par l'eau, il forme une poudre blanche et amorphe, qui fond peu nettement entre 89 et 92°. Nous n'avons pas réussi à le faire cristalliser. Il est soluble dans l'alcool amylique bouillant et s'y dépose de nouveau à l'état amorphe. Son analyse conduit à la composition d'un *hexacétate* [C₆H₇O₅(C₂H₃O)₃]₂.

0,1306 gr. de subst. ont donné 0,2373 gr. CO₂ et 0,0664 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₄ H ₃₂ O ₁₆	C 49,98	H 5,60 %
Trouvé	„ 49,55	„ 5,69 %

Hexalévoglucosane $(C_6H_{10}O_5)_6$.

Elle prend naissance lorsqu'on chauffe à 140° , en tube fermé, la lévoglucosane en présence d'une petite quantité de chlorure de zinc et d'un excès de benzène (pression 4,6 atm.). Le produit de la réaction est dissous dans de l'eau, puis on procède à une précipitation fractionnée par l'alcool. Nous avons laissé de côté les premières et les dernières fractions, pour ne nous occuper que des fractions intermédiaires, qui étaient grenues et parfaitement blanches. Nous les avons réunies et séchées dans le vide sur de l'anhydride phosphorique.

0,1710 gr. de subst. ont donné 0,2758 gr. CO_2 et 0,0978 gr H_2O

Calculé pour $C_6H_{10}O_5$ C 44,42 H 6,22 %

Trouvé „ 44,00 „ 6,40 %

Cryoscopie: I. 1,5433 gr. subst. — 14,65 gr. H_2O — abaiss. $0,203^\circ$

II. 0,5873 gr. subst. — 19,37 gr. „ — abaiss. $0,058^\circ$

III. 0,4165 gr. subst. — 15,00 gr. „ — abaiss. $0,053^\circ$

Poids moléculaire calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_6$: 972

Trouvé: I. 964 — II. 972 — III. 974

Pouvoir rotatoire spécifique (en solution aqueuse)

$c = 3,77$ $l = 1$ dm. $\alpha = +3,575^\circ$ $[\alpha]_D = +94,8^\circ$

Pouvoir rotatoire moléculaire: $+921,5^\circ$

L'hexalévoglucosane est moins hygroscopique encore que la di-lévoglucosane. Elle se décompose vers 195° , sans fondre. Elle possède une saveur fade. Elle est très soluble dans l'eau, très peu soluble, mais à chaud seulement, dans la pyridine et dans l'acide acétique, et tout-à-fait insoluble dans les autres dissolvants organiques usuels.

Octolévoglucosane $(C_6H_{10}O_5)_8$.

Nous l'avons préparée de la même manière que l'hexalévoglucosane, en remplaçant le benzène par l'éther (pression 13,3 atm.). Pour purifier le produit, nous avons soumis sa solution aqueuse à la dialyse à travers une vessie de porc. Presque toute la substance a traversé la membrane, avec une vitesse très faible, mais régulière. 10,5 gr. ont mis 20 jours à dialyser, et n'ont laissé que 0,2 gr. de résidu. Nous ne nous sommes occupés que des fractions qui ont passé entre le 4^e et le 13^e jour. L'analyse élémentaire a été faite avec un mélange de toutes ces fractions. Pour la cryoscopie, nous avons pris séparément celles qui ont passé

entre le 4^e et le 8^e jour, et entre le 9^e et le 13^e jour. Les deux échantillons ont donné des résultats très voisins; nous croyons donc avoir eu entre les mains un corps homogène et défini. Du fait que la dialyse a été pratiquement complète, nous concluons en outre qu'il ne s'est pas formé, à la pression de 13 atm., de polymère supérieur, lequel serait sans doute un colloïde.

0,1830 gr. de subst. ont donné 0,2955 gr. CO₂ et 0,1074 gr. H₂O

Calculé pour C₆H₁₀O₅: C 44,42 H 6,22 %

Trouvé „ 44,04 „ 6,56 %

Cryoscopie: 1^e fraction: 0,7708 gr. subst. — 15,0 gr. H₂O — abaiss. 0,073°

2^e fraction: 0,4999 gr. subst. — 14,98 gr. „ — abaiss. 0,050°

Poids moléculaire: Calculé pour (C₆H₁₀O₅)₈ 1296

Trouvé 1309, 1241

Pouvoir rotatoire spécifique (en solution aqueuse)

$c = 3,16 \quad l = 0,25 \text{ dm.} \quad \alpha = +0,575^\circ \quad [\alpha]_D = +72,8^\circ$

Pouvoir rotatoire moléculaire: +943,5°

L'octolévoglucosane forme une poudre amorphe, blanche, très soluble dans l'eau et insoluble, même à chaud, dans tous les autres dissolvants, y compris la pyridine et l'acide acétique. Elle possède une saveur fade et ne se décompose qu'au-dessus de 210°.

Si l'on compare entre elles les propriétés des polymères artificiels de la lévoglucosane, en y comprenant la tétralévoglucosane précédemment décrite, on voit qu'ils possèdent un ensemble de caractères communs. Ce sont des substances incolores, amorphes, peu ou pas hygroscopiques, très solubles dans l'eau, dialysables. Ils ne sont pas colorés par l'iode et ne sont pas précipités de leurs solutions aqueuses par le chloroforme, l'eau de brome, l'acide gallique, ou d'autres réactifs des dextrines. Ces propriétés sont bien différentes de celles des polyamyloses, qui sont des corps bien cristallisés, souvent peu solubles dans l'eau, et donnant avec l'iode et le brome des produits d'addition colorés.

Quant aux caractères différentiels des poly lévoglucosanes, nous les résumons dans le tableau suivant:

	<i>Lévoglucosane</i> $C_6H_{10}O_5$	<i>Dilévoglucosane</i> $(C_6H_{10}O_5)_2$	<i>Tétra- lévoglucosane</i> $(C_6H_{10}O_5)_4$	<i>Hexa- lévoglucosane</i> $(C_6H_{10}O_5)_6$	<i>Octo- lévoglucosane</i> $(C_6H_{10}O_5)_8$
Mode de formation	Par distillation de l'amidon dans la vide	Par polymérisation de la lévoglucosane à 15 mm	Par polymérisation à 1 atm.	Par polymérisation à 4,6 atm.	Par polymérisation à 13,3 atm.
Action de la chaleur	Fusible à 180°, distillable dans le vide sans décomposition	Fusible à 135°, décomposée à 150°	Décomposée sans fondre	Décomposée sans fondre	Décomposée sans fondre
Solubilité dans l'alcool	Très soluble	Presque insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Solubilité dans l'acétone	Très soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Solubilité dans l'acide acétique et dans la pyridine	Assez soluble	Assez soluble	Peu soluble	Presque insoluble	Insoluble
Saveur	Sucrée	Faiblement sucrée	Fade	Fade	Fade
Pouvoir rotatoire spécifique	- 66,2°	+ 27,2°	+ 111,9°	+ 94,8°	+ 72,8°
Pouvoir rotatoire moléculaire	- 107°	+ 88,1°	+ 726°	+ 921,5°	+ 943,5°

On voit, en examinant ce tableau, que, dans la série des polylévo-glucosanes, à mesure que le poids moléculaire augmente :

- 1^o la stabilité vis-à-vis de la chaleur diminue;
- 2^o la solubilité dans les dissolvants organiques diminue;
- 3^o la saveur devient de moins en moins sucrée;

4^o le pouvoir rotatoire spécifique augmente d'abord, atteint un maximum chez le tétramère, et diminue ensuite. Mais si on considère les pouvoirs rotatoires moléculaires, qui sont évidemment plus comparables entre eux, on voit qu'ils progressent constamment, mais que la valeur de cette progression diminue à mesure que le poids moléculaire augmente. La courbe qui exprime graphiquement cette relation tend à devenir horizontale. On peut en conclure que les polymères supérieurs à l'octomère auront des pouvoirs rotatoires moléculaires sensiblement identiques. On ne pourra donc, dans cette série tout au moins, déterminer le poids moléculaire en fonction du pouvoir rotatoire, ainsi que nous l'avions espéré un instant. Du reste, cette détermination n'aurait aucun intérêt en ce qui concerne les dextrines naturelles et l'amidon, qui ne sauraient appartenir à cette série.

Il en est autrement dans la série des polyamyloses; là, les pouvoirs rotatoires moléculaires augmentent d'une façon constante et régulière; leurs valeurs apparaissent comme sensiblement proportionnelles aux poids moléculaires, à condition toutefois que l'on fasse un choix convenable entre les diverses polyamyloses isomériques, lesquelles possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques assez différents les uns des autres. Mais ce choix serait, à l'heure actuelle, purement arbitraire; c'est pourquoi nous nous gardons d'insister aujourd'hui sur un procédé de calcul qui permettra peut-être un jour, lorsque la série des produits de dépolymérisation de l'amidon sera mieux connue, d'estimer plus ou moins exactement la grandeur moléculaire de cet hydrate de carbone.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

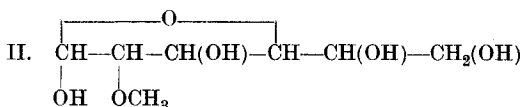
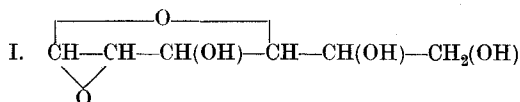
Sur la constitution de la glucosane

par

Marc Cramer et Edward H. Cox.

(19. IX. 22.)

La constitution de la glucosane a été déduite par *Pictet et Castan*¹⁾ du fait que ce corps fixe une molécule de méthylate de sodium pour donner naissance à un méthylglucose qui réduit la liqueur de *Fehling*, mais ne donne pas d'osazone; il ne peut dès lors posséder que la formule II, d'où découle la formule I pour la glucosane.



Cette preuve n'a pas paru suffisante. *Bergmann*²⁾ pense que la stabilité de la glucosane vis-à-vis de l'eau et des alcools n'est pas compatible avec la présence d'un noyau d'oxyde d'éthylène dans sa molécule. *Irvine*³⁾ semble disposé à regarder la glucosane comme un stéréoisomère de la lévoglucosane, c'est-à-dire comme un anhydride 1,6 de l' α -glucose.

Devant ces objections, la recherche de nouvelles preuves expérimentales s'imposait. A l'instigation de M. le prof. *Pictet*, nous avons entrepris cette recherche, et les résultats que nous avons obtenus nous semblent trancher définitivement la question en faveur de la formule I.

Nous nous sommes adressés d'abord à la *tribenzoylglucosane* préparée par *Pictet et Castan*⁴⁾ et nous avons cherché à en obtenir une

¹⁾ Helv. 3, 645 (1920).

²⁾ B. 54, 1566 (1921).

³⁾ Soc. 119, 1744 (1921).

⁴⁾ Ces auteurs indiquent 75° pour le point de fusion de la tribenzoylglucosane. Après avoir purifié ce corps par dissolution dans le tétrachlorure de carbone et précipitation par l'éther de pétrole, nous avons trouvé un chiffre un peu plus élevé, soit 78°.

osazone. Si cette tentative avait abouti, le problème se serait trouvé résolu de la manière la plus simple. Malheureusement nous n'avons pu réussir, bien qu'en faisant varier de notre mieux les conditions de l'expérience, à faire réagir la phénylhydrazine sur le tribenzoate. Nous attribuons cet insuccès au fait que l'hydratation préalable des hexosanes est une condition essentielle de la formation d'osazones. Or, dans le cas particulier, cette hydratation n'a pas lieu. Nous avons constaté que la tribenzoylglucosane ne se laisse pas hydrater par une ébullition prolongée avec l'eau ou avec les acides minéraux étendus. Elle ne réagit qu'avec l'acide chlorhydrique concentré, mais il y a alors saponification en même temps qu'hydratation, et l'on n'obtient que de l'acide benzoïque et du glucose.

Notre but n'ayant ainsi pas été atteint par l'emploi d'un dérivé acylé de la glucosane, nous avons eu recours à l'un de ses dérivés alcoylés. La méthylation de la glucosane, par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent (méthode de *Irvine*) ne nous a fourni qu'un faible rendement en produits méthylés. Le résultat a été un peu meilleur avec le sulfate de méthyle.

Nous avons dissous 9 gr. de glucosane dans 15 cm³ d'eau et ajouté goutte à goutte, au moyen de deux entonnoirs ^{inversés} à robinet et dans l'espace de 2 heures, d'une part 55 cm³ de soude caustique à 30 %, d'autre part 34 cm³ de sulfate de méthyle, en agitant constamment et en maintenant la température à 35—40°. On extrait ensuite par le chloroforme. En répétant 5 fois cette opération, nous avons obtenu une douzaine de grammes d'un liquide sirupeux, que nous avons soumis à la distillation fractionnée sous la pression de 9 mm. La plus grande partie a passé entre 210 et 212°, sous la forme d'une huile épaisse de couleur jaune pâle. L'analyse de cette fraction nous a donné des chiffres correspondant à peu de chose près à la formule d'une *triméthylglucosane*

0,1800 gr. de subst. ont donné 0,3445 gr CO₂ et 0,1222 gr. H₂O

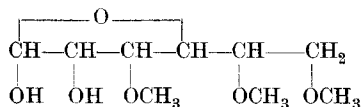
Calculé pour C ₈ H ₁₆ O ₅	C 52,91	H 7,90 %
Trouvé	„ 52,20	„ 7,60 %

Nous avons constaté tout d'abord que ce composé est transformé par ébullition avec l'eau en un sucre réducteur; puis que, conformément à cette facilité d'hydratation, il donne une osazone. Celle-ci se dépose à l'état d'un précipité cristallin jaune, fusible à 163—164° en se décomposant.

0,0413 gr. de subst. ont donné 5,50 cm³ N₂ (726 mm, 25°)

Calculé pour C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₄	N 14,00 %
Trouvé	„ 14,17 %

L'existence de cette osazone montre que le triméthylglucose dont elle dérive ne peut posséder que la constitution suivante:

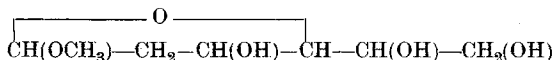


ce qui conduit à la formule I pour la glucosane.

Une seconde preuve, plus décisive encore, de cette même constitution de la glucosane, a pu être fournie de la manière suivante:

Nous avons trouvé que la glucosane donne facilement un produit d'addition avec l'iodure de méthyle. Il suffit de chauffer ensemble des poids égaux de ces deux corps, dissous dans l'alcool méthylique, en tube fermé à 125—130° pendant quelques heures. Par évaporation de la solution au bain-marie on obtient un résidu iodé. Son analyse a décelé une teneur en iode de 1—2% trop faible, mais il est si peu stable vis-à-vis de tous les dissolvants, qu'il ne nous a pas été possible de le purifier. Nous l'avons donc utilisé tel quel; 4 gr. de ce produit ont été dissous dans 40 cm³ d'eau et réduits à froid par 150 gr. d'amalgame de sodium à 2½%; nous avons eu soin de maintenir, par additions d'acide sulfurique très dilué, une très faible alcalinité de la liqueur. Nous avons ensuite neutralisé par l'acide sulfurique et agité le liquide avec du carbonate d'argent jusqu'à élimination complète de l'iode. Puis nous avons précipité l'excès d'argent par l'hydrogène sulfuré, évaporé la solution dans le vide et repris le résidu par l'alcool méthylique bouillant. Une dernière évaporation nous a fourni un sirop épais, qu'il ne nous a pas été possible de faire cristalliser.

Or ce corps est identique au 2-désoxy-méthylglucoside



obtenu par *Emil Fischer*, *Max Bergmann* et *H. Schotte*¹⁾ en partant du glucal. Nous l'avons caractérisé, ainsi que l'ont fait du reste aussi ces auteurs, par son dérivé acétylé.

Nous avons dissous 1 gr. de notre produit dans de la pyridine, ajouté 5 gr. d'anhydride acétique, et après 9 heures de repos à la température ordinaire, versé la solution dans de l'eau glacée. Il se dépose

¹⁾ B. 53, 509 (1920).

une huile de couleur foncée. Nous l'avons redissoute dans l'alcool méthylique et ajouté de l'éther, qui précipite des impuretés. Après évaporation de l'éther, nous avons répété la même opération. Nous avons obtenu ainsi un sirop incolore, que nous avons dissous dans l'acétone. Par évaporation lente de cette solution, il s'est déposé des cristaux incolores, fusibles à 96—97°.

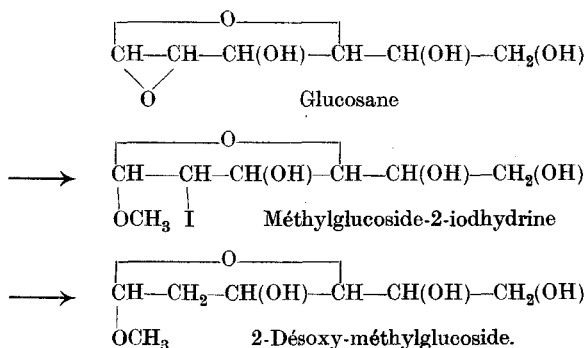
0,2088 gr. de subst. ont donné 0,3914 gr. CO₂ et 0,1201 gr. H₂O

Calculé pour C₁₃H₂₀O₈ C 51,29 H 6,63 %

Trouvé „ 51,12 „ 6,44 %

La composition et le point de fusion de ce corps correspondant à ceux du *triacétate de 2-désoxy-méthylglucoside*, nous avons préparé ce dernier composé en partant de l'acétobromoglucose et en suivant la longue série de réactions qui ont permis à *Fischer, Bergmann et Schotte* de l'obtenir. En comparant les deux produits, nous avons pu nous convaincre de leur identité. Leur mélange fond, ainsi que chacun d'eux pris séparément, à 96—97°.

La glucosane peut donc être transformée en 2-désoxy-méthylglucoside en deux opérations: combinaison à l'iodure de méthyle et réduction du produit. Cela nous semble impliquer nécessairement la formule I pour la glucosane, ces deux réactions ne pouvant avoir lieu que selon le schéma suivant:



Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

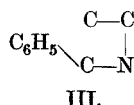
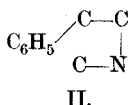
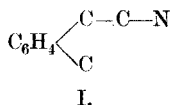
Sur le mécanisme des synthèses de l'isoquinoléine à partir de dérivés de la benzylamine

par

Paul Staub.

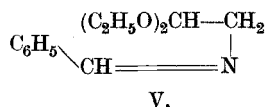
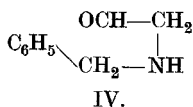
(19. IX. 22).

Les méthodes de synthèse de l'isoquinoléine et de ses dérivés sont actuellement nombreuses. Elles reposent toutes sur la cyclisation de composés aromatiques à chaîne latérale azotée, possédant l'une ou l'autre des structures suivantes :



De là trois catégories de procédés qui ont tous été utilisés, et dont chacun présente ses avantages et ses inconvénients.

Celui qui, à première vue, paraît le plus pratique est le troisième, vu qu'il prend comme points de départ des substances facilement accessibles, telles que l'aldéhyde benzoïque et la benzylamine (ou leurs dérivés); et de fait, de nombreux essais ont été tentés dans ce sens; toutefois, deux seulement ont été couronnés de succès: *Emil Fischer*¹⁾ a obtenu l'isoquinoléine en faisant agir l'acide sulfurique fumant sur l'aldéhyde benzyl-amino-acétique (IV), et *Pomeranz*²⁾ a préparé une série de bases du même groupe en combinant les aldéhydes ou les cétones aromatiques avec l'amino-acétal, et en soumettant le produit (V) à l'action des déshydratants.

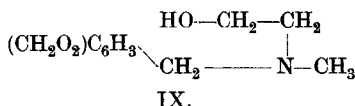
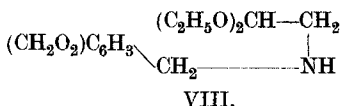
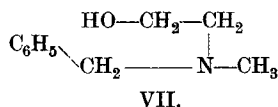
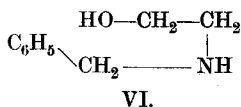


En revanche, une longue série d'autres essais semblables n'ont abouti qu'à des résultats négatifs. C'est ainsi que ni la β -oxéthyl-

¹⁾ B. 26, 764 (1893).

²⁾ M. 14, 116 (1893); 15, 299 (1894).

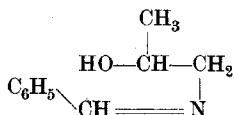
benzylamine (VI), ni son dérivé méthylé à l'azote (VII), ni la pipéronyl-acétalamine (VIII), ni la β -oxéthyl-méthyl-pipéronylamine (IX),



n'ont fourni à *Goldschmiedt* et *Johada*¹⁾, *Mannich* et *Kuphal*²⁾, *Kaufmann* et *Dürst*³⁾, la moindre trace de bases isoquinoléiques.

Quelle est la raison de cette différence dans la facilité de cyclisation de composés dont les structures sont si voisines? J'ai voulu la rechercher, pensant que sa connaissance pouvait être utile, en épargnant à l'avenir, dans ce domaine de la synthèse, quelques tentatives condamnées d'avance à l'insuccès. J'ai, dans ce but, préparé 6 nouveaux composés ayant une constitution semblable aux précédentes, et je les ai soumis à des essais de cyclisation. Je vais donner d'abord une courte description de ces corps.

1. ALCOOL BENZAL-AMINO-ISOPROPYLIQUE.



Je l'ai préparé en réduisant l'alcool nitro-isopropylique et en condensant le produit avec l'aldéhyde benzoïque.

L'alcool nitro-isopropylique, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NO}_2$, a été obtenu par *Henry*⁴⁾ en faisant agir le nitrométhane sur l'aldéhyde acétique. En suivant ses indications, j'ai atteint un rendement de 37,8% de la théorie. J'ai pu élever ce rendement à 52% en modifiant quelque peu le procédé, et en opérant comme suit:

A un mélange de 22 gr. de nitrométhane, 10 cm³ d'eau et quelques fragments de potasse ou de carbonate de potasse, on ajoute goutte

¹⁾ M. 12, 81 (1891).

²⁾ Archiv der Pharmazie 250, 539 (1912).

³⁾ B. 50, 1630 (1917).

⁴⁾ C. R. 120, 1205 (1895).

à goutte et en agitant continuellement, une solution de 16 gr. d'aldéhyde acétique dans 25 cm³ d'eau. La température monte graduellement à 65—70°. Après refroidissement, on acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique, on extrait à l'éther, on sèche la solution sur du carbonate de potasse, puis on chasse l'éther et on soumet l'huile résiduelle à la distillation fractionnée sous pression réduite (11 mm.). On recueille ce qui passe entre 90 et 96°.

La réduction de l'alcool nitro-isopropylique a été effectuée par Henry et Peters¹⁾ par le fer et l'acide acétique, ainsi que par l'étain et l'acide chlorhydrique. Tordoir²⁾ s'est servi d'amalgame d'aluminium en milieu neutre. J'ai trouvé ce dernier procédé de beaucoup préférable aux deux autres, et j'ai obtenu par son moyen un rendement de 76 % en alcool amino-isopropylique, CH₃—CH(OH)—CH₂—NH₂.

J'ai fait un mélange, en proportions équimoléculaires, de cet alcool et d'aldéhyde benzoïque, et je l'ai maintenu pendant 4 heures à la température du bain-marie. Le liquide se trouble par formation d'eau; je l'ai repris par l'éther, et après évaporation de ce dernier, j'ai soumis le résidu à la distillation fractionnée sous la pression de 12 mm. La fraction 132—141° se prend par refroidissement en une masse cristalline. J'ai purifié celle-ci par cristallisation dans la ligroïne ou dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On obtient dans le premier cas des aiguilles, dans le second des paillettes; les unes et les autres fondent à 76—76,5°. Ce corps constitue l'alcool benzal-amino-isopropylique, C₆H₅—CH=N—CH₂—CH(OH)—CH₃.

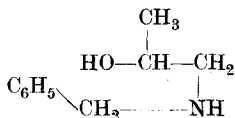
0,2349 gr. de subst. ont donné 0,6336 gr. CO₂ et 0,1681 gr. H₂O

0,1669 gr. de subst. ont donné 13,6 cm³ N₂ (703 mm., 17°)

Calculé pour C₁₀H₁₃NO C 73,57 H 8,03 N 8,59 %

Trouvé „ 73,56 „ 8,01 „ 8,87 %

2. ALCOOL BENZYL-AMINO-ISOPROPYLIQUE.



Ce corps a déjà été obtenu par Uedinc³⁾ en réduisant la β-méthyl-μ-phényl-oxazoline. Je l'ai préparé plus simplement en faisant agir le chlorure de benzyle sur l'alcool amino-isopropylique.

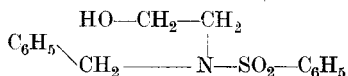
¹⁾ Bull. Acad. Belgique 1900, 591; 1901, 9.

²⁾ Ibid. 1901, 695.

³⁾ B. 32, 967 (1899).

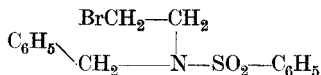
9 gr. de cet alcool sont additionnés de 12 gr. de chlorure de benzyle. Le mélange s'échauffe et se trouble. Maintenu pendant 4 heures à 110—130°, il se transforme en une masse brune et visqueuse. Celle-ci est en grande partie soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Le carbonate de potasse précipite de cette solution une huile brune; on l'extrait par l'éther et on la purifie par distillation fractionnée sous la pression de 11 mm. J'ai obtenu ainsi 4,4 gr. d'une huile assez épaisse, incolore et presque inodore, passant aux environs de 142°. *Uedinck* indique 143—146° pour le point d'ébullition sous 13 mm.

3. BENZYL- β -OXÉTHYL-BENZOLSULFAMIDE.



Je l'ai préparée en chauffant la benzyl-benzolsulfamide de *Hinsberg*¹⁾ avec un excès d'oxyde d'éthylène pendant 7 heures à la température de 170°. J'ai obtenu ainsi un liquide très épais, qui a cristallisé lentement; mais je n'ai pu le faire recristalliser dans aucun dissolvant, et je l'ai employé tel quel pour mes essais de cyclisation.

4. BENZYL- β -BROMÉTHYL-BENZOLSULFAMIDE.



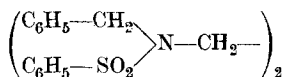
Dans une solution de 10 gr. de benzyl-benzolsulfamide dans l'éther, on introduit 1 gr. de sodium en fil et on chauffe quelques heures au bain-marie. Il se dégage de l'hydrogène et un composé sodique se dépose. L'éther est chassé ensuite par distillation; on ajoute au résidu solide 20 gr. de bromure d'éthylène, et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le mélange soit devenu liquide. On reprend par l'éther et on éloigne le bromure de sodium par filtration. L'évaporation de la solution fournit la *benzyl-brométhyl-benzolsulfamide* à l'état cristallisé. On la purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Elle fond à 82,5—83° et se décompose à 225°. Rendement 40 % de la théorie.

0,3087 gr. de subst. ont donné 0,1624 gr. AgBr et 0,2085 gr. BaSO₄

Calculé pour C ₁₅ H ₁₆ NO ₂ SBr	S 9,05	Br 22,56 %
Trouvé	„ 9,28	„ 22,39 %

¹⁾ A. 265, 182 (1891).

Afin d'être bien certain de la constitution de ce produit, je l'ai chauffé avec de la benzylbenzolsulfamide en présence de potasse caustique à 30 %. J'ai obtenu ainsi la *dibenzyl-éthylène-dibenzolsulfamide*



de *Bleier*¹⁾ cristallisant dans l'acide acétique bouillant en paillettes fusibles à 220°:

0,1537 gr. de subst. ont donné 0,3645 gr. CO₂ et 0,0754 gr. H₂O

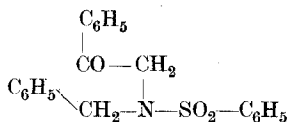
0,1664 gr. de subst. ont donné 0,3938 gr. „ et 0,0836 gr. „

0,1716 gr. de subst. ont donné 7,90 cm³ N₂ (733 mm., 20°)

Calculé pour C₂₈H₂₈N₂O₄S₂ C 64,57 H 5,42 N 5,39 %

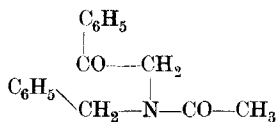
Trouvé „ 64,68; 64,54 „ 5,49; 5,62 „ 5,17 %

5. PHÉNACYL-BENZYL-BENZOLSULFAMIDE.



J'ai traité 12,9 gr. de benzyl-benzolsulfamide, dissous dans l'éther, par 1,2 gr. de sodium en fil, puis j'ai ajouté une solution étherée de bromacétophénone et j'ai fait bouillir pendant plusieurs heures. J'ai séparé par filtration le bromure de sodium formé; il pesait 4,5 gr. (calculé 5,3). La solution étherée a laissé par évaporation un résidu amorphe, ne possédant plus l'action lacrymogène de la bromacétophénone. N'ayant pu réussir à le faire cristalliser, je l'ai employé tel quel.

6. PHÉNACYL-BENZYL-ACÉTAMIDE.



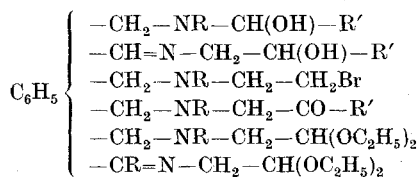
J'ai ajouté 2,2 gr. de sodium à une solution de 14,3 gr. de benzyl-acétamide dans le toluène; j'ai chauffé 8 heures à l'ébullition, puis j'ai ajouté 17,4 gr. de bromacétophénone. Un précipité de bromure de sodium s'est déposé. Après avoir éloigné celui-ci par filtration et chassé le toluène par distillation dans le vide, j'ai obtenu un sirop épais que j'ai utilisé pour les essais suivants.

¹⁾ B. 32, 1828 (1899).

Essais de cyclisation.

J'ai soumis les six composés décrits ci-dessus aux divers agents propres à produire leur cyclisation. Pour le dérivé bromé, j'ai fait agir le chlorure d'aluminium sur sa solution dans le sulfure de carbone; pour tous les autres j'ai employé les déshydratants énergiques: chlorure de zinc à des températures variant de 170 à 200°, acide sulfurique concentré à froid ou à 130—150°, anhydride phosphorique en présence de toluène ou de xylène bouillants. J'ai cherché ensuite à retirer du produit de la réaction les bases isoquinoléiques qui pouvaient s'être formées, en employant les moyens habituels: distillation à la vapeur d'eau, précipitation par l'acide picrique, etc. Les résultats ont constamment été négatifs; je n'ai obtenu dans beaucoup de cas que les produits de départ régénérés, benzylamine, aldéhyde benzoïque; dans d'autres de faibles quantités de bases volatiles, mais dont l'analyse m'a fourni des chiffres très éloignés de ceux que j'attendais; enfin le plus souvent je n'ai constaté que la résinification des produits employés.

Si j'ai cru devoir néanmoins mentionner ici ces expériences infructueuses, c'est qu'elles m'ont conduit à des conclusions qui pourront contribuer à la connaissance des règles qui président à la formation du noyau isoquinoléique. En effet, si l'on considère les dérivés de la benzylamine qui ont servi jusqu'ici de points de départ pour des essais de synthèse dans ce groupe de corps, on voit qu'ils appartiennent tous à l'un des six types suivants:

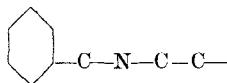


(R = H, alcoyle ou acyle, R' = H ou alcoyle)

Or, de tous ces corps, le dernier seul s'est montré apte à la cyclisation (synthèse de *Pomeranz*).

Je crois pouvoir déduire de ce fait la règle suivante:

Pour qu'un dérivé benzénique dont la structure est conforme au schéma

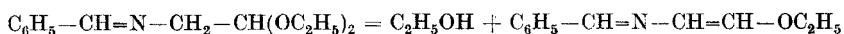


puisse se convertir par cyclisation en une base isoquinoléique, il faut et il suffit qu'il possède dans la chaîne latérale:

1° un système de doubles liaisons conjuguées, ou la possibilité de sa formation;

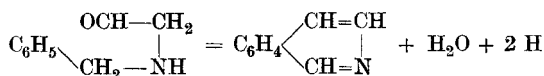
2° un groupe hydroxyle ou alcoxyle en position β par rapport à l'azote.

Seul le dernier des composés mentionnés satisfait à ces deux conditions. Il peut, en effet, donner par élimination d'une molécule d'alcool dans la chaîne latérale un corps possédant deux doubles liaisons conjuguées, et chez lequel un groupe éthoxyle reste attaché à l'atome de carbone terminal:

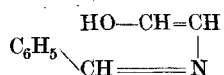


Aucun des autres composés n'est susceptible d'une semblable transformation.

Quant à la synthèse de l'isoquinoléine due à *Emil Fischer* (action de l'acide sulfurique fumant sur l'aldéhyde benzyl-amino-acétique), elle ne me paraît point constituer une exception à cette règle. Elle a lieu, en effet, selon l'équation:



L'acide sulfurique agit par conséquent, non seulement comme déshydratant, mais aussi comme oxydant. On peut donc admettre, comme produit intermédiaire de la réaction, un corps



(forme tautomérique de l'aldéhyde non saturée), qui satisfait aux conditions indiquées.

Je tiens, en terminant, à remercier M. le prof. *Pictet*, qui m'a proposé cette étude et m'a aidé dans mon travail par ses excellents conseils.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption IV

par

F. Kehrmann et M. Sandoz.

(3. X. 22.)

DÉRIVÉS DIAMINÉS DU MÉTHYL-PHÉNAZONIUM.

La plupart des raisonnements et des déductions que nous pourrions tirer de l'examen des mono-, di- et trisels des dérivés diaminés du méthyl-phénazonium dont nous disposons, se retrouveront plus clairs, plus nombreux et plus compréhensibles, lorsque nous étudierons les polysels des dérivés correspondants du phényl-phénazonium. C'est pourquoi nous nous bornons à examiner brièvement ici les monosels de ces substances et à les comparer entre eux, en nous permettant de leur attribuer, par anticipation, le caractère paraquinoidique propre aux monosels des dérivés diaminés du phényl-phénazonium.

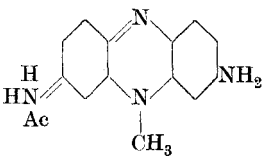
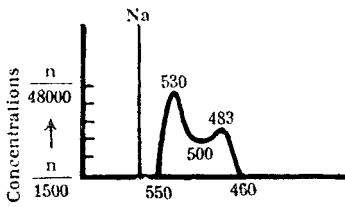
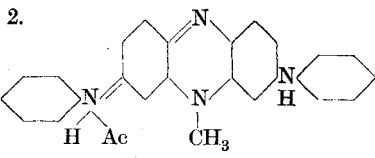
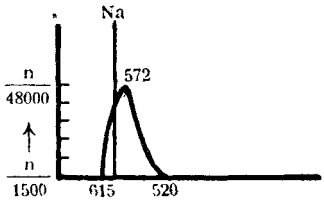
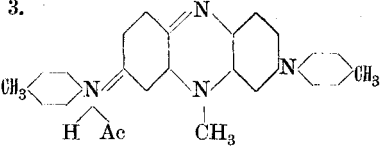
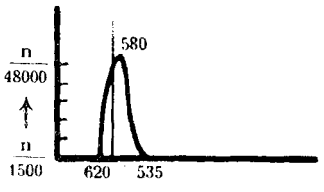
Nous avons déjà établi le spectre du monaminométhyl-phénazonium¹⁾. Rappelons que son monosel est de couleur cerise. Si nous comparons son spectre d'absorption à celui du dérivé diaminé qui nous occupe (Planche I, 1), nous remarquons que l'introduction du groupe amino symétrique a éclairci la nuance, la solution du monosel de notre substance est rouge orangé.

Nous verrons d'autres exemples de l'action négative d'un groupe auxochrome, notamment lorsque nous nous occuperons de la phénosafranine, ou bien encore du violet de *Lauth*; disons pour mémoire que nous avons observé des effets semblables, lors de la comparaison des dérivés mono et diaminés de la phénazine, les seconds étaient moins rougeâtres que les premiers.

Dans la même planche nous observons (Planche I, 2) le puissant approfondissement provoqué par l'introduction de deux phényles dans les groupes „aminos“. Cet approfondissement s'accompagne,

¹⁾ Helv. 4, 33 (1920).

Planche I
Dérivés du méthyl phénazonium.
Monosels.

Formules de constitution	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
<p>1.</p> 		<p>530</p> <p>483</p>	<p>Rouge, fluorescence orange (Couleur de la phénosafranine)</p>
<p>2.</p> 		<p>572</p>	<p>Violet blenâtre</p>
<p>3.</p> 		<p>580</p>	<p>Violet encore plus bleuâtre</p>

comme nous l'avons déjà constaté et comme nous l'observerons souvent encore, de la fusion des bandes accessoires et de la bande principale.

Le remplacement des phényles par deux restes de toluidine n'augmente pas de beaucoup l'approfondissement. Il semble par contre que le pouvoir colorant de la substance ait légèrement augmenté, ainsi qu'on peut le vérifier directement sur l'ordonnée (Planche I, 3).

DÉRIVÉS DIAMINÉS DU PHÉNYL-PHÉNAZONIUM.

Il semblerait naturel que nous abordions ici d'emblée l'examen de la phénosafranine, cette substance étant la plus connue de celles qui vont nous occuper. Mais il se trouve qu'elle présente à l'examen spectroscopique certaines singularités qui paraîtront mieux expliquables lorsque nous aurons parlé des dérivés qui se comportent normalement.

Le perchlorate¹⁾ du 2,7-diamino-phényl-phénazonium est soluble dans l'alcool, la couleur de cette solution est bleue (Planche II, 1). Ce monosel doit sa couleur à l'approfondissement provoqué par l'introduction d'un groupe auxochrome NH_2 dans la molécule de l'aposafranine, qui est, rappelons-le, d'un rouge violacé. Nous lui laisserons donc la constitution paraquinoïdique que nous avons logiquement attribuée à l'aposafranine.

Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à la solution bleue de ce monosel, celle-ci devient rouge; sa nouvelle nuance rappelle beaucoup celle de l'aposafranine (Planche III, 1). D'ailleurs l'analogie de la forme des spectres d'absorption de leurs deux solutions respectives est frappante; ces deux solutions présentent trois bandes d'absorption soudées, avec des maxima très comparables.

Ici, nous n'avons pas lieu de faire intervenir un changement dans la disposition des doubles valences de la molécule. Nous laisserons à ce disel sa constitution paraquinoïdique, et nous nous bornerons à faire remarquer que la salification a dû porter sur le groupe NH_2 auxochrome, qui tout à l'heure provoquait, comme nous l'avons dit, un approfondissement de la couleur de notre substance, lorsqu'on la comparait à l'aposafranine.

Ce groupe perd normalement, par salification, presque toute influence, nous devons retrouver la nuance de l'aposafranine. L'examen de la couleur des solutions, et l'analogie des deux spectres d'absorption montre qu'il en est bien ainsi.

Si nous dissolvons le même perchlorate dans de l'acide sulfurique concentré, il s'y dissout pour donner une solution verte, très comparable à la solution verte du disel de l'aposafranine (Planche IV, 1).

Ici nous laissons une fois de plus à la molécule son squelette paraquinoïdique, et admettons, comme nous l'avons fait pour l'aposafranine, qu'il y a eu fixation du nouvel équivalent d'acide sur l'atome d'azote non salifié qui fait partie du chromogène.

¹⁾ L'emploi du perchlorate n'est pas obligatoire, mais nous a paru préférable à cause de sa grande stabilité, de plus son emploi exclut une intervention chimique néfaste du dissolvant.

Planche II
Diamino-phényl-phénazonium
Monosels.

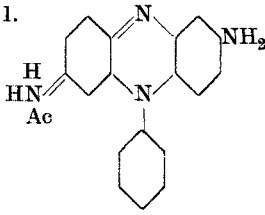
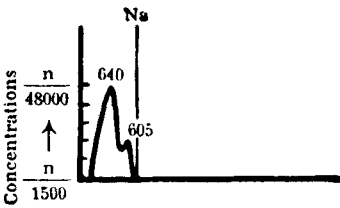
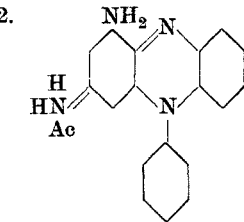
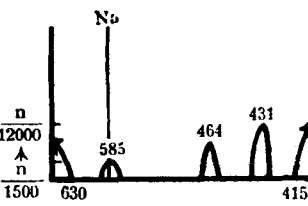
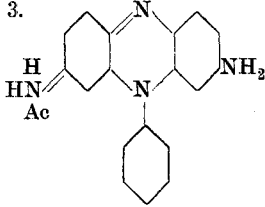
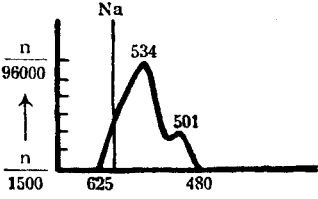
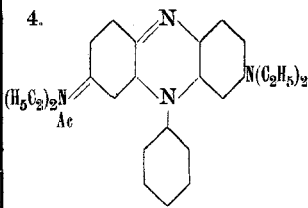
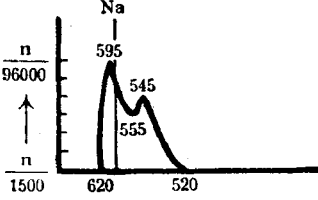
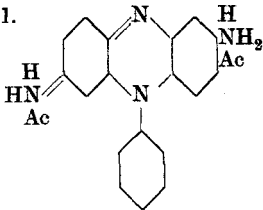
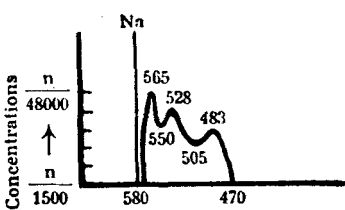
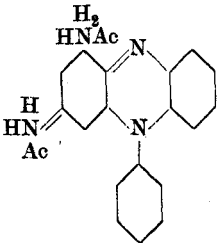
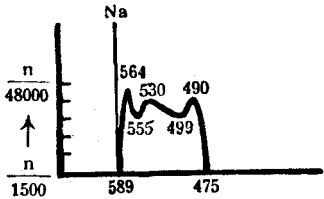
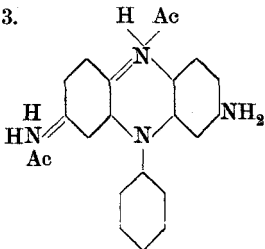
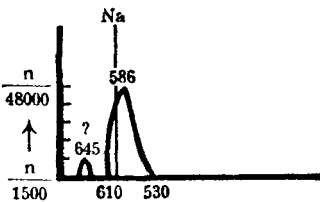
Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	Maxima	
<p>1.</p> 		<p>640 605</p>	<p>295 330</p>	<p>Bleu</p>
<p>2.</p> 		<p>585 464 431</p>	<p>295</p>	<p>Vert Conehe mince jaune</p>
<p>3.</p> 		<p>534 501</p>	<p>(270)</p>	<p>Rouge, fluorescence orange</p>
<p>4.</p> 		<p>595 545</p>	<p>?</p>	<p>Violet franc</p>

Planche III
Diamino-phényl-phénazonium
Disels.

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	Maxima	
<p>1.</p> 		<p>565 528 483</p>	<p>390 285</p>	<p>Couleur rouge, nuance aposafranine Se forme très facilement</p>
<p>2.</p> 		<p>564 530 490</p>	<p>395 285</p>	<p>Couleur rouge, nuance aposafranine Exige beaucoup d'acide pour se former</p>
<p>3.</p> 		<p>(645) 586</p>	<p>64 400 290</p>	<p>Bleu franc</p>

Répetons-le; la fixation d'un équivalent d'acide sur un atome doublement lié, faisant partie du chromogène, entraîne un approfondissement de nuance, pour autant que cette fixation ne détruit pas le système de doubles valences primitif. Il est donc naturel que nous nous trouvions en présence d'un approfondissement, et la nuance verte que nous observons pouvait même être déduite et prédite en tenant compte des observations déjà faites.

Enfin, en dissolvant notre perchlorate dans de l'acide sulfurique fumant, nous obtenons une solution d'un brun rougeâtre, qui ressemble tout à fait à la solution du disel de phényl-phénazonium¹⁾.

Pour mémoire, nous rappellons que le disel vert de l'aposafranine se comportait exactement de même dans de pareilles conditions; il livrait un trisel brun rougeâtre comparable au disel du phényl-phénazonium, et par là même, au tétrasel qui nous occupe présentement.

Nous sommes donc bien fondés à attribuer à celui-ci la constitution orthoquinoidique du disel de phényl-phénazonium. Sa couleur s'explique suffisamment si l'on tient compte de la neutralisation générale du pouvoir auxochromique des groupes aminos, tous salifiés, ne laissant à notre substance que la couleur propre au disel de son chromogène.

Passons maintenant à l'étude du perchlorate du 1,3-diaminophényl-phénazonium. La solution de ce sel dans l'eau est verte, dans l'alcool elle est d'un vert jaunâtre (Planche II, 2). L'alcool déplace toujours les spectres d'absorption vers l'infra-rouge. La nuance jaunâtre que nous voyons apparaître ici, nous apprend que nous avons affaire à un vert profond, voisin d'un jaune de second ordre.

L'influence auxochrome positive du groupe NH_2 entré en 1 est donc considérable, puisque nous passons directement de la nuance violet-rouge de l'aposafranine à un vert qui n'est plus du tout bleuâtre. Nous admettrons que cet approfondissement considérable soit possible et laisserons au monosel la constitution paraquinoidique propre à l'aposafranine.

En ajoutant à notre solution alcoolique une proportion assez forte d'acide sulfurique, celle-ci devient rouge et ressemble à s'y méprendre à la solution du monosel de l'aposafranine (Planche III, 2).

Cela n'a rien qui puisse nous surprendre, nous savons que la salification du groupe NH_2 lui enlève tout pouvoir auxochromique, et nous retrouvons la couleur caractéristique de l'aposafranine avec un spectre superposable, à bien peu de chose près.

En préparant le trisel de la même substance, par dissolution directe dans l'acide sulfurique, l'on pourrait s'attendre à retrouver la couleur verte du disel de l'aposafranine, couleur du trisel du corps précédemment étudié. Il n'en est rien, le trisel du 1,3-diaminophényl-phénazonium est jaune, d'un jaune qui ressemble tout à fait à celui de la solution du monosel de phényl-phénazonium (Planche IV, 2).

¹⁾ Ici la couleur jaune du monosel du phényl-phénazonium n'apparaît pas, quelles que soient les concentrations d'acides employées pour la formation des polysels.

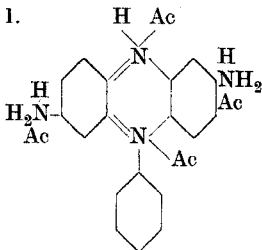
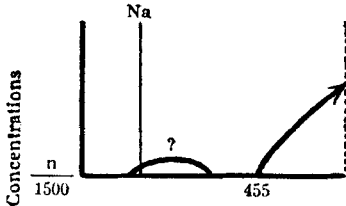
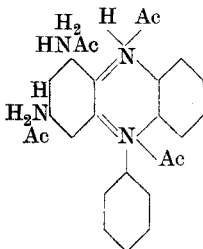
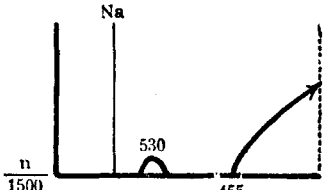
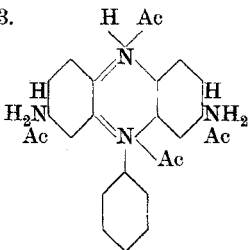
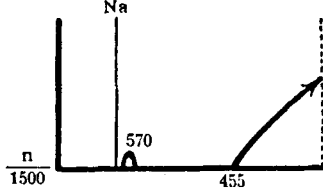
Planche IV
Diamino-phényl-phénazonium
Trisels

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	Maxima	
<p>1.</p>		610 (583)	410 295	Vert, couleur du disel de l'aposafranine
<p>2.</p>		483		Jaune d'or
<p>3.</p>		(583)		Vert, couleur du disel de l'aposafranine

Nous ne pouvons expliquer logiquement ce phénomène que par une seule hypothèse: il y a ici déjà changement de la disposition des doubles valences du chromogène, et notre disel rouge paraquinoïdique devient un trisel jaune orthoquinoïdique.

Les deux groupes NH_2 salifiés ne jouent spectroscopiquement presque plus de rôle, et la couleur du monosel du chromogène est seule perçue.

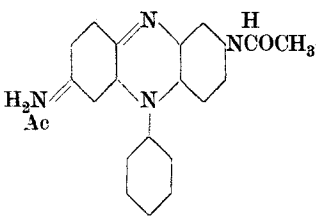
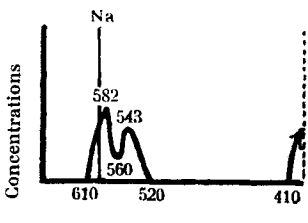
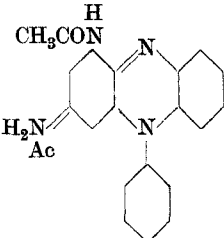
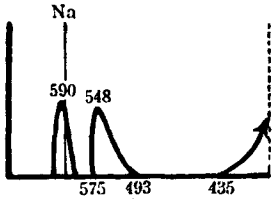
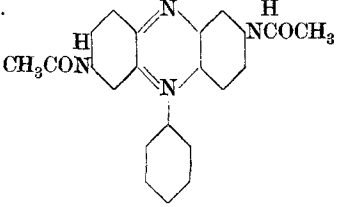
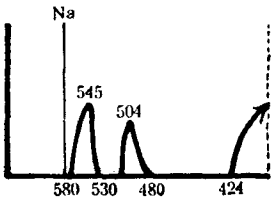
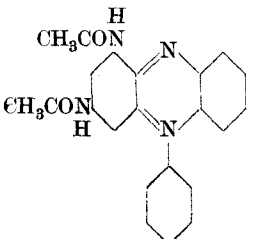
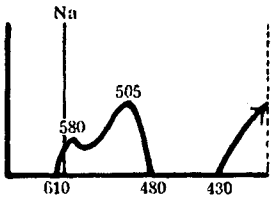
Planche V
Diamino-phényl-phénazonium
Tétrasetels.

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	Maxima	
1. 		?		H ₂ SO ₄ fumant Bouge terne, se décompose
2. 		530		Nuance rougeâtre assez terne
3. 		570		Rouge brun

Enfin, en dissolvant notre perchlorate dans l'acide sulfurique fumant, nous voyons apparaître la nuance brun-rouge du disel de phényl-phénazonium, que nous avons déjà observée lors de l'examen du trisel de l'aposafranine, du tétrasel du 2,6-diamino-phényl-phénazonium. Nous n'insistons pas sur sa formation, très logique (Planche V, 2).

Quant au perchlorate du troisième isomère, la phénosafranine, sa solution est rouge et présente une belle fluorescence orange (Planche II, 3).

Planche VI
Dérivés acétylés du diamino-phényl-phénazonium
Monosels.

Formules de constitution	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
<p>1.</p> 		<p>582 543</p>	<p>Dans C_2H_5OH Violet assez pur</p>
<p>2.</p> 		<p>590 548</p>	<p>Violet terne</p>
<p>3.</p> 		<p>545 504</p>	<p>Rouge-orangé terne</p>
<p>4.</p> 		<p>580 505</p>	<p>Rouge terne</p>

Ici, comme nous l'avons déjà fait remarquer pour les dérivés aminés du méthyl-phénazonium, l'introduction du groupe amino symétrique a éclairci la nuance de l'aposafranine, par contre le pouvoir colorant de la substance s'est considérablement accru.

Le disel de la phénosafranine est bleu (Planche III, 3), nous expliquerons la présence de cette nuance en admettant¹⁾ que la seconde molécule d'acide s'est fixée à un des atomes d'azote du chromogène. Le groupe NH_2 demeuré libre en position 3, conserve intactes ses propriétés éclaircissantes, et au lieu d'avoir affaire à la couleur verte du disel de l'aposafranine, nous n'obtenons qu'un bleu franc.

Si cela est exact, cette couleur bleue devra disparaître dès qu'on neutralisera cette action négative du groupe amino demeuré libre, en salifiant celui-ci par une nouvelle dose d'acide, et devra faire place à la teinte du disel de l'aposafranine. Les choses se passent bien ainsi, le trisel de la phénosafranine est vert, sa couleur rappelle nettement la teinte du disel en question.

Enfin, la présence d'acide sulfurique fumant provoque, comme précédemment, la transformation de la disposition des doubles valences, et nous retrouvons la couleur brun-rouge qui caractérise les disels orthoquinoidiques du phényl-phénazonium (Planche V, 3).

Si l'on remplace dans la phénosafranine les quatre atomes d'hydrogène des deux groupes NH_2 auxochromes par des restes d'éthyle; leur introduction provoque un approfondissement notable de la couleur qui devient violette. (Violet iris, Planche II, 4).

En terminant l'examen des polysels de ces trois substances, nous faisons remarquer combien ces variations de nuances sont frappantes, combien elles expriment éloquemment qu'on a affaire à tour de rôle à deux états tout à fait différents de la même substance.

Mais si l'on admet avec nous l'existence de ces deux états qui ne sauraient être confondus, il faudra en conclure à l'existence de la constitution dite quinoidique.

Elle seule, en nous offrant la possibilité de l'existence des deux états ortho- et paraquinoidiques, offre une explication logique de toutes ces métamorphoses et s'impose donc.

La question de la représentation de ces états est de toute autre nature. Mais on ne saurait se l'imaginer clairement sans avoir recours à un système de notation plus ou moins semblable à celui qui est né par nécessité, de l'expérience.

¹⁾ Cette hypothèse nous paraît plus vraisemblable que celles qui ont été proposées jusqu'à ce jour.

Et répétons-le ici: les formules globales et condensées, proposées et défendues par *Fierz*, adoptées par *Georgiewics* et beaucoup d'autres, sont tout à fait impuissantes à exprimer de pareils faits.

DÉRIVÉS ACÉTYLÉS DU DIAMINO-PHÉNYL-PHÉNAZONIUM.

Nous avons déjà fait remarquer que l'acétylation d'un groupe auxochrome éteint partiellement l'activité de celui-ci.

Dès lors nous ne nous étonnerons pas d'observer une certaine analogie entre les spectres 1 et 2 de la Planche VI.

Les nuances des deux corps devraient toutes deux ressembler à l'aposafranine.

Si les solutions des corps acétylés sont considérablement plus bleuâtres que celle de l'aposafranine, cela tient au fait que les auxochromes acétylés gardent une action résiduelle, ici très manifeste. Leur constitution n'en reste pas moins paraquinoïdique.

Les dérivés diacétylés 3 et 4, figurant sur la même planche, ont aussi certains caractères subjectifs et spectroscopiques communs.

Ils sont tous deux d'un rouge terne, tirant sur l'orange.

Nous admettons qu'ils ont la constitution orthoquinoïdique propre au monosel du phényl-phénazonium. Là encore, leur nuance n'en diffère que par l'approfondissement dû à l'action résiduelle des auxochromes acétylés.

M. Sandoz.

Lausanne, Ecole de chimie de l'Université.

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen.

IV. Methylencampher-Phenylhydroxylamin

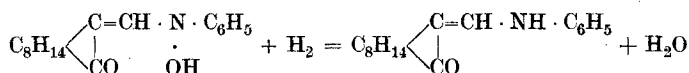
von

H. Rupe und W. Diehl.

(9. X. 22.)

Reduktion des Methylencampher-phenylhydroxylamines.

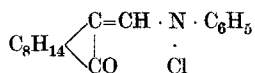
In der ersten Abhandlung¹⁾ wurde gezeigt, dass das Phenylhydroxylamininderivat sich mit Zink und Essigsäure zum Anilidomethylen-
campher



reduzieren lässt. Später wurde gefunden, dass diese Reduktion auch recht gut vermitteltst Natriumbisulfit durchgeführt werden kann.

5 gr des Hydroxylaminkörpers werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit 5 cm³ konzentrierter Natriumbisulfitlösung versetzt. Das Gemisch färbt sich rasch rot und nach kurzem Schütteln tritt Erwärmung ein, die sich bis zum Sieden des Alkohols steigert. Aus der schliesslich hellgelb gewordenen Lösung wird der Alkohol durch Evakuieren entfernt, dann versetzt man mit Wasser und saugt den ausgefallten Körper ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren besitzt er den Smp. 165—167° des Anilidomethylen-
camphers; der Smp. des Gemisches mit diesem ist derselbe.

N-Chlorid des Methylencampher-phenylhydroxylamines.



5 gr Hydroxylaminverbindung löst man in 50 cm³ trockenem Äther und fügt unter Kühlung mit Wasser allmählich 4 gr Thionylchlorid (= 2 Mol.) dazu. Die Lösung erwärmt sich und färbt sich braunrot.

¹⁾ Helv. 4, 388 (1921).

Man lässt eine Stunde stehen, in dieser Zeit scheiden sich an den Gefäßwandungen rotbraune Krystalle ab. Man versetzt mit Wasser, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt sie vorsichtig mit Bicarbonat, dann trocknet man über Magnesiumsulfat. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl nimmt man in wenig Alkohol auf und versetzt mit Wasser, bis eine schwache Trübung auftritt; beim Anreiben fällt dann ein krystallinischer Körper aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt er bei 102—103°. Gelblich-weiße, kurze Prismen, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1884 gr Subst. gaben 0,0904 gr AgCl

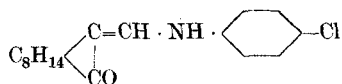
0,1856 gr Subst. gaben 0,0932 gr AgCl

$C_{17}H_{20}ONCl$ Ber. Cl 12,24 %

Gef. „ 11,87; 12,42 %

Die Reaktion mit Thionylchlorid verläuft nicht einheitlich, das beweist schon die unbefriedigende Ausbeute von 50—60 % der Theorie. Offenbar entsteht auch noch Methylenecampherchlorid, das übrigens leicht nachgewiesen werden konnte. Das Chlor ist, wie verschiedene Versuche zeigten, sehr fest am Stickstoff gebunden.

Methylenecampher-p-chloranilid.



Es erschien von vorneherein durchaus nicht ganz ausgeschlossen, dass bei N-Chlorierung des Hydroxylaminkörpers eine Umlagerung sich vollziehen kann, so nämlich, dass ein p-Chloranilid entstünde. Deshalb wurde dieser Körper von uns dargestellt, er war aber in jeder Beziehung so verschieden von dem oben beschriebenen, dass eine solche Umlagerung nicht in Betracht kommen kann.

2 gr Oxymethylenecampher, gelöst in wenig Methylalkohol, wurden mit der berechneten Menge p-Chloranilin, gelöst in wenig 5-proz. Essigsäure, vermischt. Das Anilid schied sich unter Erwärmen bald nach dem Anreiben als schmutzig weiße Krystallmasse aus. Zum Umkrystallisieren verwendet man eine kalte Lösung in Aceton, welche vorsichtig mit Wasser versetzt wird. Weiße, sehr kleine Prismen vom Smp. 167—169°. Schwerlöslich in kaltem Ligroin.

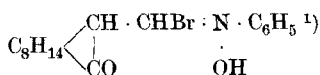
0,1561 gr Subst. gaben 0,0791 gr AgCl

0,3065 gr Subst gaben 0,1545 gr AgCl

$C_{17}H_{20}ONCl$ Ber. Cl 12,24 %

Gef. „ 12,53; 12,47 %

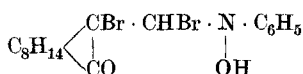
Hydrobromid des Methylenecampher-phenylhydroxylamines.



Versetzt man eine Lösung von 2,7 gr des Hydroxylaminderivates in wenig Eisessig mit einer bei 0° gesättigten Eisessig-Bromwasserstofflösung, so beginnt das Additionsprodukt bald auszukristallisieren, unter schwacher Erwärmung. Nach mehrstündigem Stehen wird die inzwischen festgewordene Masse abgesogen, mit Äther gewaschen und getrocknet. Gelbe Nadeln, Smp. 121° (unter Zersetzung), schwer löslich in kaltem Benzol, Äther, Eisessig und Ligroin. Erwärmt man das Hydrobromid in Alkohol (leicht löslich), in Benzol oder Ligroin, so beginnt sogleich die Abspaltung von Bromwasserstoff; in verdünntem Alkali löst es sich klar auf, säuert man an, dann fällt ein gelber Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren den genauen Smp. des Methylenecampher-phenylhydroxylamines zeigt, also leichte Abtrennung des Bromwasserstoffes.

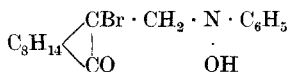
0,1564 gr Subst. gaben	0,0838 gr AgBr
0,2255 gr Subst. gaben	0,1218 gr AgBr
0,3008 gr Subst. gaben	10,3 cm ³ N ₂ (14°, 748 mm)
C ₁₇ H ₂₂ O ₂ NBr Ber.	Br 22,69 N 3,97 %
Gef. „	22,80; 22,98 „ 3,94 %

Dibromid.

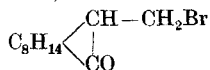


Ebenso leicht wie Halogenwasserstoff wird auch Brom an das Methylenecampher-phenylhydroxylamin angelagert. Zu einer Lösung von 5 gr der Substanz in 20 cm³ Eisessig lässt man unter Eiskühlung 2,95 gr Brom (= 2 Atome) in wenig Eisessig gelöst, tropfen. Die Bromfarbe verschwindet sofort und ein gelber Niederschlag wird sichtbar. Man saugt den dicken, fein krystallinischen Brei ab, wäscht mit Äther,

¹⁾ Es wäre noch die Formel



möglich; wir ziehen die andere vor, da für das Additionsprodukt von HBr an Methylenecampher die Formel



bewiesen ist.

löst in trockenem Chloroform auf und versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Äther. Nach einigem Stehen scheidet sich das Dibromid in feinen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln an den Wandungen des Kolbens ab. Smp. 117° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Ligroin, Eisessig und Benzol, leicht in Äthyl- und Methylalkohol und Chloroform.

0,1368 gr Subst. gaben 0,1186 gr AgBr

$C_{17}H_{21}O_2NBr_2$ Ber. Br 37,08 %

Gef. „ 36,89 %

Methylenecampher-phenylhydroxylamin und Phenylhydrazin.

5 gr der Verbindung werden in 15 cm^3 Eisessig aufgenommen, mit einem Mol. Phenylhydrazin versetzt und darauf eine Stunde lang auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die rote Lösung wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wodurch ein rotes Öl ausfällt, das allmählich erstarrt. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht der grösste Teil in Lösung, der ungelöste Rest (ca. 0,5 gr) zeigt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol den Smp. $35\text{--}36^{\circ}$ sowie alle übrigen Eigenschaften des Azoxybenzoles. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak eine Substanz (Rohprodukt: 3 gr), welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei $124\text{--}125^{\circ}$ schmilzt.

0,1900 gr Subst. gaben $19,2\text{ cm}^3$ N_2 (23° , 738 mm)

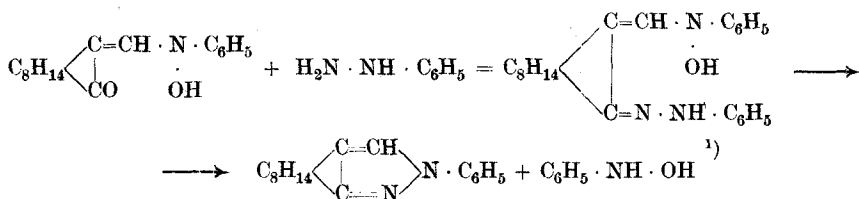
$C_{17}H_{20}N_2$ Ber. N 11,11 %

Gef. „ 10,99 %

Analyse und die sonstigen Eigenschaften des Körpers stimmen auf das von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*¹⁾ bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxymethylenecampher erhaltene Pyrazolderivat. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach *Claisen* dargestellten Präparate erlitt keine Erniedrigung, ebenso gab unser Körper die Pyrazolinreaktion. Die Entstehung dieses Körpers ist so zu erklären, dass zuerst sich das Phenylhydrazon bildete, dann wurde Phenylhydroxylamin abgetrennt, das dem gewöhnlichen Schicksal der Umwandlung in Azoxybenzol anheimfiel²⁾ und der Pyrazolring gebildet:

¹⁾ A. **281**, 352 (1894).

²⁾ Vergl. *Helv.* **4**, 395 (1920).



Methylencampher-phenylhydroxylamin und Semicarbazid.

5 gr des Hydroxylaminderivates werden, in 30 cm³ Eisessig gelöst, mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 3,5 gr Semicarbazidchlorhydrat und 3 gr Kaliumacetat versetzt. Nach kurzem Stehen fällt beim Anreiben ein feinkrystallinischer Körper aus, der nach einem Tage abfiltriert wurde; aus dem Filtrate konnte mit Wasser noch mehr davon erhalten werden (Rohprodukt ca. 4 gr). Man löst in Eisessig unter Erwärmen, filtriert und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit Wasser, man erhält dann das reine Produkt in Form feiner weisser Nadeln vom Smp. 205—206°.

0,1494 gr Subst. gaben 0,3325 gr CO₂ und 0,1080 H₂O

0,2841 gr Subst. gaben 0,6329 gr „ und 0,2022 „

0,1740 gr Subst. gaben 27,18 cm³ N₂ (16°, 745 mm)

0,2516 gr Subst. gaben 39,10 cm³ N₂ (14°, 740 mm)

C₁₂H₁₉O₂N₃ Ber. C 60,73 H 8,07 N 17,71 %

Gef. „ 60,72, 60,77 „ 8,09, 7,96 „ 17,74, 17,72 %

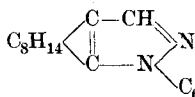
Der Analyse nach musste der Körper das einfache Semicarbazon des Oxymethylencamphers sein, eine Verbindung, welche schon von Wallach²⁾ dargestellt worden ist, für welche dieser Autor aber den Smp. 217—218° angibt. Wir bereiteten aus Oxymethylencampher und Semicarbazid nach seinen Angaben eine Probe des Körpers, er schmolz bei sehr langsamem Erhitzen genau bei 205—206°, ein Misch-Schmelzpunkt mit dem Semicarbazon aus Methylencampher-phenylhydroxylamin zeigte keine Erniedrigung. Zum Überflusse wurde das nach Wallach dargestellte Semicarbazon analysiert.

0,1356 gr Subst. gaben 21,25 cm³ N₂ (13°, 724 mm)

C₁₂H₁₉O₂N₃ Ber. N 17,71 %

Gef. „ 17,55 %

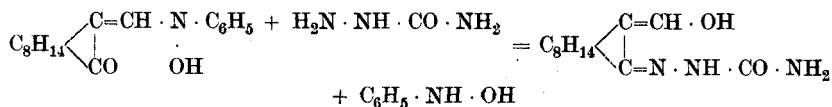
¹⁾ Claisen hält die Formel:



für wahrscheinlich, wobei angenommen wird, dass die „Formyl“-Form des Oxymethylencamphers reagiert; die von uns gefundene Darstellung spricht aber mehr für die oben gegebene Formel.

²⁾ Wallach, A. 329, 129 (1903).

Das nach dem Absaugen des Semicarbazones erhaltene Filtrat wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, der nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende, etwas schmierige, rötliche Rückstand lieferte nach dem Anreiben mit Benzin einen krystallinischen Körper, der nach weiterer Reinigung durch Umkrystallisieren sich als Phenylhydroxylamin auswies (Smp. 81°, Mischschmelzpunkt usw.).



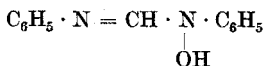
Oxydation des Methylencampher-phenylhydroxylamins.

In der früheren Abhandlung wurde schon erwähnt, dass das Hydroxylaminderivat¹⁾ beim Kochen mit Cupri-acetat in ein Oxydationsprodukt übergeführt wird. Die Reaktion mit Kupfersalz erfolgt übrigens nicht glatt, sondern liefert viel schmierige Produkte; weit besser verläuft die Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung.

2,7 gr des Phenylhydroxylaminderivates werden in einer Reibschale mit wenig Alkohol angerieben und sodann mit überschüssiger verdünnter Natronlauge behandelt, es erfolgt sofort Lösung, da diese aber bei älteren Präparaten häufig nicht ganz klar ist, so wird rasch filtriert und das Filtrat mit Eis gut gekühlt. Langsam unter Umrühren fügt man zu ihm eine eiskalte wässrige Lösung von 3,4 gr Kaliumferricyanid, sogleich bildet sich ein fleischroter Niederschlag; wenn in einer filtrierten Probe auf weiteren Zusatz des Oxydationsmittels kein Niederschlag mehr entsteht, wird der dicke Brei abgesogen und mit Wasser gründlich ausgewaschen. Die Ausbeute an getrocknetem, allerdings noch sehr unreinem Rohprodukt beträgt ca. 2,5 gr.

Zur Reinigung löst man die Substanz in kaltem Benzol, filtriert und überlässt die Lösung der langsamen Verdunstung; nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man grosse, wohl aus-

¹⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit auf ein interessantes Gegenstück zum Methylencampher-phenylhydroxylamin hingewiesen, wir meinen damit das von *Bamberger* und *Tschirner* und später von *Ley* zuerst aus Formanilid und Phenylhydroxylamin dargestellte:



(Diphenyl-N-oxyformamidin). Dieser Körper gibt ein Kupfersalz, das man umkrystallisieren kann; beim Kochen mit Ferrichlorid entsteht Nitrosobenzol. Die Substanz, welche die Eigenschaften einer Base hat, wird von Natronlauge in der Kälte nicht angegriffen (B. 35, 714, 1451 (1902)).

gebildete, farblose, monokline Prismen, welche unter Zersetzung bei 206—208° schmelzen, wobei bemerkt sei, dass der Smp. sehr von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt.

0,2140 gr Subst. gaben 0,5900 gr CO₂ und 0,1487 gr H₂O

0,2649 gr Subst. gaben 0,7327 gr CO₂ und 0,1798 gr H₂O

0,1960 gr Subst. gaben 0,5431 gr CO₂ und 0,1279 gr H₂O

0,2057 gr Subst. gaben 9,3 cm³ N₂ (18°, 742 mm)

0,2155 gr Subst. gaben 9,7 cm³ N₂ (18°, 738 mm)

C₃₄H₄₀O₄N₂ Ber. C 75,51

H 7,45

N 5,18%

Gef. „ 75,21; 75,46; 75,59 „ 7,77; 7,59; 7,30 „ 5,07; 5,02%

Bestimmung des Molekulargewichtes.

I. 0,2742 gr Subst. gaben in 11,48 cm³ Benzol bei 15,3° (sp. Gew. des C₆H₆ bei 15,3° = 0,88672) eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,245°.

II. 0,2080 gr Subst. gaben in 11,11 cm³ Benzol bei 14,5° (sp. Gew. des C₆H₆ bei 14,5° = 0,88800) eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,188°.

C₃₄H₄₀O₄N₂ Mol.-Gew. Ber. 540 Gef. 549,7; 560,7.

Der neue Körper ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in kaltem Äther und Essigester, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer in Benzin, unlöslich in Alkalien.

Nach verschiedenen anderen Methoden lässt sich dieses Oxydationsprodukt noch erhalten, allerdings sind das alles Reaktionen, welche sich nicht zur Darstellung eignen, weil bei ihnen stets nur relativ kleine Mengen entstehen.

Lässt man z. B. das Phenylhydroxylaminderivat einige Wochen in Eisessiglösung stehen, so scheidet sich das Oxydationsprodukt allmählich in grossen Prismen ab (Zersetzungspunkt 205—206°).

Löst man das Phenylhydroxylaminderivat in verdünntem Alkali auf, so trübt sich diese Lösung bald beim Stehen an der Luft, wobei der Geruch nach Nitrobenzol sich deutlich bemerkbar macht. Nach und nach scheiden sich Flocken ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Smp. 205—206° (Zersetzung) zeigen.

Schon in der früheren Abhandlung wurde erwähnt, dass man das Oxydationsprodukt auch erhält, wenn man das Phenylhydroxylaminderivat versucht vermitteltst Essigsäure-anhydrid zu acetylieren. Löst man nämlich jenen Körper in Essigsäure-anhydrid und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt plötzlich eine heftige Reaktion ein, die gelbe Farbe schlägt in Braunrot um und aus der heissen Lösung krystallisieren in wenigen Sekunden schöne Nadeln oder Prismen aus, die aus

dem Oxydationsprodukt bestehen (Ausbeute ca. 30 % d. Th.). Daneben konnte nur noch etwas Acetylderivat und Harz aufgefunden werden.

Krystallographisches vom Methylenecampher-phenylhydroxylamin.

Der Körper krystallisiert in kurzsäuligen-holoedrischen Krystallen.

Flächenausbildung.

1. 0 = Basis (001) O P
2. a = Prisma (10 $\bar{1}$ 0) ∞ P

Flächenwinkel.

$$\begin{aligned} 0 : a &= (001) : (10\bar{1}0) = 90^\circ \\ a : a &= (10\bar{1}0) : (10\bar{1}0) = 120^\circ \end{aligned}$$

Krystallographische Konstanten. Nicht bestimmbar, weil keine allgemeine Formen (dihexagonale Pyramiden) ausgebildet.

Optisches: Optischer Charakter: negativ. Doppelbrechung: sehr hoch.

Krystallographisches vom Oxydationsprodukte¹⁾.

Der zur Untersuchung gelangte Körper krystallisiert in Form von monoklin-holoedrischen Krystallen, säulig in der Richtung der b-Achse.

Folgende Flächen treten auf:

1. Pinakoide:

$$\begin{aligned} c &= (001) \text{ Basis } O P \\ a &= (100) \text{ Makropinakoid } \infty P \infty \end{aligned}$$

2. Domen und Prismen:

$$\begin{aligned} r &= (101) \text{ Makrodoma } P \infty \\ p &= (130) \text{ abgeleitetes Prisma } \infty P \bar{3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Flächenwinkel:} \quad c : a &= (001) : (100) = 103^\circ 50' \\ r : a &= (101) : (100) = 130^\circ 30' \\ c : r &= (001) : (101) = 125^\circ 40' \\ a' : p' &= (001) : (130) = 107^\circ 50' \\ p : p' &= (130) : (130) = 141^\circ 18' \\ p : a &= (130) : (100) = 110^\circ 50' \\ c' : q' &= (001) : (132) = 118^\circ 10' \\ q' : p' &= (132) : (130) = 147^\circ 42' \\ p' : c &= (130) : (001) = 94^\circ 11' \\ c : q &= (001) : (132) = 118^\circ 18' \\ q' : p' &= (132) : (130) = 147^\circ 38' \\ p' : c' &= (130) : (001) = 94^\circ 15' \end{aligned}$$

Krystallographische Konstanten:

1. $\beta = 103^\circ 50'$ (a : c)
 2. Achsenverhältnis: a : b : c 0.9971 : 1 : 1.065
- Spaltbarkeit: Nach (100) ausgezeichnet; nach (101) erkennbar.

¹⁾ Die krystallographischen Untersuchungen dieses Körpers, wie auch die des Methylenecampher-phenylhydroxylamins, wurden in verdankenswerter Weise von den HH. Prof. Dr. H. Preiswerk und cand. phil. M. Grütter im mineralogischen Institut der Universität Basel durchgeführt.

Optisches. Lage der Achse: (010); optischer Charakter: negativ; Austritt der ersten Mittellinie: fast senkrecht auf (100) $2V = 63^\circ 30'$ (mittlerer Brechungsindex) = 1,598.

Um einen Einblick in die Reaktion, welche sich hier vollzog, zu gewinnen, musste vor allem festgestellt werden, wie viel Sauerstoff auf eine Molekel des Hydroxylaminderivates verbraucht wurde. Das liess sich auf folgendem Wege erreichen: Zur Oxydation wurde eine bestimmte Menge (ein kleiner Überschuss) Kaliumferricyanid angewendet, dann wurde vermitteltst Kaliumpermanganat-Titration festgestellt, wie viel Kaliumferrocyanid entstanden war.

4,22 gr Kaliumferrocyanid, im Liter gelöst, bildeten eine 0,1-n. Lösung, auf diese wurde die 0,1-n. Lösung des Permanganates eingestellt, 10 cm³ der ersteren Lösung verbrauchten 10,15 cm³ Permanganat¹⁾. 2,7 gr Methylenampher-phenylhydroxylamin wurden in alkalischer Lösung mit 3,4 gr Kaliumferricyanid oxydiert. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen vollkommen ausgewaschen, das Filtrat erwärmt zur Entfernung des Alkohols, dann auf 500 cm³ aufgefüllt, es stellte also eine 0,02-n. Lösung vor. Je 50 cm³ davon wurden mit der eingestellten Permanganatlösung titriert, verbraucht (im Mittel mehrerer Bestimmungen) 10,52 cm³, ber. 10,15 cm³.

Mehrere Versuchsreihen stimmten gut überein, so dass zweifellos aus ihnen hervorgeht, dass auf 2 Molekel des Hydroxylaminderivates gerade 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird.

Dazu kommt noch das Ergebnis der Mol.-Gew.-Bestimmung, welche deutlich zeigt, dass der neue Körper aus zwei Molekeln des alten entstanden ist.

Tetrabromid des Oxydationsproduktes. Zu einer Lösung von 2 gr ganz reinem Oxydationsprodukt in trockenem Chloroform fügte man in einer Kohlendioxydatmosphäre und unter peinlichstem Abschluss der Luftfeuchtigkeit 4 Atome = 1,18 gr Brom, wobei mit Eis gekühlt wurde. Anfangs verschwand die Bromfarbe rasch, allmählich aber färbte sich die Flüssigkeit tief rot, obgleich mit Kaliumjodidstärkepapier keine Spur von freiem Brom nachgewiesen werden konnte, und dies war auch der Fall, als nach etwa einer Stunde alles Brom eingetragen war. Ebenso war Bromwasserstoff nur in Spuren aufzufinden. Zweifellos sind also 4 Atome Brom angelagert worden. Die Chloroformlösung wurde nun in einer Kohlendioxydatmosphäre mit Äther vermischt, worauf das Tetrabromid als orangerotes Pulver ausfiel. Unter Vermeidung von Luft- und Feuchtigkeit Zutritt wurde rasch

¹⁾ Der bei der Oxydation des Ferro- zum Ferrisalz eintretende Farben-Umschlag von hell-grüngelb zu hell-lachsrot lässt sich gut, auch bei künstlichem Lichte, beobachten, Fehler höchstens 0,1—0,2 cm³.

durch einen *Gooch*-tiegel abgesogen und im Exsikkator über Ätzkalk und Paraffinschnitzeln getrocknet. Das Tetrabromid ist leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform; schwer löslich in Äther und Benzin. An eine vollständige Reindarstellung war angesichts der Zersetzlichkeit des Körpers in jeglichen Lösungsmitteln nicht zu denken. Der Schmelzpunkt (verwendet wurde das Analysenpräparat) des Tetrabromides ist sehr unscharf. Zwischen 65 und 75° tritt Braunfärbung ein, von 75 bis 125° sintert der Körper zusammen unter teilweisem Schmelzen und Verkohlen.

0,1656 gr Subst. gaben 0,1488 gr AgBr

0,2540 gr Subst. gaben 0,2325 gr „

$C_{34}H_{40}O_4N_2Br_4$ Ber. Br 37,16 %

Gef. „ 38,23; 38,95 %

Das einmal getrocknete Produkt, ein orangerotes Pulver, lässt sich einige Tage aufbewahren, bevor es langsam verharzt.

Lässt man die Chloroformlösung des Tetrabromides stehen, so scheiden sich allmählich weisse Krystalle in geringer Menge ab, in grösserer Menge und rascher erhält man sie, wenn man die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff anhebt. Die neue Verbindung wird am besten aus einem Gemische von 4 Teilen Benzol und 1 Teil Aceton umkrystallisiert; weisse, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Smp. 205—208° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Benzin. Unlöslich in Alkalien; an der Luft verlieren die Nadeln rasch ihren Glanz und färben sich innert wenigen Tagen braunrot.

0,1454 gr Subst. gaben 0,1670 gr AgBr

$C_{17}H_{20}O_2NBr_3$ oder $C_{34}H_{40}O_4N_2Br_6$ Ber. Br 47,05 %

Gef. „ 48,87 %

Diese Analyse lässt auf ein Tribromid schliessen; die sehr kleine Menge dieser schwer zugänglichen Substanz erlaubte keine weitere Untersuchung.

Dibromid des Oxydationsproduktes. Verdunstet man die Chloroformlösung des Tetrabromides bis zur vollständigen Entfernung des Chloroforms im Vakuum, so erhält man ein tiefrotes Harz. Man löst in Alkohol, filtriert und fällt mit Wasser ein hellgelbes Pulver aus, nach dem Trocknen löst man es in Chloroform und fällt mit Benzin ein orangerotes Pulver (ob krystallinisch, liess sich auch unter dem Mikroskop nicht sicher entscheiden). Beim Erwärmen schmilzt der

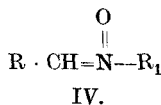
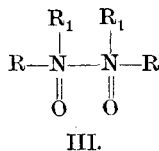
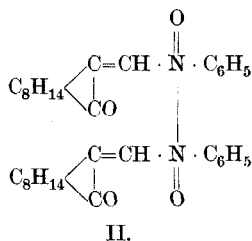
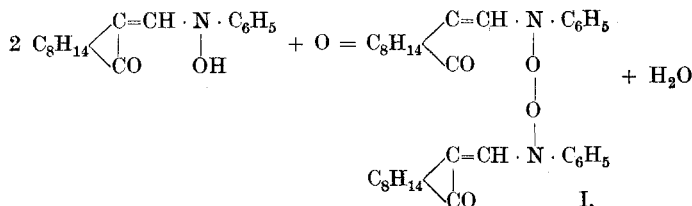
Körper unter Zersetzung bei 123—126°. Schwer löslich in Benzin, sonst leicht löslich, ausser in Wasser. Erwärmen der alkoholischen Lösung bewirkt schwache Bromwasserstoffentwicklung. Unlöslich in Alkalien.

0,2402 gr Subst. gaben 0,1328 gr AgBr

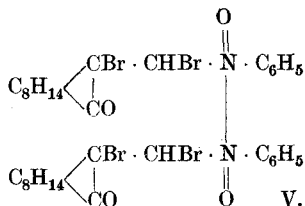
$C_{34}H_{38}O_4N_2Br_2$ Ber. Br 22,89 %

Gef. „ 23,52 %

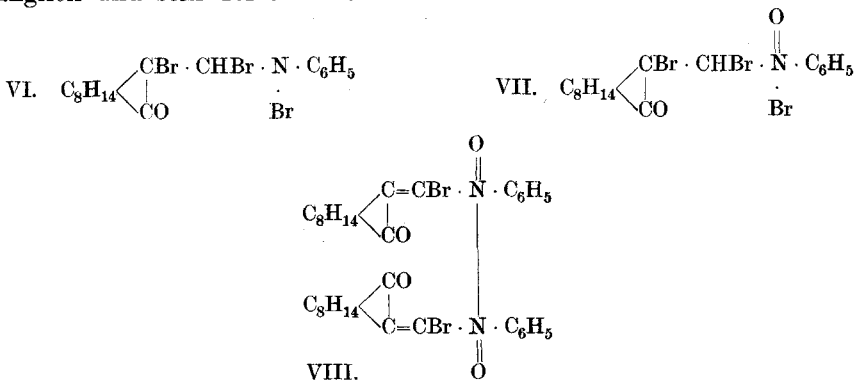
Auf Grund dieser Reaktionen und der Analysenzahlen war es möglich, eine Konstitutionsformel für das eigentümliche Oxydationsprodukt des Methylenampher-phenylhydroxylamines aufzustellen. Es ist für zwei Mol. dieses letzteren bei der Oxydation ein Atom Sauerstoff verbraucht worden, ferner ergab die Bestimmung des Mol.-Gewichtes eindeutig das Doppelte des ursprünglichen, also wurden zwei Molekeln Phenylhydroxylaminderivat gemeinsam oxydiert. Diese Oxydation kann nicht an der Stelle der Doppelbindung stattgefunden haben, denn die Bildung des Tetrabromides beweist das Vorhandensein von zwei Lückenbindungen, demnach erfolgte die Oxydation an den Hydroxylgruppen. Das führt zu zwei Formeln, Formel I kommt aber nicht in Betracht, da der Körper keinesfalls die Eigenschaften eines Superoxydes besitzt. Bleibt also Formel II, wonach der Körper zu einer Klasse von Verbindungen gehören würde, welche sich von der allgemeinen Formel III ableitet, so dass er als ein Disazo-dioxyd, oder auch als ein Hydrazindioxyd zu bezeichnen wäre. Dagegen wird man ihn nicht zu den Nitronen IV stellen können, denn es fehlt ihm das für Nitrone Charakteristische, nämlich die Doppelbindung zwischen einem C- und dem N-Atom.



Das Fehlen der im ursprünglichen Hydroxylaminderivate noch vorhandenen Hydroxylgruppe ist der Grund der Alkaliunlöslichkeit des Oxydationsproduktes; die ohne Bromwasserstoffentwicklung erfolgende Anlagerung von 4 Atomen Brom führt zum Tetrabromid V.



Schwieriger ist die Entstehung eines Tribromides aus der Tetrabromverbindung zu erklären; ob dieser Körper die Formel VI oder VII besitzt, wagen wir auf Grund einer Brom-Bestimmung nicht zu entscheiden. Dagegen könnte das Dibromid, das eigentliche Produkt der Bromwasserstoff-Abspaltung aus dem Tetrabromid, die Formel VIII haben, obgleich der niedrige Schmelzpunkt eher für eine Formel mit nur einem Campherrest spricht. Alle diese Bromderivate sind schwer zugänglich und sehr zersetzlich.



Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxydationsprodukt.

Das Oxydationsprodukt löst sich in Schwefelsäure von 75 % langsam auf, unter Bildung einer neuen Verbindung.

2 gr reines Oxydationsprodukt (mehr anzuwenden ist nicht ratsam) werden nach dem Pulverisieren in einer Achatschale in einer Stöpselflasche mit 50 cm³ Schwefelsäure von 75 % übergossen und dann auf der Maschine $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt. Der Körper löst sich auf, die Lösung färbt sich dunkelgrün. Die klare Flüssigkeit wird auf Eis gegossen; nach dem Abfiltrieren des gelblich-weissen Niederschlages und gründlichem Auswaschen und Trocknen liegt ein grauweisses,

sandiges Pulver vor. Rohausbeute ca. 1,5 gr. Aus dem Filtrate kann durch Neutralisieren mit Soda ein weisser, schaumig ausfallender Körper von schwach basischem Charakter gewonnen werden, der sich an der Luft rasch braun färbt; er ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden.

Kocht man das Hauptprodukt der Reaktion mit Benzol aus, so geht ein kleiner Teil in Lösung. Der unlösliche Rückstand wird in verdünnter Natronlauge, worin er sich leicht löst, aufgenommen; nach dem Filtrieren wird mit Salzsäure ausgefällt, der Körper lässt sich jetzt aus Alkohol unter Zusatz von Wasser gut umkrystallisieren. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Verfahrens erhält man weisse, mikroskopisch kleine Täfelchen, die sich meist gegenseitig durchwachsen. Die Verbindung hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sie sintert zwischen 170—175° zu einer dickflüssigen, braunen Masse, bei 180—185° wird sie klar durchsichtig, von 190—195° zersetzt sie sich unter Gasentwicklung. Sie ist in Benzol, Benzin und in Chloroform schwer löslich, beim Erwärmen mit Benzol quillt sie auf wie ein Gel. Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Äther und Aceton lösen leicht. Der Körper ist in Natronlauge und in Barytwasser kalt löslich, beim Erwärmen mit gelber Farbe; Säuren fällen ihn unzersetzt wieder aus. Von einer Lösung in Aceton wird Permanganat entfärbt.

3,320 mgr Subst. gaben 8,260 mgr CO₂ und 2,280 mgr H₂O

3,145 mgr Subst. gaben 7,790 mgr CO₂ und 2,170 mgr H₂O

5,396 mgr Subst. gaben 0,221 cm³ N₂ (15°, 724 mm)

0,1738 gr Subst. gaben 6,7 cm³ N₂ (12°, 742 mm)

$C_{34}H_{40}O_4N_2 + 2H_2O = C_{34}H_{44}O_6N_2$ Ber. C 70,80 H 7,69 N 4,86 %
Gef. „ 67,87; 67,57 „ 7,68; 7,72 „ 4,54; 4,45 %¹⁾

Molekulargewichtsbestimmungen.

$C_{34}H_{40}O_4N_2 + 2H_2O = C_{34}H_{44}O_6N_2$ Mol.-Gew. ber.: 576

I. Gefrierpunktmethode:

Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	Mol.-Gew. gef.	K
Naphtalin				
10,229 gr	0,1826 gr	0,143	879	6900
Veratrol				
10,402 gr	0,2176 gr	0,295	452	6380
10,688 gr	0,2158 gr	0,427	301	6380
11,215 gr	0,1950 gr	0,370	299	6380

¹⁾ Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich, so dass die Mikroanalysen stets zu wenig Kohlenstoff ergaben.

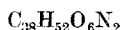
II. Siedepunktmethode:

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	K
Essigester				
12,98 gr	0,2614 gr	0,02	2698	2680
15,34 gr	0,2614 gr	0,01	4566	2680
11,96 gr	0,2618 gr	0,016	3666	2680

Wie oben erwähnt, ist ein kleiner Teil des Rohproduktes in heissem Benzol löslich. Der aus dieser Lösung gewonnene Körper gleicht im ganzen Verhalten, z. B. der Alkalilöslichkeit, sehr dem in Benzol schwer löslichen Teile, der Schmelzpunkt ist sehr unscharf, aber nur wenig verschieden von dem des anderen; bei 180° Braunfärbung, von 194 bis 220° Sintern unter teilweiser Verkohlung.

Methyläther. 1,5 gr des reinen, mit Schwefelsäure aus dem Oxydationsprodukt erhaltenen Körpers werden in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und portionenweise mit Dimethylsulfat durchgeschüttelt, wobei die Reaktion stets alkalisch bleiben soll; die Temperatur steigt auf 40—50°. Allmählich scheidet sich ein gelblich-weisses Pulver ab, man verdünnt mit Wasser und wäscht nach dem Filtrieren gut aus. Der Methyläther krystallisiert aus heissem Alkohol in sehr kleinen, farblosen Prismen oder in federfahnen-artigen Gebilden; der Smp. liegt bei 226—228°. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und in Benzol, schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, fast unlöslich in Benzin.

3,546 mgr Subst. gaben 9,26 mgr CO₂ und 2,53 mgr H₂O
 3,606 mgr Subst. gaben 9,37 mgr CO₂ und 2,51 mgr H₂O
 3,356 mgr Subst. gaben 8,76 mgr CO₂ und 2,42 mgr H₂O
 3,386 mgr Subst. gaben 8,775 mgr CO₂ und 2,48 mgr H₂O
 4,274 mgr Subst. gaben 0,191 cm³ N₂ (15°, 724 mm)
 0,1120 gr Subst. gaben 5,00 cm³ N₂ (17°, 742 mm)
 0,1422 gr Subst. gaben 6,30 cm³ N₂ (18,5°, 742 mm)



Ber. C 72,11

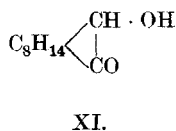
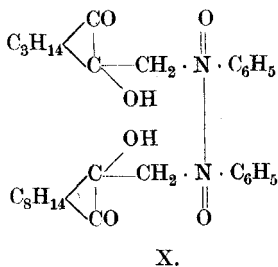
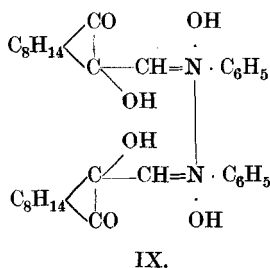
H 8,28

N 4,43 %

Gef. „ 71,24; 70,89; 71,21; 70,70 „ 7,98; 7,79; 8,07; 8,19 „ 4,95; 5,03; 4,95 %

Was nun die Konstitution dieses neuen, mit Schwefelsäure entstandenen Körpers betrifft, so lässt sie sich in Anbetracht des schwer zugänglichen und schwierig in analysenreinem Zustande zu erhaltenden Materiales heute noch nicht vollkommen aufklären. So viel aber geht aus unseren Untersuchungen mit Sicherheit hervor, besonders aus den

Analysen des ganz rein dargestellten Methyläthers, dass pro Molekel Oxydationsprodukt 2 Mol. Wasser aufgenommen worden sind. Zieht man ferner in Betracht, dass die Substanz leicht in Alkalien und in Barytwasser löslich ist, sich also ganz ähnlich verhält, ja sogar noch saurer ist, als das ursprüngliche Methylenecampher-phenylhydroxylaminderivat, welches in Barytwasser nicht löslich ist, so muss man zu der Ansicht gelangen, dass eine Hydroxylgruppe am Stickstoff sich befindet. Dies führt zu der Formel IX, durch welche auch die Unbeständigkeit gegenüber Permanganat erklärt würde. Die damit tautomere Formel X, die natürlich auch in Betracht gezogen werden muss, scheint uns viel weniger wahrscheinlich, weil dadurch der stark saure Charakter der Substanz nicht genügend erklärt würde. *Manasse*¹⁾ hat gezeigt, dass der von ihm dargestellte Oxycampher XI eine derartig schwache Säure ist, dass seine Salze durch Wasser vollkommen hydrolysiert werden. Vielleicht dürfen wir annehmen, dass die zweite Form (X) unter dem Einflusse des Alkalis in die erste (IX) übergeht. Unsere Bestimmungen des Molekulargewichtes geben leider kein eindeutiges Resultat; auf Grund einiger Messungen in Veratrol als Lösungsmittel könnte der Körper sogar die einfache Formel (halbe Formel) $C_{17}H_{22}O_3N$ haben.



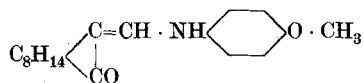
Wenngleich auch die von uns aufgestellte Konstitutionsformel des Oxydationsproduktes einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen dürfte, so betrachten wir sie doch als noch nicht ganz sicher (es ist uns z. B. noch nicht gelungen, ein wohl definiertes Reduktionsprodukt dieses Körpers zu erhalten), und beträchtlich unsicher ist noch die Formel des durch Wasseranlagerung entstandenen Produktes. Trotzdem glauben wir aber in dem Oxydationsprodukte des Methylenecampher-phenylhydroxylamines einen bemerkenswerten Vertreter einer

¹⁾ *Manasse*, B. 35, 3811 (1902).

neuen Klasse von Verbindungen gefunden zu haben. Wir hoffen zuversichtlich, dass es uns bei Gelegenheit unserer Arbeiten über die Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Enolen u. dgl. gelingen wird, noch einmal zu einem solchen Körper zu gelangen.

Schliesslich war es noch nötig, zu zeigen, dass bei der Kondensation von Oxymethylencampher mit Phenylhydroxylamin tatsächlich ein Körper entsteht, der die von uns angenommene Konstitution besitzt, und dass nicht etwa eine Umlagerung zu einem Aminophenolabkömmlinge des Methylencamphers sich vollzog, was wegen der sauren Eigenschaften des Körpers immerhin nicht ausgeschlossen erschien. Deshalb wurde das p-Aminophenolderivat selbst dargestellt. 5 gr Oxymethylencampher wurden in möglichst wenig Methylalkohol mit einer Lösung von 3 gr p-Aminophenol in 30-proz. Essigsäure vermischt. Schwache Erwärmung und Trübung, bald Abscheidung eines dickflüssigen Öles; beim Stehenlassen und Verreiben mit Wasser wird es allmählich fest. Die Reinigung machte Schwierigkeiten; man löste in kaltem Eisessig und goss in viel Wasser. Nach dem Auswaschen und Trocknen des Niederschlages erhielt man ein graugrünes Pulver, ohne bestimmten Schmelzpunkt, leicht löslich in Alkalien; aber weitere Versuche, den Körper krystallisiert zu erhalten, waren fruchtlos. Dagegen gelang leicht die Darstellung eines Methyläthers und eines Acetylesters.

Methyläther des Methylencampher-p-aminophenols.



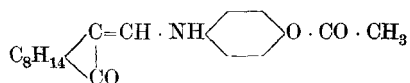
5 gr des Phenolderivates, in wenig Alkohol gelöst, wurden nach dem Versetzen mit verdünnter Natronlauge portionenweise mit 3 gr Dimethylsulfat geschüttelt. Nach dem Erkalten verdünnte man mit Wasser, saugte das abgeschiedene weisse Pulver ab und krystallisierte aus kochendem Äthylalkohol um. Feine weisse Blättchen vom Smp. 169—172°, leicht löslich in Chloroform, in heissem Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in kaltem Äther, Ligroin und Benzol.

0,3118 gr Subst. gaben 13,4 cm³ N₂ (16°, 749 mm)

C₁₈H₂₃O₂N Ber. N 4,91 %

Gef. „ 4,91 %

Acetylderivat des Methylenecampher-p-aminophenols.



6,5 gr des p-Aminophenolderivates wurden, mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid übergossen, drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine rotbraune Lösung entstand. Als dann das überschüssige Essigsäure-anhydrid im Vakuum bei einer Temperatur von 50—60° abdestilliert wurde, hinterblieb ein krystallinischer Rückstand; er wurde mit wenig Äther gewaschen und aus heissem Äthylalkohol umkrystallisiert. Das Acetylderivat bildet weisse Blättchen vom Smp. 221—223°:

0,1704 gr Subst. gaben 6,5 cm³ N₂ (15°, 749 mm)

C₁₉H₂₃O₃N Ber. N 4,47 %

Gef. „ 4,38 %

Leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Benzol, heissem Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Äther und in Ligroin. Die Eigenschaften des p-Aminophenolderivates, seines Methyläthers und Acetylderivates sind so grundverschieden von denen des Phenylhydroxylaminderivates und seiner Abkömmlinge, dass eine Aminophenol-Umlagerung bei der Kondensation von Oxymethylenecampher mit Phenylhydroxylamin ausgeschlossen ist.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Höhere Terpenverbindungen VII¹⁾.

Konstitution des Eudalins, des Selinens und des α -Santalens. Das Kohlenstoffgerüst der Sesquiterpene

von

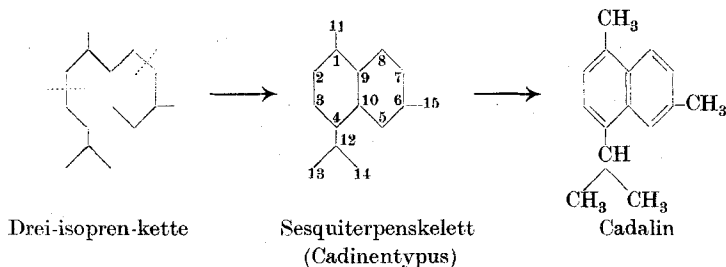
L. Ruzicka und M. Stoll.

(14. X. 22.)

A) Konstitution und Synthese des Eudalins.

Gemeinsam mit *Jules Meyer*, *M. Mingazzini* und *C. F. Seidel*²⁾ konnte der eine von uns kürzlich zeigen, dass sich in der Sesquiterpenreihe zwei Typen³⁾ unterscheiden lassen: Verbindungen des Cadinentypus, die sich von Cadalin $C_{15}H_{18}$ (1,6-Dimethyl-4-isopropyl-naphtalin) ableiten, und solche des Eudesmoltypus, die einem anderen Naphtalin-kohlenwasserstoff, dem Eudalin $C_{14}H_{16}$, entsprechen. Dem Cadalin kommt die Stellung des wichtigsten aromatischen Grundkörpers der Sesquiterpenverbindungen zu⁴⁾, während das Eudalin eine mehr sekundäre Rolle spielt.

Die Konstitutionsaufklärung des Cadalins wurde wesentlich gefördert durch unsere Arbeitshypothese, dass die entsprechenden Sesquiterpene aus einer Kette dreier regelmässig aneinandergereihter Isoprenmolekeln bestehen.



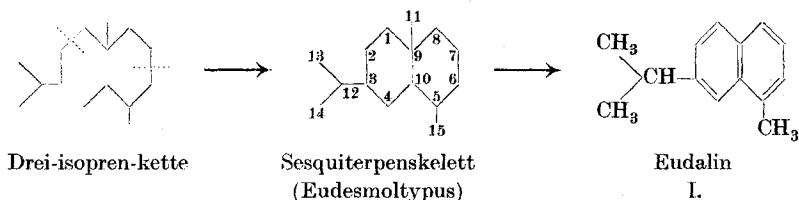
¹⁾ VI. Mitt. Helv. **5**, 710 (1922).

²⁾ Helv. **5**, 345 und 369 (1922).

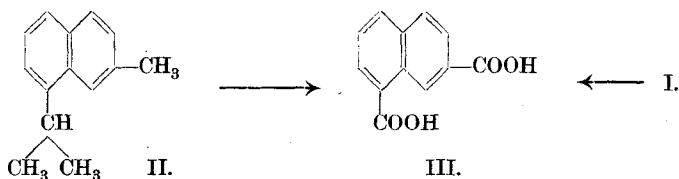
³⁾ Unter „Typus“ verstehen wir eine bestimmte Anordnung der Isoprenreste in der Sesquiterpenmolekel.

⁴⁾ Vergl. auch spätere Abhandlungen.

Nachdem unlängst festgestellt wurde¹⁾, dass sich das Eudalin nicht durch Wegnahme einer der Methylgruppen des Cadalins ableiten lässt, versuchten wir bei der weiteren Bearbeitung des Eudalins uns gleichfalls der obigen, sinngemäss modifizierten Anschauungen zu bedienen, die sich in der Tat auch hier als fruchtbar erwiesen. Bei dieser Modifizierung war in erster Linie der Umstand zu berücksichtigen, dass sich das Eudalin durch Abspaltung eines Kohlenstoffatoms aus den Sesquiterpenverbindungen bei der Dehydrierung mit Schwefel bildet. Letzterer Vorgang liesse sich nach der obigen Arbeitshypothese in folgender Weise am einfachsten deuten:



Die Methylgruppe 11 in einem derartigen Sesquiterpenskelett müsste infolge ihrer Stellung beim Übergang in den aromatischen Zustand abgespalten werden, und demnach dem Eudalin die Formel I zukommen. Wenn diese Schlussfolgerung richtig war, so sollten die Substituenten des Eudalins die gleichen Stellungen am Naphtalinring einnehmen wie bei dem früher aus dem Cadalin gewonnenen 4-Iso-propyl-6-methyl-naphtalin²⁾ (II). In der Tat wurde aus beiden Kohlen-

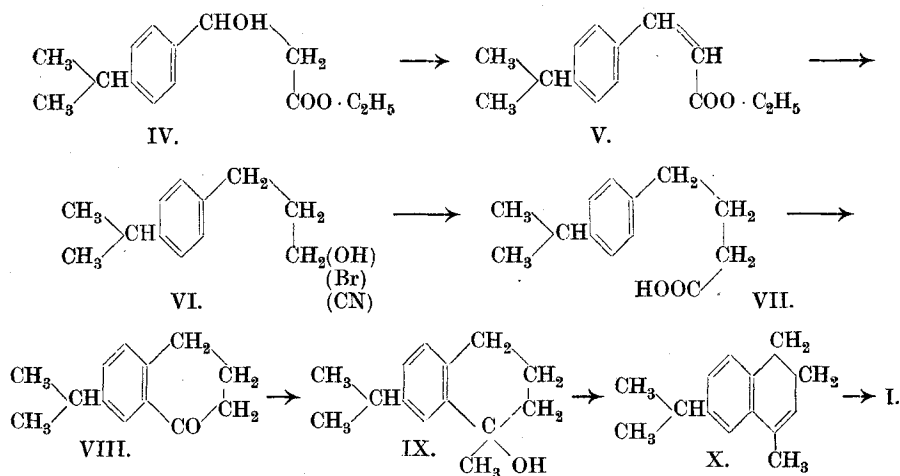


wasserstoffen bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die gleiche, noch unbekannte Naphtalindicarbonsäure erhalten, die auf Grund ihrer Bildung aus der einen Verbindung bekannter Konstitution als 4,6- bzw. 1,7-Naphtalindicarbonsäure betrachtet werden muss (III). Dadurch wurde zunächst bewiesen, dass das Eudalin einen 1,7-substituierten Naphtalinkohlenwasserstoff darstellt. Die Frage, ob tatsächlich eine Methyl-isopropylverbindung vorliegt, wurde weiter auf synthetischem Wege geprüft.

¹⁾ Helv. 5, 710 (1922).

²⁾ Helv. 5, 710 (1922).

Ein Kohlenwasserstoff der Formel I wurde in folgender Weise hergestellt. Cuminol und Bromessigester ergeben nach der Methode von *Reformatsky* mit Zink kondensiert ein Gemisch des Oxy-esters IV und des p-Isopropylzimmtsäure-esters (V), das durch Wasserabspaltung vollständig in den letzteren umgewandelt wurde. Durch Reduktion nach *Bouveault* erhielten wir weiter den p-Isopropyl-hydrozimmtalkohol (VI), der dann durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig in das entsprechende Bromid und beim Behandeln desselben mit Kalium-



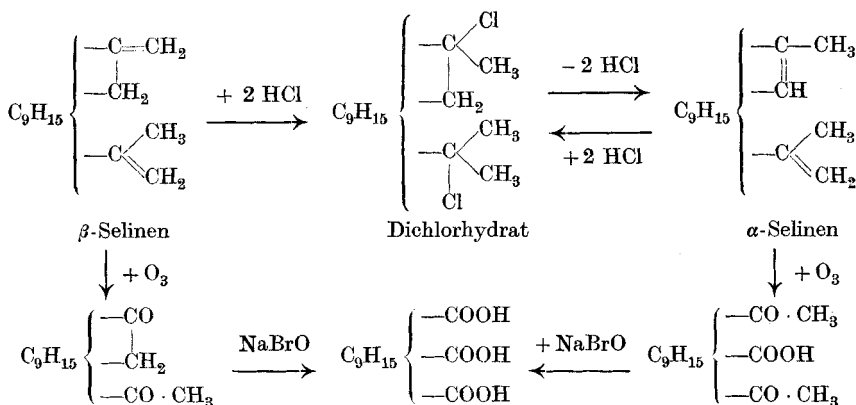
cyanid ins Cyanid übergeführt wurde. Die durch Verseifung mit alkoholischem Kali gewonnene γ -(p-Cumyl)-buttersäure (VII) wurde mittels Thionylchlorid ins Säurechlorid verwandelt und daraus beim Behandeln mit Aluminiumchlorid das Keton VIII gewonnen. Mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid gekocht entsteht aus diesem, unter gleichzeitiger Wasserabspaltung über den tertiären Alkohol IX, der Dihydro-naphtalinkohlenwasserstoff X, der beim Dehydrieren mit einem Atom Schwefel glatt in das gesuchte 3-Isopropyl-5-methyl-naphtalin übergeht. Dieses erwies sich nach allen physikalischen Eigenschaften sowie nach Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats als vollständig *identisch mit dem Eudalin*, das durch Dehydrierung des Selinens und Eudesmols gewonnen war. Unsere oben gekennzeichnete Annahme über den Bau des Kohlenstoffgerüsts der Verbindungen des Eudesmoltypus erhält dadurch eine wesentliche Stütze; es bleibt nur noch die Aufgabe übrig, die Bindungsart des fünfzehnten Kohlenstoffatoms experimentell zu ermitteln, worauf wir später zurückkommen werden.

Gemäss unserem Arbeitsplane¹⁾ — Ermittlung der Lage der Kohlenstoffdoppelbindungen und der Sauerstoffs substituenten im mit Hilfe des aromatischen Grundkörpers aufgeklärten Sesquiterpen-skelett — sind wir dazu übergegangen, die Konstitution der Verbindungen des Eudesmoltypus an Hand unserer Eudalinformel festzustellen und behalten uns Mitteilungen darüber vor.

B) Konstitution des α - und β -Selinens.

Auf Grund der Formel des Eudalins und älterer Untersuchungen des Selinens kann jetzt schon die Konstitution dieses Sesquiterpens bis auf die Bindungsart des fünfzehnten Kohlenstoffatoms angegeben werden.

*Schimmel & Co.*²⁾ fanden, dass das aus dem Sellerieöl isolierte Selenin ein bei 72—74° schmelzendes Dichlorhydrat liefert, welches beim Behandeln mit Alkali in ein Sesquiterpen übergeht, das mit Chlorwasserstoff wieder das ursprüngliche Dichlorhydrat ergibt. *F. W. Semmler* und *F. Risse*³⁾ stellten dann fest, dass das natürliche (β -) und das aus dem Dichlorhydrat regenerierte (α -) Selenin von einander verschieden sind (abgesehen davon, dass auch dem nat. Selenin geringe Mengen α -Selenin beigemischt sind), wie aus den Abbauergebnissen, die wir hier in einem Formelschema zusammengestellt haben, folgt⁴⁾:



¹⁾ Helv. 4, 506 (1921); 5, 351 (1922).

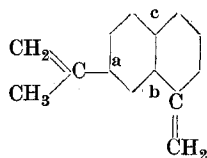
²⁾ Berichte von *Schimmel & Co.*, 1910. I. 95 (C. 1910, I. 1719).

³⁾ B. 45, 3301, 3725 (1912); 46, 599 (1913).

⁴⁾ *Semmler* und *Risse* benützten für die Interpretierung ihrer Ergebnisse ein vollständig hypothetisches Naphtalinringschema.

Die semicyclisch gebundene Methylengruppe des natürlichen β -Selinens geht also über das Dichlorhydrat in die Ringdoppelbindung des α -Selinens über. Durch Abbau mit Ozon und Bromlauge, dessen Verlauf aus obigem Schema ohne weiteres ersichtlich ist, entsteht schliesslich aus beiden Kohlenwasserstoffen die gleiche Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ vom Smp. 188° .

Übertragen wir nun diese Resultate auf unser Eudalinskelett, so folgt zunächst, dass die Isopropenylgruppe des Selinens der Isopropylgruppe des Eudalins entsprechen muss. Bezüglich der semicyclischen Methylengruppe des β -Selinens wäre es vorerst unbestimmt, ob sie beim Dehydrieren das Methyl des Eudalins liefert, denn es ist auch denkbar, dass durch Schwefel die Methylengruppe¹⁾ abgesprengt werden könnte und somit das beim Übergang des Selinens ins Eudalin abgespaltene Kohlenstoffatom darstellen würde. Wir haben aber schon früher²⁾ gefunden, dass auch das α -Selinin mit der annähernd gleichen Ausbeute in Eudalin übergeht. Und da die Methylgruppe des α -Selinens analog wie die des Limonens an der cyclischen Doppelbindung gebunden ist, die beim Dehydrieren mit Schwefel nicht abgespalten wird, so ist der Rückschluss erlaubt, dass die Methylengruppe des β -Selinens der Methylgruppe des Eudalins entspricht. Die vierzehn Kohlenstoffatome des β -Selinens, die auch im Eudalin enthalten sind, müssen daher folgende Bindungsverhältnisse aufweisen:



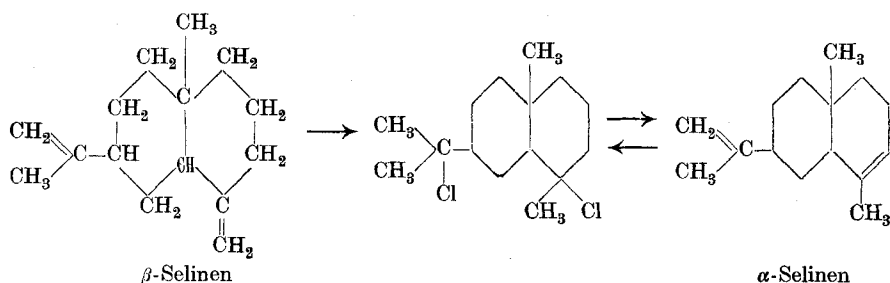
Es erhebt sich noch schliesslich die Frage nach dem Bindungsort des fünfzehnten Kohlenstoffatoms im Selinin, das beim Übergang ins Eudalin durch Schwefel abgespalten wird. Nach allen Erfahrungen muss dieser Kohlenstoff, wie wir schon früher betonten³⁾, im hydrierten System eine Stellung einnehmen, die im aromatischen Zustand nicht mehr möglich ist. Im obigen Selinenskelett sind, abgesehen von jeder weiteren Hilfshypothese, drei solche Stellungen vorhanden (a, b, c), an denen das fünfzehnte Kohlenstoffatom als Methylgruppe gebunden

¹⁾ Die ähnlich gebundene Methylengruppe des β -Phellandrens wird z. B. durch Autoxydation leicht abgespalten. *O. Wallach, A. 343, 29 (1905).*

²⁾ *Helv. 5, 364 (1922).*

³⁾ *Vergl. Helv. 5, 349, 582 (1922).*

sein könnte. Von diesen fällt die Stellung a weg, da sonst bei der Dehydrierung des Selinens neben Eudalin die Bildung des 3,5-Dimethylnaphtalins zu erwarten wäre, die bisher jedoch nicht beobachtet wurde. Zwischen den beiden anderen Stellungen b und c lässt sich vorläufig auf experimenteller Grundlage keine Entscheidung treffen, dagegen wohl auf Grund der bisher ausnahmslos beobachteten Regelmässigkeit im Bau der Terpenverbindungen, der Zusammensetzung des Gerüsts aus Isoprenresten, die auch bei den Erörterungen eingangs dieser Abhandlung berücksichtigt wurde. Das obige Schema des Selinens lässt sich nur dann in Isoprenreste zerlegen, wenn in der Stellung c eine Methylgruppe sitzt, dagegen nicht, wenn diese an b gebunden wäre. Diese Überlegung führt uns zu folgenden Formeln für die Seline sowie das Dichlorhydrat:

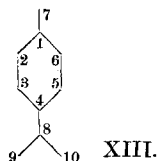
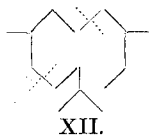
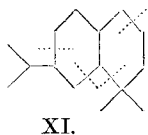


Wir kommen so zu dem gleichen Skelett, das wir oben (vergl. S. 924) für den Eudesmoltypus angenommen haben.

C) Das Kohlenstoffgerüst der Sesquiterpene.

Konstitution des α -Santalens.

Die allgemein beobachtete weitgehende Einheitlichkeit im Bau des Terpenskeletts führt uns zur vorläufigen Annahme, dass auch den anderen Verbindungen des Eudesmoltypus¹⁾ das Kohlenstoffskelett des Selinens zukommt, obwohl für derartige Verbindungen ohne semicyclische Methylengruppe auch das folgende in Isopren zerlegbare Gerüst (XI) berücksichtigt werden könnte.

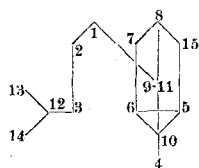


¹⁾ Unsere Bezeichnung „Eudesmoltypus“ basiert ja auf der vorläufigen Annahme eines einheitlichen Skeletts aller Verbindungen, die zu Eudalin dehydriert werden.

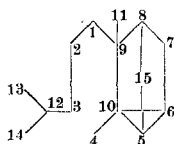
Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass ausser dem Cadinen- und dem Eudesmolskelett nur noch eine Anordnungsmöglichkeit der regelmässigen Drei-isoprenkette zu einem Dimethyl-isopropyl-naphtalinring denkbar ist (XII), die bisher in der Natur noch nicht beobachtet wurde.

Nach unseren Untersuchungen dürfte also sowohl dem Farnesol wie auch den Verbindungen des Cadinen- und des Eudesmoltypus das gleiche einfache Aufbauprinzip zugrunde liegen. Es fragt sich nun, ob in der Sesquiterpenreihe noch eine andere Bauart bekannt ist. Ausser den erwähnten Verbindungstypen kennt man nur das Skelett von zwei einzelnen Vertretern der ganzen Körperklasse: des α -Santalens (und α -Santalols) und des Santonins. Bezüglich des Santonins ergibt das früher¹⁾ von uns gebrachte Schema einen Aufbau durch unregelmässige Isoprenaneinanderlagerung.

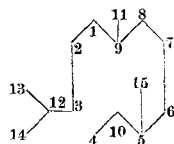
Bei der Aufstellung der Konstitutionsformel für das α -Santalens lässt es *F. W. Semmler*²⁾ unentschieden, ob dasselbe, wie er sich ausdrückt, dem „Camphertypus“ oder dem „Camphentypus“ zugehört, und erwähnt nur, mehr der ersteren Anschauung zuzuneigen. Eine der-



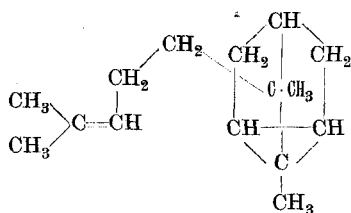
„Camphertypus“



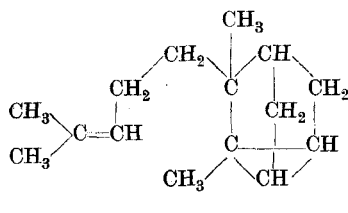
„Camphentypus“



Drei-isopren-kette
(Eudesmoltypus)



„Camphertypus“



„Camphentypus“

α -Santalens³⁾

¹⁾ Helv. 5, 355 (1922).

²⁾ B. 43, 1893 ff. (1910).

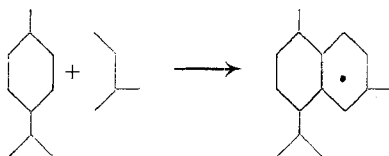
³⁾ Die natürlich in verschiedener Weise mögliche Schreibweise der Seitenketten haben wir hier etwas abweichend von *Semmler* gewählt, um den Zusammenhang mit dem Eudesmoltypus besonders hervorzuheben.

artige Unterscheidung ist aber nur möglich, wenn man sich die Ringkohlenstoffatome in einer Ebene gelagert denkt, wozu jedoch kein Anlass vorliegt. Baut man sich nämlich Raummodelle aus Kohlenstofftetraëdern entsprechend den beiden *Semmler*'schen „Typen“, so kommt man nur zu einer Raumformel, die sich von der Raumformel des Tricyclens, die der eine von uns früher¹⁾ angegeben hat, ableitet. Die beiden „Typen“ von *Semmler* sind nichts anderes als zwei verschiedene Projektionen eines Raumbildes auf eine Ebene. Die Projektion nach dem *Semmler*'schen „Camphentypus“ ist besonders geeignet, zu zeigen, dass sich das α -Santalen vom *Eudesmoltypus* ableitet (vergl. obiges Schema).

Zum *Eudesmoltypus* zählen wir jetzt folgende Verbindungen: das *Eudesmol*, das *Selinen*, das α -Santalen (und α -Santalol) und einen der im Campheröl enthaltenen Sesquiterpenalkohole²⁾.

Als Hauptresultat unserer bisherigen Untersuchungen der Sesquiterpenreihe ergibt sich also die Tatsache, dass fast alle³⁾ Verbindungen mit bekanntem Skelett in einem überaus nahen Zusammenhange zueinander stehen und sich von einer regelmässigen Drei-isoprenkette, wie sie die Natur im Farnesol produziert, ableiten lassen.

Auch bezüglich der Bildungsweise der Verbindungen des *Eudesmoltypus* in der Natur besitzen wir jetzt gewisse Anhaltspunkte. Während nämlich das Cadinenskelett durch Anlagerung von Isopren an ein monocyclisches Terpen in der Natur entstehen könnte, ist dies beim



*Eudesmol*skelett keinesfalls mehr möglich⁴⁾. Man wird also — wenn man zur Annahme einer einheitlichen Entstehungsweise für beide

¹⁾ Helv. 1, 124 (1918).

²⁾ Vergl. eine spätere Abhandlung.

³⁾ Mit Ausnahme des Santonins und wohl auch des Caryophyllens, dessen Konstitution übrigens nur in groben Umrissen aufgeklärt ist. Vergl. *F. W. Semmler* und *E. W. Mayer*, B. 44, 3657 (1911).

⁴⁾ Es zeigen ja auch unsere Untersuchungen der Abietinsäure, dass sich diese, entgegen der verbreiteten Annahme, nicht durch Polymerisation zweier Terpen-(Pinen-)reste ableiten lässt. Auf diesen Punkt werden wir später nochmals zurückkommen.

Typen neigen sollte — entweder Bildung aus der Drei-isoprenkette oder aber direkt aus den Isoprenbausteinen¹⁾ annehmen müssen.

Für die Bezeichnung der einzelnen Kohlenstoffatome des Cadinen- und des Eudesmolskeletts werden wir die aus den Formeln auf S. 923 und 924 ersichtliche Bezifferung anwenden, die auch beim Cadalin und Eudalin sowie deren Derivaten der besseren Übersicht wegen benützt wurde. Als Ausgangspunkt dient dabei die übliche Numerierung der Naphtalinringstellungen mit 1—8, dann wird übergegangen zu den beiden Kondensationsstellen mit 9 und 10, und schliesslich zu den Kohlenstoffatomen der Substituenten (11—15), beginnend mit der Methylgruppe, die dem Ringkohlenstoff 1 am nächsten liegt (11), und abschliessend über die Isopropylgruppe (12—14) beim zweiten Methyl (15). Wegleitend ist uns dabei auch die gewöhnliche Bezifferung des Terpenskeletts (XIII).

Experimenteller Teil.

Oxydation des Eudalins (I) mit Salpetersäure²⁾.

3 gr Eudalin (regeneriert aus dem Pikrat³⁾) werden mit einer Lösung von 20 cm³ konzentrierter Salpetersäure in 240 cm³ Wasser so lange gekocht, bis im Rückflusskühler fast keine wasserdampfflüchtigen Öltröpfchen mehr beobachtet werden, wozu etwa zwei Tage nötig sind. Nach dem Erkalten befindet sich im Kolben ein kleiner brauner Kuchen und die Flüssigkeit ist mit gelblichen Flocken durchsetzt. Die letzteren wurden abgenutscht und mit ziemlich viel heissem Wasser ausgekocht; nach dem Abfiltrieren einer geringen Menge ungelöster Schmiere scheiden sich beim Erkalten aus der wässrigen Lösung fast farblose amorphe Flocken ab. Diese sind in Eisessig, Äther und Alkohol ziemlich leicht löslich; beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beginnt die Substanz bei etwa 200° zu sintern und schmilzt bei etwa 265° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit. Weiteres Umkrystallisieren aus Wasser änderte die Eigenschaften nicht.

Der oben erwähnte braune Kuchen wurde mit Sodalösung erwärmt, wobei teilweise Lösung eintritt. Durch Ausziehen mit Äther wurde eine dunkelgefärbte amorphe, stickstoffhaltige Masse gewonnen, die

¹⁾ Wir wollen es dahingestellt sein lassen, ob wirklich Isopren selbst oder irgendwelche Derivate desselben den eigentlichen Baustein darstellen.

²⁾ Bei einem orientierenden Vorversuch war auch *M. Mingazzini* beteiligt.

³⁾ *Helv.* 5, 362 (1922).

wir nicht weiter untersuchten. Beim Ansäuern der Sodalösung scheiden sich Flocken ab, die nach entsprechender Reinigung mit den oben beschriebenen identisch waren (Smp. ca. 265°).

Die so gewonnene 1,7-Naphtalindicarbonsäure ist vollständig stickstofffrei und unterscheidet sich von den anderen bekannten Isomeren durch ihre leichtere Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln¹⁾.

0,1093 gr Subst. gaben 0,2679 gr CO₂ und 0,0402 gr H₂O

C ₁₂ H ₈ O ₄	Ber. C 66,67	H 3,71 %
	Gef. „ 66,88	„ 4,11 %

Oxydation des 4-Isopropyl-6-methyl-naphtalins (II) mit Salpetersäure.

2,1 gr des Kohlenwasserstoffs²⁾ wurden analog wie beim Eudalin beschrieben, oxydiert und aufgearbeitet. Es konnten hier ausser der 1,7-Naphtalindicarbonsäure noch zwei andere Einwirkungsprodukte der Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff zur Analyse gebracht werden.

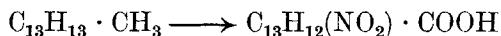
Die Dicarbonsäure war nach allen Eigenschaften, insbesondere Smp. und Mischprobe, mit der aus Eudalin identisch.

Das neutrale in Sodalösung unlösliche Oxydationsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und krystallisierte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels fast vollständig. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Methylalkohol krystallisiert die Substanz in feinen gelblichen Nadelchen, die bei 112—113° schmelzen und Stickstoff enthalten. Die Analyse stimmt auf ein Nitroderivat des 4-Isopropyl-6-methylnaphtalins.

0,1000 gr Subst. gaben 0,2681 gr CO₂ und 0,0619 gr H₂O

C ₁₄ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C 73,33	H 6,55 %
	Gef. „ 73,14	„ 6,92 %

Beim Auskochen der sauren Oxydationsprodukte mit Wasser bleibt hier ein grösserer Anteil ungelöst als beim Eudalin. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol werden wenig gefärbte Krystalle vom Smp. 225—227° erhalten, die nach der Analyse aus einer Nitro-naphtoësäure bestehen, entstanden nach der Gleichung



¹⁾ Durch Verdunsten der salpetersauren Lösung von der Oxydation im Vakuum kann daher auch noch ein beträchtlicher Anteil der Dicarbonsäure gewonnen werden.

²⁾ Helv. 5, 712 (1922).

durch Weiteroxydation des oben beschriebenen *x*-Nitro-4-isopropyl-6-methylnaphtalins zur *x*-Nitro-4-isopropyl-6-naphtoësäure.

3,540 mgr Subst. gaben 8,450 mgr CO₂ und 1,76 mgr H₂O

2,740 mgr Subst. gaben 0,141 cm³ N₂ (16,5°, 731 mm)

C₁₄H₁₃O₄N Ber. C 64,83 H 5,06 N 5,40 %

Gef. „ 65,13 „ 5,56 „ 5,83 %

Auch bei dieser Oxydation kann durch Verdunsten der salpetersauren Lösung (nach dem Abfiltrieren der ungelösten Produkte) im Vakuum noch ein Anteil ziemlich reiner 1,7-Naphtalindicarbonsäure gewonnen werden.

p-Isopropyl-zimmtsäure-äthylester (V).

Die *p*-Isopropyl-zimmtsäure wurde schon nach der *Perkin*'schen Synthese dargestellt¹⁾; da wir den Ester benötigten, schlugen wir den Weg über die *Reformatsky*'sche Reaktion ein.

Zu 31 gr Zinkspänen, die mit Benzol knapp überschichtet waren, wurde unter Erwärmen am Wasserbade eine Lösung von 55 gr Cuminol und 61 gr Bromessigester in 200 cm³ Benzol in dem Masse, als es die Heftigkeit der Reaktion erlaubt, zugefügt. Anfangs wurde auch zeitweise die Heizquelle entfernt. Nachdem das Zink fast völlig in Lösung gegangen war, wurde mit Eiswasser und Salzsäure geschüttelt und das in Benzol gelöste Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Da aus dem unscharfen Siedepunkt (160—195°, 12 mm) auf die Anwesenheit unveränderten Oxy-esters (IV) geschlossen wurde, versetzten wir die gesamte Substanz (ca. 60 gr) in Benzollösung mit 50 gr Phosphortribromid und liessen einen Tag stehen. Aufgearbeitet wurde durch Eingiessen unter Eiskühlung in Alkohol und Fällern mit Wasser²⁾. Da sich das jetzt bei 163—170° (12 mm) siedende Produkt als bromhaltig erwies, wurde es mit 50 gr Dimethylanilin eine halbe Stunde auf 180° erhitzt und nach dem Aufnehmen in Äther mit Salzsäure und Sodalösung gewaschen. Fast die ganze 51 gr betragende Menge des Reaktionsproduktes siedet bei 167—169° (12 mm) als farbloses bromfreies Öl.

0,1156 gr Subst. gaben 0,3280 gr CO₂ und 0,0887 gr H₂O

C₁₄H₁₈O₂ Ber. C 77,04 H 8,30 %

Gef. „ 77,41 „ 8,58 %

¹⁾ *W. H. Perkin*, Soc. 31, 388 (1877).

²⁾ Bis zu diesem Punkte wurde die Reaktion von *M. Mingazzini* bearbeitet.

Eine kleine Menge des Esters wurde zur Charakterisierung mit alkoholischem Kali in der Kälte verseift und die erhaltene Säure aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt entsprechend den Literaturangaben bei 158°.

p-Isopropyl-hydrozimmtalkohol (VI).

40 gr *p*-Isopropyl-zimmtsäure-ester in wenig absoluten Alkohols gelöst, wurden zu 120 gr Natrium zulaufen gelassen und unter Erhitzen im Ölbad auf 120° während einiger Stunden soviel absoluten Alkohols zugetropft, dass alles Natrium in Lösung ging. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rückstand nach weiterem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des darin teilweise gelösten Natriumsalzes der *p*-Isopropyl-hydro-zimmtsäure mit Wasser gewaschen und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Der in einer Ausbeute von 17 gr erhaltene *p*-Isopropyl-hydrozimmtalkohol siedet bei 149° (12 mm) als farbloses, gegen Brom gesättigtes Öl.

0,1128 gr Subst. gaben 0,3344 gr CO₂ und 0,1054 gr H₂O

C₁₂H₁₈O Ber. C 80,85 H 10,16 %

Gef. „ 80,89 „ 10,46 %

Bromid. 15 gr des Alkohols wurden mit 150 gr 30-proz. Bromwasserstoff-eisessig 15 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt, nach dem Verdünnen mit Wasser in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen. Das in annähernd quantitativer Ausbeute erhaltene Bromid siedet bei 142° (12 mm) als farbloses Öl.

0,2080 gr Subst. gaben 0,1630 gr AgBr

C₁₂H₁₇Br Ber. Br 33,18 Gef. 33,35 %

γ-(*p*-Cumyl)-buttersäure (VII)

17,5 gr des Bromids wurden in 300 cm³ Alkohol mit einer Lösung von 12 gr Kaliumcyanid in 50 cm³ Wasser 15 Stunden gekocht. Aus der hellgefärbten Lösung wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgezogen. Das stark stickstoffhaltige Öl, das Nitril der Säure VII enthaltend, wurde direkt durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, hierauf wurde der Alkohol möglichst verdampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die Säure siedet bei 186° (12 mm) als

farbloses, dickflüssiges Öl, das rasch zu bei 31—32° schmelzenden Blättchen erstarrt. Die Ausbeute beträgt 14 gr.

0,1397 gr Subst. gaben 0,3873 gr CO₂ und 0,1106 gr H₂O

C₁₃H₁₈O₂ Ber. C 75,68 H 8,78 %

Gef. „ 75,61 „ 8,85 %

Chlorid. 12 gr der Säure wurden in Petrolätherlösung mit 15 gr Thionylchlorid gekocht und dann direkt im Vakuum destilliert. Das Chlorid ist ein dünnflüssiges farbloses, bei 156° (12 mm) siedendes Öl.

3-Isopropyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin (VIII).

Zu 8 gr fein gepulverten Aluminiumchlorids, das mit Petroläther überschichtet war, wurde das oben gewonnene Säurechlorid zugegeben und darauf einige Stunden bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gekocht. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Eis und Salzsäure; die abgetrennte Petrolätherlösung wurde mit Natronlauge gewaschen und das neutrale Reaktionsprodukt destilliert. Es wurden dabei 6,5 gr eines bei 150—160° (15 mm) siedenden, schwach chlorhaltigen Öls erhalten, das zur Reinigung mit wenig alkoholischem Kali gekocht und nach der Aufarbeitung nochmals destilliert wurde. Das jetzt halogenfreie farblose Öl siedet bei 156° (12 mm). Ein kleiner Teil davon wurde zur Charakterisierung ins *Semicarbazon* verwandelt, das nach eintägigem Stehen des üblichen Ansatzes quantitativ gebildet war und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 195° schmolz.

0,0966 gr Subst. gaben 0,2423 gr CO₂ und 0,0696 gr H₂O

C₁₄H₁₉ON₃ Ber. C 68,53 H 7,79 %

Gef. „ 68,42 „ 8,06 %

3-Isopropyl-5-methyl-7,8-dihydronaphtalin (X).

15 gr Methyljodid wurden in die *Grignard*'sche Lösung verwandelt und dazu unter Eiskühlung 5,2 gr des Ketons VIII in absolutem Äther gelöst zugegeben. Nach mehrstündigem Kochen wurde mit Eis und Salzsäure durchgeschüttelt und das Reaktionsprodukt destilliert. Da es nahezu vollständig bei 135—138° (12 mm) übergeht, folgt, dass der primär gebildete Alkohol IX durch quantitative Wasserabspaltung in den Dihydro-naphtalinkohlenwasserstoff umgewandelt war. Zur Reinigung wurde dieser nochmals über Natrium destilliert, wobei 4 gr bei 137° (12 mm) als farbloses Öl übergehen.

0,0792 gr Subst. gaben 0,2612 gr CO₂ und 0,0702 gr H₂O

C₁₄H₁₈ Ber. C 90,28 H 9,72 %

Gef. „ 89,97 „ 9,91 %

3-Isopropyl-5-methyl-naphtalin (Eudalin) (I).

3,4 gr der Dihydroverbindung X wurden mit 0,6 gr Schwefel im Öl-bade einige Stunden auf 180—230° erhitzt und nach beendigter Schwefelwasserstoffentwicklung im Vakuum destilliert. Das hellgelb gefärbte 2,5 gr betragende Destillat wurde mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung der gleichen Menge Pikrinsäure versetzt, wobei nach dem Erkalten die ganze Masse zum Pikrat erstarrt. Dieses wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und durch Konzentrieren der Mutterlauge möglichst vollständig gewonnen. Das schon annähernd reine gelbgefärbte Pikrat schmilzt bei 91°. Durch Erwärmen mit Ammoniak wurde daraus das Eudalin abgeschieden, im Vakuum destilliert, und das übergehende Öl zur Reinigung nochmals über Natrium destilliert. Es siedet jetzt als farbloses, schwefelfreies Öl bei 140° (11 mm). Die Ausbeute beträgt 1,9 gr.

0,0691 gr Subst. gaben 0,2311 gr CO₂ und 0,0548 gr H₂O

C ₁₄ H ₁₆	Ber. C 91,26	H 8,76 %
	Gef. „ 91,24	„ 8,87 %

$d_4^{17} = 0,9737$	$n_D^{17} = 1,5849$
---------------------	---------------------

(die entsprechenden Werte für das aus Eudesmol gewonnene Eudalin waren:

$d_4^{17} = 0,9734$ und $n_D^{17} = 1,5847^1)$).

Das in der üblichen Weise hergestellte Pikrat bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe verfilzte Nadelchen, die bei 92° schmelzen und mit dem gleichschmelzenden Eudalinpikrat aus Eudesmol¹⁾ keine Depression geben.

Ebenso ist auch das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form feiner Nadelchen gewonnene Styphnat nach Smp. und Mischprobe von 119° mit dem Präparat, das früher¹⁾ aus dem Eudalin aus Eudesmol hergestellt war, identisch.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Helv. 5, 363 (1922).

Die Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel

(Vorläufige Mitteilung)

von

Hans Rupe und Karl Glenz.

(28. X. 22.)

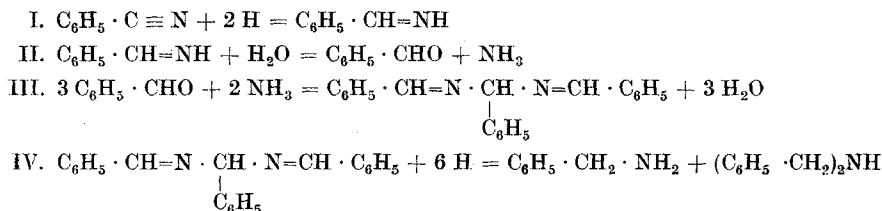
Zu unseren Untersuchungen über optisch aktive Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen, über welche wir demnächst hoffen berichten zu können, waren wir genötigt, auch optisch aktive primäre Amine darzustellen. So gelang uns z. B., durch Reduktion des optisch aktiven Amylcyanids mit Natrium und Alkohol sehr bequem das optisch aktive Hexylamin zu erhalten; als wir aber dasselbe Cyanid mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zu reduzieren versuchten, machten wir die Beobachtung, dass nun ausschliesslich das sekundäre Amin (Dihexylamin) entstand. Wir versuchten deshalb, noch einige andere Nitrile auf dieselbe Weise zu reduzieren (Nickel und Wasserstoff in Lösung ohne Temperaturerhöhung und ohne Überdruck), machten aber immer dieselbe Erfahrung: stets entstand vorwiegend das sekundäre Amin. Wir möchten darüber eine kurze vorläufige Mitteilung bringen, um uns die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern, da, wie es scheint, auch von anderer Seite darüber gearbeitet werden soll¹⁾. *Paal* und *Gerum*²⁾ fanden vor einiger Zeit bei der Reduktion des Benzonitrils mit Palladium als Überträger Ähnliches, neben primären Aminen erhielten sie auch sekundäre³⁾. Bei unseren Versuchen überwog die Menge des sekundären Amins die des daneben entstandenen primären so stark, dass dies Verfahren vielleicht in manchen Fällen für die Gewinn-

¹⁾ B. 55, 2357 (1922).

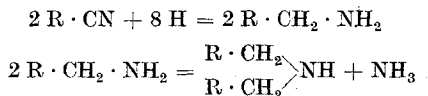
²⁾ B. 42, 1553 (1909).

³⁾ *Paal* und *Gerum* arbeiteten mit nur sehr kleinen Mengen und haben, wie es scheint, die Verhältnisse nur qualitativ, nicht quantitativ festgestellt. Nach einem Patente von *Skita* und *Paal* (Frdl. 10, 96) wird Acetonitril durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium zu Äthylamin reduziert, also zur primären Base.

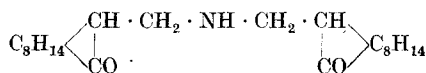
nung von sekundären Aminen praktisch sein dürfte. *Paal* und *Gerum* nehmen an, dass bei der Reduktion zunächst ein Aldehyd entstehe:



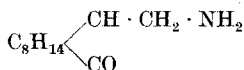
Dass diese Reaktion nach dem einfachen Schema:



verlaufen sollte, glauben wir ebenfalls nicht; allein, wenn die Ansicht von *Paal* und *Gerum* richtig wäre, so müsste bei der Reduktion immer gleich viel primäres und sekundäres Amin entstehen. Vielleicht gilt dies für rein aromatische Nitrile; bei unseren Versuchen war das jedenfalls nicht der Fall, denn die Menge des primärenamins war stets eine geringe. Wir erachten deshalb den Mechanismus der Reaktion noch nicht für aufgeklärt. Die Körper, die wir reduzierten, waren: Amylcyanid, Benzylcyanid, Phenyläthylcyanid. Bei diesen verlief die Reduktion im oben angegebenen Sinne. Anders ging die Reduktion des α -Cyan-camphers; hier entstand das entsprechende sekundäre Amin von der Formel:



das bereits bekannt ist¹⁾, nicht, oder höchstens in Spuren. Wir erhielten eine andere Base, die aber zweifellos nicht das noch unbekannte Camphomethylamin:



sein kann, da dieses ganz andere Eigenschaften haben müsste.

Wir versuchten ferner, noch ein Isonitril zu reduzieren und wählten dazu das leicht zugängliche o-Tolylisocyanid. Nach den interessanten Untersuchungen von *Paal* und *Skita*²⁾ lässt sich Cyanwasserstoff leicht

¹⁾ *Rupe* und *Kussmaul*, *Helv.* **3**, 515 (1920); *Rupe* und *Schmid*, *Helv.* **5**, 780 (1922).

²⁾ *R. Bauer* und *H. Wieland*, Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen, 1918.

zu Methylamin reduzieren in saurer Lösung und unter Druck mit kolloidalem Palladium. Gegenüber unserem Katalysator erwies sich das Isonitril als ein ziemlich starkes Gift, denn die Reaktion verlief ausserordentlich langsam und der Katalysator musste in der Zwischenzeit erneuert werden. Das in schlechter Ausbeute entstehende Reaktionsprodukt ist vielleicht das von *Noelting*¹⁾ dargestellte Monomethylo-toluidin, also wiederum eine sekundäre Base, denn es liefert wie dieses ein öliges Nitrosamin. Es sei daran erinnert, dass *Nef* das Phenylisonitril mit Natrium und Amylalkohol zum Monomethylanilin reduzierte²⁾.

Experimentelles.

1. Reduktion des Amylcyanids zu Dihexylamin; $(C_6H_{13})_2NH$.

10 gr Amylcyanid³⁾ aus gewöhnlichem Amylalkohol wurden in einer Mischung von 50 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser und 40 cm³ Essigsäure-äthylester gelöst⁴⁾, mit 20 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. In 24 Stunden wurden 4630 cm³ aufgenommen, berechnet 4947 cm³ für 2H₂ (wahrscheinlich wäre die Reduktion in kürzerer Zeit verlaufen, allein sie musste in diesem Fall öfters unterbrochen werden). Als ungefähr die Hälfte der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, ging die Reduktion so langsam voran, dass der Katalysator durch 10 Minuten langes Einleiten von Luft aktiviert werden musste, worauf er sich sofort erholte.

Nach beendigter Reduktion zeigte sich starker Geruch nach Ammoniak. Nun wurde mit Wasserdampf destilliert, erst ging der Alkohol

¹⁾ *Noelting* und *L. Monnet*, B. 11, 2278 (1878).

²⁾ A. 270, 277 (1892).

³⁾ Amylcyanid wurde auf folgende Art dargestellt:

90 gr Amyljodid (aus Amylalkohol, Jod und gelbem Phosphor) und 60 gr Kaliumcyanid, in 360 cm³ 60-proz. Alkohol gelöst, wurden 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Hierauf wurde in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt (wegen eventuell entstandenem Isonitril) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Sdp. 150–155° bei 760 mm.

⁴⁾ Die Reduktionen mit unserem Nickelkatalysator ohne Überdruck und bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen am besten in wässriger Lösung, oder in 50-proz. Alkohol (je mehr Wasser, desto besser). Da manche Körper, wie gerade die hier zur Untersuchung benützten Cyanide, in verdünntem Alkohol zu schwer löslich sind, so verwenden wir jetzt einen Zusatz von Essigsäure-äthylester, ein Verfahren, das sich bestens bewährt hat.

über, dann ein ziemlich schwer flüchtiges Öl, das sich klar in verdünnter Salzsäure auflöste. Nach dem Eindampfen der Lösung wurden 10,8 gr Chlorhydrat erhalten. Es wurde mit Sodalösung zersetzt, das ausgeschiedene Öl ausgeäthert und über geglühter Pottasche getrocknet. Die Destillation ergab 5 gr eines dünnflüssigen, basisch riechenden Öles, welches unter 12 mm Druck von 109—115° überging (primäres Hexylamin, welches unter 760 mm von 120—124° siedet, konnte nicht beobachtet werden). Das Chlorhydrat des sek. Hexylamins ist in Wasser verhältnismässig schwer löslich und lässt sich daraus leicht umkrystallisieren. Es bildet schöne weisse perlmutterglänzende Blättchen:

0,2212 gr Subst. gaben 0,1434 gr AgCl
 $C_{12}H_{28}NCl$ Ber. Cl 16,04 % Gef. 16,03 %

Über sekundäres Dihexylamin fanden wir nur eine alte Angabe von *J. Pelouze* und *A. Cahours*¹⁾. Sie gewannen es aus einem Hexan, das aus amerikanischem Petroleum herausdestilliert war. Für den Siedepunkt ihrer sekundären Base geben sie 190—195° an, aber es lässt sich jetzt natürlich nicht feststellen, was für ein Hexan sie in Händen hatten.

Das, wie es scheint, noch unbekannte Nitrosamin wurde durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit erhalten, mit Äther extrahiert und in ätherischer Lösung mit Soda gewaschen. Es ist ein aromatisch riechendes Öl, welches die *Liebermann'sche* Nitrosoreaktion deutlich gibt.

2. Reduktion des Benzylcyanides zu Di-phenyläthyl-amin; $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$.

Ansatz: 15 gr Benzylcyanid, 75 cm³ Alkohol, 75 cm³ Wasser, 17 cm³ Essigester mit 30 gr Katalysator. Von den berechneten 6000 cm³ Wasserstoff wurden in 11 Stunden 4530 cm³ aufgenommen, also ca. 80 % der Theorie. Starker Ammoniakgeruch. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht nur wenig flüchtige Substanz über. Im Kolben bleibt ein dickes Öl zurück, es wurde mit Äther ausgeschüttelt (samt dem Katalysator), der Äther abdestilliert (das Gewicht der freien Base betrug 7 gr) und dann mit Salzsäure behandelt. Das Chlorhydrat, aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet mattglänzende weisse Blättchen.

0,2286 gr Subst. gaben 0,1264 gr AgCl
 $C_{16}H_{20}NCl$ Ber. Cl 13,56 % Gef. 13,67 %

¹⁾ J. 1863, 528.

Das mit Wasserdampf erhaltene Destillat wurde mit Salzsäure sauer gemacht und zur Trockene eingedampft. Aus dem Gemisch von Salmiak und Chlorhydrat der Base wurde das letztere durch Auskochen mit Alkohol abgetrennt. Das trockene Salz wog 1,6 gr, das entspricht 1,3 gr freier Base.

Wir nehmen an, dass es das primäre Phenyläthylamin war. Die kleine Menge der Substanz erlaubte eine genauere Untersuchung noch nicht. Immerhin ergibt sich, dass auch hier die sekundäre Base weit- aus das Hauptprodukt der Reaktion vorstellt.

Nitrosamin des sek. Di-phenyläthyl-amins; $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N-NO$.

Zur Darstellung des Nitrosamins wurde die freie Base in Eisessig gelöst, mit etwas verdünnter Salzsäure vermischt und dann mit Natriumnitritlösung im Überschuss versetzt. Das Nitrosamin fällt sofort krystallinisch aus; es wird abgenutscht, getrocknet, in kaltem Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Das reine Nitrosamin krystallisiert in schönen weissen, spiegelnden Blättchen, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren den Smp. 53—54° zeigen.

0,1578 gr Subst. gaben 15,7 cm³ N₂ (15°, 736 mm)
C₁₆H₁₈N₂O Ber. N 11,05 % Gef. 11,20 %

3. Reduktion des Phenyl-äthyl-cyanids¹⁾ zu Di-phenylpropyl-amin; $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$.

Ansatz: 10 gr Cyanid, 75 cm³ Alkohol, 75 cm³ Wasser, 20 cm³ Essigester. Nach Zusatz von 20 gr Katalysator wurden nach sechs- stündigem Schütteln 2940 cm³ Wasserstoff aufgenommen, während sich für 2H₂ 3660 cm³ berechnen, demnach wurden wieder ca. 80 % Wasserstoff angelagert. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging nur sehr wenig flüchtige Base über. Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Extraktion mit Äther 5 gr freie Base erhalten. Ihr Chlor- hydrat bildet, aus heissem Wasser umkrystallisiert, schöne, weisse seidenglänzende Blättchen.

0,2202 gr Subst. gaben 0,1068 gr AgCl
C₁₈H₂₄NCl Ber. Cl 12,25 % Gef. 12,37 %

¹⁾ Phenyläthylecyanid erhielten wir folgendermassen: 30 gr Phenyläthylbromid und 30 gr Kaliumcyanid wurden in 200 cm³ 60-proz. Alkohol über Nacht gekocht. Auf- arbeitung wie beim Amylcyanid. Sdp. 13 mm, 128—130°.

Das Chlorhydrat der primären Base wurde wie oben angegeben gewonnen und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Sein Gewicht betrug 0,8 gr.

Nitrosamin des Di-phenylpropyl-amins.

Das Nitrosamin wurde wie das des Di-phenyläthyl-amins dargestellt. Es fiel zunächst ölig aus, erstarrte aber unter Eiskühlung krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es verfilzte weisse Nadeln vom Smp. 55—56°.

0,2144 gr Subst.¹⁾ gaben 18,60 cm³ N₂ (12°, 730 mm)

C₁₈H₂₂N₂O. Ber. N 9,95 % Gef. 9,84 %

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Quelques nouvelles séries de phosphotungstates

par

F. Kehrmann et R. Mellet.

(30. X. 22.)

Ayant depuis longtemps abandonné l'étude des acides complexes, j'ai demandé en 1915 à mon collègue, M. le professeur *Mellet*, de bien vouloir reprendre ces travaux, en collaboration avec moi, en particulier l'étude de quelques séries de phosphotungstates, dont j'avais entrevu la formation en 1892.

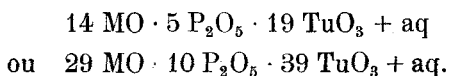
Les premiers résultats de nos nouvelles recherches furent communiqués à la Société suisse de chimie en mars 1916. Ces travaux furent ensuite interrompus pendant quelques années, par suite de la maladie de mon collègue, et ne purent être repris qu'en 1921. Il nous semble utile d'en donner dès maintenant un aperçu général, bien qu'aucune des différentes parties de cette étude ne soit encore terminée.

F. Kehrmann.

Lorsqu'on acidifie faiblement par l'acide acétique une solution très concentrée d'un mélange de tungstate et de phosphate de sodium, on obtient au bout de quelques jours une cristallisation abondante formée d'un mélange de deux sels complexes.

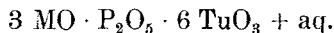
¹⁾ Die Analyse verdanke ich Herrn stud. chem. F. Becherer.

Le premier a été signalé par l'un de nous en 1892¹⁾. C'est une poudre microcristalline, très peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude, mais qui ne recristallise plus de ses solutions. Il est donc impossible de purifier le produit brut autrement que par un lavage prolongé avec de l'eau froide. Malgré l'impossibilité d'obtenir une substance rigoureusement pure, l'analyse de deux échantillons provenant de deux préparations différentes a donné des résultats très voisins, permettant d'assigner à cette série de complexes l'une des deux formules suivantes:



L'étude d'autres sels et éventuellement des produits de décomposition de ces phosphotungstates permettra probablement de fixer la formule exacte.

Le second sel obtenu dans la préparation précédente, très soluble dans l'eau froide et capable de former des solutions sursaturées qui ne cristallisent parfois qu'au bout de plusieurs mois, avait échappé à l'observation, lors du travail cité plus haut. Nous l'avons mentionné très brièvement dans une communication faite à la Société suisse de chimie²⁾. L'analyse des sels de sodium et de potassium de ce complexe nous a conduit à la formule



Ce sont donc les sels du plus simple des acides phosphotungstiques, inconnus jusqu'ici, tandis que les complexes correspondants arsénomolybdiques et phosphomolybdiques à 6 MoO_3 sont connus depuis longtemps.

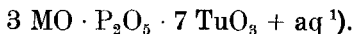
En 1872 *Scheibler*³⁾ avait signalé l'existence d'un phosphotungstate simple, auquel il avait attribué la formule $\text{Na}_5\text{H}_{11}\text{P}_2\text{Tu}_6\text{O}_{31} + 13 \text{ H}_2\text{O}$, soit plus explicitement $5 \text{ NaOH} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{ TuO}_3 + 13 \text{ H}_2\text{O}$. Dans le but de comparer le complexe de *Scheibler* avec le nôtre, qui présente aussi le rapport $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{ TuO}_3$, nous avons refait le travail de cet auteur et analysé le sel de sodium obtenu. Nous avons constaté que le complexe mentionné est complètement différent du nôtre et que la formule donnée par *Scheibler* est inexacte. Le complexe obtenu par cet auteur présente en réalité le rapport $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{ TuO}_3$ et est

¹⁾ Z. an. Ch. **1**, 439 (1892) (Salzreihe a).

²⁾ Arch. Gen. [4] **41**, 317 (1916).

³⁾ B. **5**, 801 (1872) et Bl. [2] **19**, 23 (1873).

identique avec celui qui avait été observé par l'un de nous et auquel l'analyse de son sel de sodium avait fait attribuer sous toutes réserves la formule



Nous avons ainsi établi l'existence de trois nouvelles séries bien définies de complexes phosphotungstiques, dont nous poursuivons actuellement l'étude et qui feront l'objet de publications prochaines.

Lausanne, Laboratoires de Chimie analytique et de
Chimie organique de l'Université.

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1922.

Mars.

44. *Arbenz (E.)*. Über den Phytin Gehalt in Nahrungsmitteln. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 45.
45. *Asher (Leon)*. Die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Biologie. Bern. — Naturwissenschaften **10**, 193.
46. *Baur (Emil)*. Über die Photolyse des Uranyloxalates. Zürich. Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **100**, 213.
47. *Baur (Emil)* und *Rebmann (A.)*. Über die Photolyse des Uranyloxalates und des Uranylacetates. Zürich. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **5**, 221.
48. *Bütterli (Emile)*. Recherches sur le mécanisme de la formation d'acide sulfurique dans le procédé des chambres. Thèse. Genève (Prof. Briner).
49. *Bonifazi (G.)*. Etude critique et nouvelle contribution à l'analyse des eaux-de-vie. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 69.
50. *Bornand (M.)*. Dosage des chlorures dans les substances alimentaires. Lausanne. Lab. cantonal du Service sanitaire. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 67.

¹⁾ *Kehrmann*, Z. an. Ch. **1**, 437 (1892) et Gesammelte Abhandlungen, Band I, 41, Leipzig 1922, *Georg Thieme*.

51. *Briner (E.), Niewiazski (S.) et Wiswald (J.)*. Contribution à l'étude de la peroxydation de l'oxyde d'azote et de la récupération des gaz nitreux. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — J. ch. ph. **19**, 290.
52. *Christin (Pierre)*. Désagrégation de la monazite et séparation des terres rares comme oxalates. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
53. *Decker (Herman)*. Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen. Allgemeine Fassung des Satzes von Mendelejeff über die numerischen Beziehungen der primären, tertiären und quartären C-Atome. Lausanne. — Helv. **5**, 201.
54. *Dhéré (Ch.) et Schneider (A.)*. Recherches sur l'hémocyanine. Fribourg. Lab. de physiol. de l'Univ. — J. de physiol. **21**, 1, 34.
55. *Dutoit (Paul) et Grobet (Ed.)*. Sur une nouvelle méthode de volumétrie physico-chimique appliquée à quelques problèmes de chimie minérale. Lausanne. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. ch. phys. **19**, 324.
56. *Dutoit (Paul) et Grobet (Ed.)*. Sur les entraînements par les précipités. Lausanne. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. ch. phys. **19**, 328.
57. *Fellenberg (Th. von)*. Ein Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Säuren des Weines. Bilanzierung von Weinen und Obstweinen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 1; Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel **43**, 217.
58. *Fellenberg (Th. von)*. Nachweis und Bestimmung von Vanillin in Branntweinen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 98.
59. *Fichter (Fr.)*. Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse. 3. Auflage (Stuttgart) Basel.
60. *Fichter (Fr.) und Montmollin (Hugues de)*. Elektrochemische Studien in der Pyrazolgruppe. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **5**, 256.
61. *Fichter (Fr.) und Rothenberger (Emil)*. Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **5**, 166.
62. *Fichter (Fr.) und Suter (Richard)*. Zur Frage der kathodischen Reduktion des elementaren Stickstoffs. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **5**, 246.
63. *Greinacher (H.)*. Über das Leuchten der Flammenionen im Luftfunken. Zürich. Univ. — Physikal. Zeitschr. **23**, 65.
64. *Grobet (Edouard)*. Sur les réactions de la soude caustique avec les sels d'aluminium. Lausanne. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. ch. phys. **19**, 331.
65. *Guye (C. E.) et Rüdý (R.)*. Nouveau mode de détermination des diamètres moléculaires par la rotation électromagnétique de la décharge dans les gaz. Genève. — C. R. **174**, 382.
66. *Halter (Hans)*. Über Glycerinbestimmung in Seifen und Unterlaugen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
67. *Henri (Victor)*. Spectre d'absorption de la vapeur de benzène et grandeurs fondamentales de la molécule de benzène. Zürich. — C. R. **174**, 809.
68. *Hinden (Fritz)*. Beitrag zur Herstellung von Torf-Flammkohlen aus dem Torf von Les Ponts-de-Martel. Basel-Binningen. — Schw. Ch. Z. **1922**, 157.
69. *Hux (J.)*. Analysen reingehaltener Zuger Kirschwasser, Jahrgang 1920. Zug. Kanton. Lab. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 96.
70. *Jung (A.) und Müller (H.)*. Über biologische Verschiedenheit stereoisomerer Körper. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **5**, 239.
71. *Karrer (P.) und Bürklin (Elisabeth)*. Zur Kenntnis der Amylosen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 181.

72. *Karrer (P.) und Smirnoff (Alex. P.)*. Die Konstitution der Diamylose und des der Cellulose zugrunde liegenden Anhydrozuckers (Cellosan). Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 187.
73. *Kaufmann (Adolf)*. Zur Synthese der Chininsäure. Genf. Univ.-Lab. — B. **55**, 614.
74. *Kehrmann (F.)*. Konstitution und Farbe. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 158.
75. *Kehrmann (F.)*, *Roy (Gustave)* et *Ramm (Marie)*. Sur les produits dits de sur-oxydation des leucodérivés des colorants de triphénylméthane. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **5**, 153.
76. *Kummer (Robert H.)* et *Minkoff (G.)*. Dosages du calcium sanguin. Genève. Clinique chirurg. de l'Univ. — C. R. Soc. biol. **85**, 863.
77. *Kummer (Robert H.)* et *Minkoff (G.)*. Teneur en calcium du liquide céphalorachidien. Genève. Clinique chirurg. de l'Univ. — C. R. Soc. biol. **85**, 864.
78. *Meyer (A.)*. Einfache Methode zur Untersuchung eisenhaltiger Zinnlegierungen. Dornach. Lab. der schweiz. Metall- und Kabelwerke. — Ch. Z. **46**, 209.
79. *Müller (Hans)*. Über Beziehungen zwischen Fetten und Kohlehydraten. Basel. Physiol.-chem. Anstalt. — Helv. **5**, 163.
80. *Müller (Wilhelm)*. Titrimetrische Methode zur Bestimmung der Milchphosphate und ihre Anwendung für die Beurteilung der Milch. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 52.
81. *Peters (E.)*. Serumeiweissuntersuchungen im Hochgebirge. Davos. — Zeitschr. physikal. Therapie **25**, 548.
82. *Piccard (Jean)*. La détermination qualitative de l'oxygène dans les composés organiques. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **5**, 245.
83. *Rosenmund (Karl W.)*, *Zetzsche (Fr.)* und *Enderlin (Fl.)*. Über die Darstellung von Aldehyden aus Säurechloriden. Synthese des Decandials. Bern. Inst. für org. Ch. — B. **55**, 609.
84. *Rosenthaler (L.)*. Durch Enzyme bewirkte asymmetrische Synthesen. Bern. — Fermentforschung **5**, 334.
85. *Rosenthaler (L.)*. σ -Emulsin (Oxynitrilase), δ -Emulsin (Oxynitrilase), Carboligase. Bern. — Bio. Z. **128**, 606.
86. *Rupe (H.)* und *Wittwer (R.)*. Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. Oxymethylen-desoxybenzoin und Phenylhydroxylamin. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **5**, 205.
87. *Rupe (H.)* und *Wittwer (R.)*. Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **5**, 217.
88. *Seehaus (Paul)*. Die Zukunft der elektrothermischen Eisengewinnung. Zürich. — Stahl u. Eisen **42**, 461.
89. *Smirnoff (Alexander P.)*. Zur Kenntnis des 1-Phenylpyridons-4. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — B. **55**, 612.
90. *Spillmann (Henri)*. Nouvelles recherches sur l'uréase. Thèse. Genève (Prof. Chodat).
91. *Tschirch*. Eine chemische Theorie des Riechprozesses. Bern. — Schw. Ch. Z. **1922**, 105, 117, 141.

92. *Vautier (E.)*. Détermination des œufs dans les pâtes alimentaires. Berne. Lab. du Service féd. de l'hygiène publique. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 63.
93. *Wiegner (G.)*, *Magasanik (J.)* und *Gessner (H.)*. Hysteresiserscheinungen und sog. mechanische Koagulation von Solen mit stäbchenförmigen Ultramikronen, insbesondere von Vanadinpentoxydsolen, verglichen mit Fibrinsolen. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Kolloid-Zeitschr. **30**, 145.
94. *Wurstemberger (F. v.)*. Selektive Korrosionen und Entzinkungserscheinungen an Messingteilen. Zürich. — Zeitschr. Metallkunde **14**, 23.
95. *Wyss (Fernand)*. Contribution à l'étude de la tyrosinase. Thèse. Genève (Prof. Chodat).
96. *Zörnig (H.)* und *Adler (Fr.)*. Über den Aschengehalt von Arzneidrogen. Basel. — Pharm. Zentralhalle **63**, 61.
97. *Zwicky (F.)*. Der zweite Virialkoeffizient von Edelgasen. Zürich. Techn. Hochschule. — Physikal. Zeitschr. **22**, 449.

Avril.

98. *Abelin (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteino-genen Amine. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **129**, 1.
99. *Brunner (G. E.)*. Die Alkaloidbestimmungsmethode der Pharmacopoea Helvetica IV für Eisenhutknollen und die Verbesserung derselben. Zürich. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule. — Schw. Ap.-Z. **60**, 169, 185, 197, 209.
100. *Debye (P.)*. Laue-Interferenzen und Atombau. Zürich. — Naturwissenschaften **10**, 384.
101. *Dobler (Friedrich)*. Reaktionskinetische Studien über die Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Aldehyde. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Z. ph. Ch. **101**, 1, und Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
102. *Ephraim (Fritz)*. Anorganische Chemie (Dresden) Bern.
103. *Gassmann (Th.)*. Meine Ergebnisse über die Entdeckung der gleichen Phosphor enthaltenden Substanz im Regen-, Schnee- und Eiswasser und im Menschen-, Tier- und Pflanzenorganismus. Bern.
104. *Hauser (Ernst)*. Über Phosphinimine und über Ketenimine. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
105. *Herzfeld (Eugen)*. Über eine colorimetrische Cystinbestimmungsmethode. Zürich. Med.-chem. Inst. der Univ.-Klinik. — Schw. med. Wochenschr. **1922**, 411.
106. *Hess (W. R.)*. Photographische Konzentrationsbestimmung einer Farbstoff-lösung. Zürich. Physiol. Inst. — H. **119**, 172.
107. *Jakubowicz (Heinrich)*. Über den Einfluss von Temperatur und Konstitution auf die Spaltungsgeschwindigkeit substituierter Malonsäuren. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Z. an. Ch. **121**, 113, und Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
108. *Miescher (G.)*. Die Chromatophoren in der Haut des Menschen. Ihr Wesen und die Herkunft ihres Pigmentes. Zürich. Dermatol. Klinik. — Arch. Dermat. **139**, 313.
109. *Niggli (Paul)*. Die Bedeutung des Laue-Diagramms für die Krystallographie. — Naturwissenschaften **10**, 391.
110. *Pictet (Amé)* et *Ross (J. H.)*. Sur la polymérisation de la lévoglucosane. Genève. — C. R. **174**, 1113.
111. *Rosenthaler (L.)*. Nachweis und Bestimmung der Oxalsäure, sowie ihre Anwendung zur Titerstellung in der Jodometrie und Argentometrie. Bern. — Fr. **61**, 219.

112. *Rosenthaler (L.)*. Arsensäurebestimmung. Bern. — Fr. **61**, 222.
113. *Schlenker (Ernst)*. Versuche zur Darstellung von Acenaphtenchinonderivaten. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
114. *Zschokke (H.)* und *Häuselmann (L.)*. Zur Bestimmung der freien Säure in Lösungen von schwefelsaurer Tonerde. Basel. — Ch. Z. **46**, 302.

Mat.

115. *Cherbuliez (E.)* et *Stavritsch (K. N.)*. Nouvelles synthèses de pyrimidines. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **5**, 267.
116. *Decker (Herman)*. Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen. Empirische und rationelle Reihen und deren graphische Darstellung als System. Lausanne. — Helv. **5**, 285.
117. *Ebert*. Naphtalin als Treibmittel. Bern. — Schw. Ch. Z. **1922**, 248.
118. *Fichter (Fr.)* und *Suter (Richard)*. Über Magnesiumcyanid. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **5**, 396.
119. *Gränacher (Ch.)*, *Reis (H.)* und *Pool (E.)*. Zur Kenntnis des Rhodanins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 382.
120. *Gränacher (Ch.)* und *Schauvelberger (P.)*. Über die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffdioxid. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 392.
121. *Karlen (Robert L.)*. Etude des alliages tantale-platine. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
122. *Meyer (Robert Ernest)*. Über Stilben-o-o'-dicarbonsäure. Diss. Basel (Dr. Ruggli).
123. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Zur Untersuchung von Bodenwiche und anderer terpeninöhlhaltiger Präparate, nebst einem Beitrag zur Prüfung des Terpeninöls auf Reinheit. Basel. — Schw. Ch. Z. **1922**, 203, 219, 231.
124. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (R.)*. Beitrag zur Kenntnis der Wacholderbeere und einiger aus derselben hergestellten Präparate. Basel. — Schw. Ap.-Z. **60**, 245, 257, 270.
125. *Reverdin (Frédéric)* et *Roethlisberger (H. P. André)*. Sur les dérivés nitrés de la p-phénétidine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **5**, 300.
126. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäure-Frage. Bern. — Schw. Ap.-Z. **60**, 234.
127. *Rothenberger (Emil)*. Die elektrochemische Oxydation des Dimethylanilins. Diss. Basel (Prof. Fichter).
128. *Ruzicka (L.)* und *Meyer (Jules)*. Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntnis der Abietinsäure. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **5**, 315.
129. *Ruzicka (L.)*, *Meyer (Jules)* und *Mingazzini (M.)*. Höhere Terpenverbindungen. Über die Naphtalinkohlenwasserstoffe Cadalin und Eudalin, zwei aromatische Grundkörper der Sesquiterpenreihe. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **5**, 345.
130. *Ruzicka (L.)* und *Seidel (C. F.)*. Höhere Terpenverbindungen. Synthese des Cadalins. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **5**, 369.
131. *Schenkel (Bernhard)*. Contribution à l'étude du pouvoir catalytique du rhodium. Thèse. Genève (Dr. Urfer).
132. *Scherrer (Paul)* und *Stolle (P.)*. Bestimmung der von Werner abgeleiteten Struktur anorganischer Verbindungen vermittelt Röntgenstrahlen. Zürich. Techn. Hochschule. — Z. an. Ch. **121**, 319.

133. *Vernet (Henry)*. Sur la galactosane et sur un nouveau disaccharide dérivé de la lévoglucosane. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
134. *Winterstein (E.)* und *Teleczky (J.)*. Über Bestandteile des Safrans. Über Pikrocrocine. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **5**, 376; *H.* **120**, 141.

Juin.

135. *Ambühl (G.)* und *Weiss (H.)*. Über die Bestimmung des Stärkemehles in Würsten und Fleischpasten. St. Gallen. Kant. Lab. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **13**, 170.
136. *Anken (I.)*. Recherche de l'eau dans les vins mouillés. Genève. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **13**, 183.
137. *Barbier (André)*. Nouvelles synthèses de la glycérine et de l' α -glucoheptite. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
138. *Ephraïm (Fritz)* und *Mosimann (Paul)*. Über die Löslichkeit von Ammoniakaten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *B.* **55**, 1608.
139. *Fischer (Roger)*. Equilibre colloïdal du sérum sanguin. Genève. Lab. d'anatomie. *Comptes rendus de la Soc. biologique* **87**, 124.
140. *Forrer (Max)*. Contribution à l'étude physico-chimique du procédé des chambres de plomb. Thèse. Genève (Prof. Guye).
141. *Grisard (Gustav)*. Elektrochemische Oxydation aromatischer Nitrile und Carbonsäuren. Diss. Basel (Prof. Fichter).
142. *Hess (W. R.)*. Die Rolle der Vitamine im Zellechemismus. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — *H.* **120**, 277.
143. *Iselin (Ernst)*. Semicyclische 1,3-Diketone des Camphers. Diss. Basel (Prof. Rupe).
144. *Jahn (Rudolf)*. Beiträge zur Charakterisierung in gasförmigen Medien erzeugter disperser Substanzen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
145. *Lifschitz (J.)*. Farbisomerie und Salzbildung bei Imidoviolsäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *B.* **55**, 1619.
146. *Lifschitz (J.)*. Bemerkungen über die Salzbildung aromatischer Nitrokörper. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *B.* **55**, 1631.
147. *Michel (Eduard)*. Über Regelmässigkeiten in der Grösse der Molekularvolumina. Über die Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle. Diss. Bern (Prof. Ephraïm).
148. *Moser (Franz)*. Über ammoniakreiche Metallverbindungen. Diss. Bern (Prof. Ephraïm).
149. *Müller (Franz)*. Über den thermischen Abbau einiger Ammoniakate. Diss. Bern (Prof. Ephraïm).
150. *Renz (Carl)*. Die seltenen Erden im periodischen System. Lugano. — *Z. an. Ch.* **122**, 135.
151. *Roethlisberger (P. H. André)*. Contribution à la connaissance des dérivés nitrés de la p-phénétidine. Thèse. Genève (Dr. Reverdin).
152. *Rouge (E.)*. Sur les flavones et leur rôle dans la cellule végétale. Genève. — *Bull. de la Soc. botanique de Genève* **13**, 18.
153. *Schellbach (H.)*. Arsenvergiftung und Verteilung des Arsens im menschlichen Körper. Bielefeld. — *Z. Unters. Nahrungsmittel* **43**, 351.
154. *Schleicher (Carl)*. Über Absorptionsspektren von Komplexsalzen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Werner).
155. *Schmid (Gustav)*. Beitrag zur Kenntnis des β_1 - β_2 -Naphthocumaranons. Diss. Bern (Prof. Tambor).

156. *Sieffert (L.)*. Beiträge zur Vitaminfrage. Bern. Lab. der Dr. A. Wander A.-G. — Schw. Ap.-Z. **60**, 301, 313, 329.
157. *Weiss (Hans)*. Die Bestimmung des Chlors in der Milch. St. Gallen. Kant. Lab. — Schweiz. Milch-Ztg. **1922**, nos. 45, 48, 52.

Juillet.

158. *Batuecas (T.)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atm. et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz. Ethylène. Genève. Lab. de ch. théor. et techn. de l'Univ. — Helv. **5**, 544.
159. *Berthoud (A.)*. Recherches sur les propriétés physiques du trioxyde de soufre. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — Helv. **5**, 513.
160. *Blaser (Rudolf)*. Zur Kenntnis des β -Naphthocumarans. Diss. Bern (Prof. Tambor).
161. *Briner (E.)*, *Niewiaski (S.)* et *Wiswald (J.)*. Recherches sur la récupération des gaz nitreux. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **5**, 432.
162. *Brunner (G. E.)*. Paniculatin, das Alkaloid von Aconitum paniculatum. Zürich. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule. — Schw. Ap.-Z. **60**, 357.
163. *Bumbacher (Robert D.)*. Sur la récupération de l'or libre contenu dans les minéraux quartzeux et sulfureux par l'amalgamation. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
164. *Cox (Edward H.)*. Sur la constitution de la glucosane. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
165. *Doerr (R.)* und *Berger (W.)*. Globulin und Albumin aus demselben Blutserum als immunisatorische Antagonisten. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — Bio. Z. **131**, 13.
166. *Duparc (L.)* et *Ramadier (L.)*. Sur l'entraînement de l'arsenic et de l'antimoine par l'alcool méthylique. Genève. Lab. de minéral. et de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **5**, 552.
167. *Fichter (Fr.)* und *Jenny (Ernst)*. Die Bildungswärme des Aluminiumnitrids. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **5**, 448.
168. *Fierz (Hans Eduard)* und *Sallmann (Richard)*. Versuche zur Darstellung des perinaphthindigo, und über das Verhalten der Azofarbstoffe aus Naphthylglycinen. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **5**, 560.
169. *Fierz (Hans Eduard)* und *Tobler (Richard)*. Über den 2,3,2',3'-Naphthindigo. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **5**, 557.
170. *Gränacher (Ch.)*. Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. Furfurylalanin. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 610.
171. *Guye (Ph. A.)* et *Batuecas (T.)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atm. et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz. Oxygène, hydrogène et anhydride carbonique. Genève. Lab. de ch. théor. et techn. de l'Univ. — Helv. **5**, 532.
172. *Hagenbach (A.)* und *Percy (R.)*. Das Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganats. Basel. Physikal. Anstalt im Bernoullianum. — Helv. **5**, 454.
173. *Karrer (P.)*. Über proteinogene Amino-Alkohole und Choline. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 469.
174. *Karrer (P.)* und *Horlacher (E.)*. Der Zerfall proteinogener Choline in Alkohole vom Styrontypus. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 571.
175. *Karrer (P.)* und *Peyer (J.)*. Über die methylierte Zuckersäure und methylierte Schleimsäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **5**, 577.

176. *Karrer (P.) und Rosenberg (J. O.)*. Über Sublimationsversuche mit Kohlenhydraten. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **5**, 575.
177. *Kohlschütter (V.) und Schödl (H.)*. Über die Struktur des elektrolytisch abgeschiedenen Nickels. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Helv.* **5**, 490.
178. *Kohlschütter (V.) und Schödl (H.)*. Über den Einfluss von Wechselstromüberlagerung auf das Abscheidungs- und Auflösungspotential des Nickels. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Helv.* **5**, 593.
179. *Lüscher (Gottlieb)*. Beitrag zur Konstitution der aliphatischen Diazokörper und Hydrazone. Neue organische Phosphorverbindungen. Prom.-Arbeit Techn. H. Zürich (Prof. Staudinger).
180. *Montmollin (Hugues de)*. Etudes électrochimiques dans la série du pyrazol. Thèse. Bâle et Neuchâtel (Prof. Fichter).
181. *Müller (Hans)*. Zur alkoholischen Vergärung des Formaldehyds. Basel. Physiol.-chem. Anstalt. — *Helv.* **5**, 627.
182. *Müller (Hans) und Müller (Leo)*. Über Vergärung des Glycerins bei Gegenwart von Schwefel. Basel. Physiol.-chem. Anstalt. — *Helv.* **5**, 629.
183. *Piccard (Jean) et Herrmann (E.)*. La couleur des solutions d'iode à basse température. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **5**, 625.
184. *Pictet (Amé) et Vernet (Henry)*. Sur la galactosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **5**, 444.
185. *Rilliet (Auguste)*. Sur l'aldéhyde 6-aminovératrique et ses dérivés. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **5**, 547.
186. *Rosenthaler (L.)*. Qualitative pharmazeutische Analyse (Stuttgart) Bern.
187. *Rupe (H.) und Schmid (H.)*. Ein Fall von totaler Anomalie der Rotations-Dispersion. Basel. Anstalt für org. Ch. — *Helv.* **5**, 437.
188. *Ruzicka (L.) und Meyer (Jules)*. Höhere Terpenverbindungen. Überführung der Abietinsäure ins Methylreten. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **5**, 581.
189. *Schödl (Hugo)*. Zur Kenntnis des Elektrolytnickels. Diss. Bern. (Prof. Kohlschütter).
190. *Stoll (A.)*. Über Mutterkorn. Basel. — *Schw. Ap.-Z.* **60**, 341, 358, 374.
191. *Suter (Richard)*. Über Magnesiumcyanid. Die kathodische Reduktion des elementaren Stickstoffs. Diss. Basel (Prof. Fichter).
192. *Torricelli (Alfred)*. Eine Synthese des 3'-Oxy- α -naphthoflavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
193. *Wysard (Ernst)*. Eine Synthese des 2,3-Naphtocumaranons. Diss. Bern (Prof. Tambor).

Août.

194. *Arbenz (E.)*. Zur Untersuchung der Teigwaren auf künstliche Färbung. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **13**, 201.
195. *Bodmer (Walter)*. Zur Kenntnis der Kolloidsynthese durch Entladungselektrolyse. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
196. *Gessner (Hermann)*. Der verbesserte Wiegner'sche Schlämmapparat. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **13**, 238.
197. *Hubacher (Max)*. Die Dibenzoyl-rechtsweinsäure und ihre Derivate. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).

198. *Mosimann (Paul)*. Über die Darstellung und Löslichkeit von Ammoniakaten. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
199. *Müller (Wilhelm)*. Beitrag zum Nachweis gehärteten Pflanzenfettes in Schweinefett. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 208.
200. *Munziger (Karl)*. Über Oxymethylendihydrocarvon und Benzylidihydrocarvon. Diss. Basel (Prof. Rupe).
201. *Oesterle (O. A.)*. Über den hesperidinähnlichen Bestandteil von *Capsella Bursa pastoris*. Bern. Lab. der Dr. A. Wander A.-G. — Schw. Ap.-Z. **60**, 441.
202. *Oswald (A.)*. Des rapports entre la constitution chimique et l'action physiologique des composés organiques. Zurich. — Revue méd. de la Suisse romande **42**, 481.
203. *Reis (Heinrich)*. Über Rhodaninderivate. Über die Einwirkung von wasserfreiem Thoriumchlorid auf 1,3-Diketone. Diss. Univ. Zürich (Dr. Gränacher).
204. *Roesti (Hans)*. Zur Kenntnis der Formen des Bleioxyds. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
205. *Rupe (H.)*. Eine neue Konstante für die Berechnung der Kurve der Rotationsdispersion. Basel. — A. **428**, 188.
206. *Rupe (H.)* und *Jäggi (A.)*. Ketoderivate des 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentans und der 1,2,2-Trimethylencyclopentan-3-carbonsäure. Basel. — A. **428**, 164.
207. *Schläpfer (P.)*. Über trockene Kokskühlung. Zürich. — Stahl und Eisen **42**, 1269.
208. *Schlegel (Hans)*. Beiträge zur Kenntnis der Naphtoxindogenide. Diss. Bern (Prof. Tambor).
209. *Schweizer (Karl)* und *Fischlin (Hermann)*. Kirschengärungsversuche mit Reinhefen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 217.
210. *Stettbacher (A.)*. Die Schiess- und Sprengstoffe (Leipzig) Schwamendingen.
211. *Tüscher (J. L.)*. Über Darstellung disperser Substanzen in gasförmigen Medien. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
212. *Wenger (P.)* et *Christin (P.)*. A propos de l'attaque et de l'analyse de la monazite. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Annales ch. anal. **4**, 231.

A. P.